



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REINALDO ALVES DA SILVA JUNIOR

**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR
LIQUEFAÇÃO TÉRMICA**

Recife

2022

REINALDO ALVES DA SILVA JUNIOR

**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR
LIQUEFAÇÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Danielski.

Coorientador: Prof. Dr. Diogo Ardaillon Simões.

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz CRB-4 / 2222

S586p Silva Junior, Reinaldo Alves da.
Produção de bio-óleo a partir de bagaço de cana-de-açúcar por liquefação
térmica / Reinaldo Alves da Silva Junior. 2022.
110 f: figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Danielski.
Coorientador: Prof. Dr. Diogo Ardaillon Simões.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2022.
Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Liquefação térmica. 3. Biomassa. 4. Bio-óleo. 5.
Bagaço. 6. Planejamento experimental. I. Danielski, Leandro (Orientador). II.
Simões, Diogo Ardaillon (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2022 - 388

REINALDO ALVES DA SILVA JUNIOR

**PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR
LIQUEFAÇÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 31 / 08 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Emmanuel Damilano Dutra (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, pela minha vida e por ter me concedido força e saúde para superar as dificuldades.

À minha família e, principalmente, à minha mãe, por ter me transmitido desde a infância a importância imensurável da dedicação aos estudos.

Ao meu orientador, Prof. Leandro Danielski, e meu co-orientador, Prof. Diogo Simões, pela paciência, suporte e incentivos na elaboração deste trabalho.

Aos membros do projeto BioValue, pelo apoio e pelos conhecimentos que nortearam este trabalho.

À FACEPE pelo apoio financeiro ao projeto BioValue.

À equipe do Laboratório de Combustíveis, por oferecer toda a estrutura e recursos tecnológicos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Jandyson Machado e à Prof. Fernanda Pimentel, por viabilizarem a execução das análises de caracterização dos produtos.

Aos companheiros de laboratório, pelo auxílio, parceria, companheirismo e amizade, que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho, muito obrigado.

RESUMO

A liquefação térmica é um processo de conversão termoquímica da biomassa realizado sob pressões e temperaturas elevadas e na presença de um solvente, que produz um bio-óleo com maior poder calorífico que a biomassa original. Este produto se apresenta como uma alternativa para substituição dos combustíveis fósseis; portanto, é necessário desenvolver metodologias que viabilizem a produção deste bio-óleo em larga escala, e como os parâmetros operacionais influenciam fortemente o rendimento e a composição do produto, é preciso otimizá-los. Foram realizadas reações de liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar variando a temperatura, o tempo de reação, a concentração de catalisador (carbonato de potássio) e o solvente, e planejamentos experimentais foram usados para determinar a combinação de fatores que levam ao melhor rendimento em bio-óleo. Nos testes com água como solvente, o fator com maior influência no rendimento foi a concentração do catalisador e, ao contrário do que era esperado, a quantidade de bio-óleo diminuiu com a presença do catalisador e a maior parte da matéria orgânica ficou dissolvida na fase aquosa. O tempo de reação e a temperatura tiveram efeitos menores sobre o rendimento. Com este solvente, a condição que levou ao maior rendimento de bio-óleo, 37,2%, foi a temperatura de 300°C, o tempo de reação de 0 minutos (medido a partir do momento em que se atinge a temperatura de reação) e a ausência de catalisador. Já nos experimentos com etanol como solvente, os dois parâmetros avaliados (temperatura e tempo de reação) apresentaram efeitos significativos sobre o rendimento de bio-óleo, e o melhor rendimento, de 63,8%, foi obtido a 300°C e 30 minutos. Análises de FTIR dos bio-óleos produzidos nas reações com água indicaram que este produto é rico em compostos oxigenados e que aqueles provenientes das reações catalisadas tinham uma maior quantidade de compostos aromáticos. As análises de CG-EM para os bio-óleos de reações hidrotérmicas confirmaram estas informações e mostraram que mais da metade dos compostos identificados foram álcoois, ésteres ou seus derivados. Os espectros de FTIR dos bio-óleos de reações com etanol indicaram que eles possuíam mais aromáticos e menos compostos com carbonila que aqueles produzidos com água, além de fragmentos de polissacarídeos. Por fim, o bagaço de cana-de-açúcar se mostrou como um bom substrato para a liquefação térmica e seu bio-óleo como um produto promissor para substituição do petróleo, como combustível ou como fonte de compostos orgânicos para a indústria.

Palavras-chave: liquefação térmica; biomassa; bio-óleo; bagaço; planejamento experimental.

ABSTRACT

Thermal liquefaction is a thermochemical biomass conversion process carried out under high pressures and temperatures and in the presence of a solvent, which produces a bio-oil with a higher calorific value than the original biomass. This product presents itself as an alternative to replace fossil fuels; therefore, it is necessary to develop methodologies that enable the production of this bio-oil on a large scale, and as the operational parameters strongly influence the yield and composition of the product, it is necessary to optimize them. Thermal liquefaction reactions of sugarcane bagasse were carried out varying the temperature, the reaction time, the catalyst concentration (potassium carbonate) and the solvent, and experimental designs were used to determine the combination of factors that lead to the best yield in bio-oil. In the tests with water as a solvent, the factor with the most significant influence on the yield was the catalyst concentration. Contrary to what was expected, the amount of bio-oil decreased with the presence of the catalyst and most of the organic matter was dissolved in the aqueous phase. Reaction time and temperature had minor effects on yield. With this solvent, the condition that led to the highest yield of bio-oil, 37.2%, was a temperature of 300°C, a reaction time of 0 minutes (measured from the moment the reaction temperature was reached) and the absence of catalyst. In the experiments with ethanol as solvent, the two parameters evaluated (temperature and reaction time) showed significant effects on the bio-oil yield, and the best yield, 63.8%, was obtained at 300°C and 30 minutes. FTIR analyzes of the bio-oils produced in the reactions with water indicated that this product is rich in oxygenated compounds and that those bio-oils from the catalyzed reactions had more aromatic compounds. GC-MS analyzes for bio-oils from hydrothermal reactions confirmed this information and showed that more than half of the compounds identified were alcohols, esters or their derivatives. The FTIR spectra of bio-oils from reactions with ethanol indicated that they had more aromatics and fewer carbonyl compounds than those ones produced with water, in addition to polysaccharide fragments. Finally, sugarcane bagasse proved to be a good substrate for thermal liquefaction and its bio-oil as a promising product to replace petroleum, as a fuel or as a source of organic compounds for the industry.

Keywords: thermal liquefaction; biomass; bio-oil; bagasse; experimental design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema que mostra a estrutura da parede celular de vegetais, com destaque para a disposição da celulose, da hemicelulose e da lignina.....	17
Figura 2 –	Estrutura dos principais monômeros que compõem a lignina.....	21
Figura 3 –	Planta de liquefação de bagaço de cana-de-açúcar integrada a uma usina de etanol. O bloco 1G representa os processos convencionais de uma usina de cana-de-açúcar, enquanto que o bloco 2G representa os processos alternativos referentes ao conceito de biorrefinaria.....	23
Figura 4 –	Gráfico que mostra o comportamento do produto iônico da água sob altas temperaturas e altas pressões.....	25
Figura 5 –	Fluxograma da planta piloto de liquefação hidrotérmica instalada no Pacific Northwest National Laboratory (PNNL).....	31
Figura 6 –	Mecanismo de reação proposto para a liquefação hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar catalisada por óxidos de ferro e cobalto.....	34
Figura 7 –	Bagaço de cana-de-açúcar bruto recebido do Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), antes do processo de moagem.....	54
Figura 8 –	Reator Parr 4576 usado no processo de liquefação térmica.....	55
Figura 9 –	Cabeça do reator Parr 4576, com destaque para seus elementos internos e externos.....	56
Figura 10 –	Fluxograma mostrando as etapas de separação dos quatro produtos da liquefação hidrotérmica.....	57
Figura 11 –	Fluxograma mostrando as etapas de separação dos produtos da liquefação térmica usando etanol como solvente.....	60
Figura 12 –	Código utilizado para nomear os experimentos neste trabalho....	63
Figura 13 –	Representação gráfica dos resultados da liquefação hidrotérmica para cada experimento, mostrando a conversão do processo e os rendimentos de cada produto.....	64

Figura 14 –	Aspecto da fase aquosa da liquefação hidrotérmica realizada (a) sem uso de K_2CO_3 e (b) com uso de K_2CO_3 , sob as mesmas condições.....	65
Figura 15 –	Gráficos de curvas de nível mostrando os efeitos da concentração de catalisador (a) com a temperatura de reação quando $t=0$ min e (b) com o tempo de reação quando $T=300^\circ C$, nos experimentos de liquefação hidrotérmica.....	73
Figura 16 –	Representação gráfica dos resultados da liquefação térmica com etanol para cada experimento, mostrando a conversão do processo e os rendimentos de cada produto.....	74
Figura 17 –	Aspecto do resíduo sólido gerado por um experimento (a) com água como solvente e (b) com etanol como solvente, obtidos sob as mesmas condições ($300^\circ C$ e 0 min).....	77
Figura 18 –	Comparação dos resultados de experimentos de liquefação hidrotérmica com os de liquefação térmica com etanol, realizados sob as mesmas condições experimentais.....	79
Figura 19 –	Espectros ATR-FTIR das amostras de bio-óleo obtidas nos experimentos de liquefação hidrotérmica. Os espectros das replicatas foram sobrepostos no mesmo gráfico.....	83
Figura 20 –	Análise de componentes principais dos espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos nos experimentos de liquefação hidrotérmica, com gráficos dos (a) <i>scores</i> e (b) <i>loadings</i>	85
Figura 21 –	Espectros ATR-FTIR das amostras de bio-óleo obtidas nos experimentos de liquefação térmica com etanol. Os espectros das replicatas foram sobrepostos no mesmo gráfico.....	86
Figura 22 –	Compostos químicos mais abundantes identificados nas amostras de bio-óleo analisadas por cromatografia gasosa com espectrometria de massa.....	88
Figura 23 –	Composição dos bio-óleos analisados por CG-EM, evidenciando a proporção entre as áreas encontradas nos cromatogramas para cada classe de compostos químicos.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição de diversos tipos de biomassas lignocelulósicas disponíveis na literatura, em percentual de base seca.....	18
Tabela 2 –	Composições de diversos bagaços de cana-de-açúcar disponíveis na literatura, em percentual de base seca.....	19
Tabela 3 –	Condições de processo e rendimento em bio-óleo reportados para diversas plantas piloto de liquefação hidrotérmica.....	29
Tabela 4 –	Rendimento mássico dos produtos da liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas disponíveis na literatura, nas condições de maior rendimento de bio-óleo reportadas por cada autor.....	36
Tabela 5 –	Poder calorífico superior e composição elementar de bio-óleos produzidos por liquefação térmica a partir de diferentes biomassas e condições de processo.....	39
Tabela 6 –	Valores médios de alguns parâmetros de fases aquosas de liquefação térmica produzidas a partir de diferentes biomassas e condições de processo.....	44
Tabela 7 –	Propriedades da água sob diversas condições de temperatura e pressão.....	46
Tabela 8 –	Composição do bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho, conforme laudo de ensaios fornecido pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR).....	55
Tabela 9 –	Níveis adotados para o planejamento experimental na liquefação hidrotérmica.....	59
Tabela 10 –	Níveis adotados para o planejamento experimental na liquefação térmica com etanol.....	61
Tabela 11 –	Dados usados como entrada para o planejamento experimental na liquefação hidrotérmica.....	67
Tabela 12 –	Resultados para cada fator do planejamento experimental correspondente à liquefação hidrotérmica. Os efeitos significativos estão destacados em vermelho.....	68

Tabela 13 –	Análise de variância do modelo de regressão para a liquefação hidrotérmica.....	71
Tabela 14 –	Dados usados como entrada para o planejamento experimental na liquefação térmica com etanol.....	80
Tabela 15 –	Resultados para cada fator do planejamento experimental correspondente à liquefação térmica com etanol. Os efeitos significativos estão destacados em vermelho.....	81
Tabela 16 –	Associação das bandas características presentes nos espectros de infravermelho com seus respectivos tipos de vibração e classes de compostos.....	82
Tabela A.1 –	Conversão e rendimentos dos produtos da liquefação hidrotérmica para cada experimento, reportados em valores médios e desvios padrão.....	103
Tabela A.2 –	Conversão e rendimento dos produtos da liquefação térmica com etanol para cada experimento, reportados em valores médios e desvios padrão.....	103
Tabela B.1 –	Compostos identificados nas amostras de bio-óleo produzidas por liquefação hidrotérmica, em experimentos realizados a 300°C, tempo de reação de 0 minutos e sem adição de K ₂ CO ₃	104
Tabela B.2 –	Compostos identificados nas amostras de bio-óleo produzidas por liquefação hidrotérmica, em experimentos realizados a 300°C, tempo de reação de 0 minutos e concentração de K ₂ CO ₃ de 0,5 mol L ⁻¹	107

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	BIOMASSA.....	16
2.1.1	Biomassa lignocelulósica.....	17
2.1.1.1	Celulose.....	20
2.1.1.2	Hemicelulose.....	20
2.1.1.3	Lignina.....	21
2.2	BIORREFINARIA E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS.....	22
2.3	LIQUEFAÇÃO TÉRMICA.....	24
2.3.1	Histórico.....	27
2.3.2	Reatores para liquefação térmica.....	30
2.4	MECANISMOS DE REAÇÃO NA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA.....	31
2.5	PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA.....	35
2.5.1	Bio-óleo.....	38
2.5.1.1	Caracterização do bio-óleo.....	40
2.5.2	Fase gasosa.....	42
2.5.1	Fase aquosa.....	43
2.5.2	Resíduo sólido.....	44
2.6	INFLUÊNCIA DO SOLVENTE UTILIZADO SOBRE O PRODUTO....	45
2.7	CATALISADORES PARA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA.....	49
2.8	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1	LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	56
3.2	LIQUEFAÇÃO TÉRMICA COM ETANOL COMO SOLVENTE.....	59
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO.....	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1	RESULTADOS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	63
4.2	RESULTADOS DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA COM ETANOL.....	74
4.3	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO.....	82
5	CONCLUSÕES.....	92
	REFERÊNCIAS.....	95

APÊNDICE A – RENDIMENTOS E CONVERSÕES DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA.....	103
APÊNDICE B – COMPOSTOS IDENTIFICADOS NA ANÁLISE DE CG-EM.....	104

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis são essenciais para as sociedades modernas, sendo aplicados em diversas atividades, como no transporte, na geração de energia elétrica, no funcionamento de máquinas industriais e agrícolas, entre outras. Desde o século XIX, o consumo de energia, especialmente de combustíveis fósseis, vem aumentando significativamente, e o rápido desenvolvimento econômico de muitos países emergentes e em desenvolvimento fez essa demanda crescer ainda mais nas últimas décadas (SOLARIN et al., 2018).

Porém, este uso extensivo de combustíveis fósseis vem trazendo alguns problemas. Por serem recursos não renováveis, as fontes de carvão, petróleo e gás natural são finitas e tendem a se tornar cada vez mais escassas (KOSINKOVA et al., 2015, ONG et al., 2019). Outra questão importante é que a combustão destes hidrocarbonetos libera gases do efeito estufa que contribuem para o avanço das mudanças climáticas. De acordo com Goli et al. (2016), cerca de 87% de todo o dióxido de carbono emitido pelas atividades humanas são provenientes destes combustíveis de origem fóssil.

Por isso, é necessário desenvolver fontes alternativas de energia que substituam pelo menos parte destes combustíveis de forma eficiente e que sejam economicamente viáveis. Neste cenário, a biomassa se destaca sobre outras fontes renováveis, devido à sua abundância e ao fato de ser uma fonte de baixa emissão em carbono, ou seja, seu consumo contribui de forma menos significativa para o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera (DEMIRKAYA; DAL; YÜKSEL, 2019).

Em geral, o termo biomassa se refere a toda matéria produzida biologicamente. É a quarta fonte de energia mais utilizada na matriz energética mundial, depois do petróleo, do carvão mineral e do gás natural (IEA, 2022), e seu uso é promissor na produção de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, além de reduzir a dependência do petróleo (JINDAL; JHA, 2016a). Porém, há um impasse na produção de culturas energéticas, como oleaginosas para biodiesel ou cana-de-açúcar para bioetanol, que é a concorrência com a produção e oferta de alimentos (YANG; HE; YANG, 2019). Por este motivo, é preferível que sejam usadas matérias primas não alimentícias como fonte de energia com o objetivo de minimizar este efeito e neste contexto, o uso de resíduos agrícolas, como o bagaço da cana-de-açúcar, diminui a competição por terras produtivas, que podem ser utilizadas para gerar mais alimentos (KOSINKOVA et al., 2016).

O bagaço de cana é um resíduo sólido fibroso lignocelulósico gerado após a moagem para extração do caldo da cana. É um material de altíssima disponibilidade, já que cerca de 41%

de toda a cana-de-açúcar produzida no mundo vem do Brasil, o que corresponde a 768 milhões de toneladas de cana por ano (RAJAMANI et al., 2021). Em geral, este material é utilizado para geração de vapor e de energia elétrica através da combustão direta, fazendo com que os requisitos energéticos da planta sejam supridos, além de produzir um excedente que pode ser comercializado (KLEIN et al., 2018). Porém, para substituir o petróleo, principalmente no ramo dos transportes, é preciso converter estes resíduos agrícolas em biocombustíveis líquidos compatíveis com a infraestrutura já existente. Isto pode ser feito através de processos termoquímicos como a liquefação térmica.

O processo de liquefação térmica consiste na conversão termoquímica da biomassa na presença de um solvente para produzir um líquido orgânico – o bio-óleo – com maior poder calorífico e menor teor de oxigênio que a biomassa original, capaz de ser tratado por hidrogenação para produção de hidrocarbonetos líquidos (KRUSE; DAHMEN, 2018). Porém, como a composição e as propriedades deste bio-óleo são altamente dependentes dos parâmetros de processo, é preciso avaliar cada uma destas variáveis com o objetivo de reduzir a quantidade de subprodutos e garantir o melhor rendimento de bio-óleo com a melhor qualidade possível (JINDAL; JHA, 2016a; XUE *et al.*, 2016). A conversão de bagaço de cana-de-açúcar por liquefação térmica usando água e etanol como solvente já foi estudada por alguns autores, como Chumpoo e Prasassarakich (2010), Kosinkova *et al.* (2015) e Baloch *et al.* (2018), mas na comparação entre os dois solventes, estes autores não consideraram a adição de um catalisador alcalino homogêneo. Portanto, este trabalho vem complementar os anteriores neste sentido.

Esta dissertação faz parte dos trabalhos desenvolvidos no âmbito do projeto BioValue, que tem como principal finalidade a valorização da cadeia produtiva descentralizada de biomassa visando à produção de biocombustíveis avançados, através do desenvolvimento e avaliação de rotas termoquímicas integradas à produção de biomassa e a rotas bioquímicas. Este projeto conta com a participação de onze instituições de pesquisa e quatro empresas no Brasil, e como o país possui muitas usinas de produção de açúcar e/ou etanol, integrar uma planta de produção de bio-óleo por liquefação térmica a uma delas pode ser uma excelente alternativa para viabilizar a produção de biocombustíveis em larga escala, a partir do conceito de biorrefinaria.

O objetivo geral deste trabalho é produzir bio-óleos por liquefação térmica a partir de bagaço de cana-de-açúcar utilizando dois solventes (água e etanol). Os objetivos específicos, por sua vez, são:

- Definir através de um planejamento fatorial os parâmetros operacionais que maximizam o rendimento de bio-óleo, como temperatura, tempo de reação e concentração de catalisador, usando água e etanol como solvente;
- Comparar os rendimentos dos bio-óleos obtidos usando água e etanol como solvente, nas mesmas condições de temperatura e tempo de reação;
- Determinar as principais classes de compostos químicos que aparecem no bio-óleo de liquefação hidrotérmica (uso de água como solvente).

Para facilitar a compreensão do estudo, este trabalho foi dividido em quatro seções. Na seção 2 foram apresentados os aspectos teóricos relacionados com a biomassa, como o processo de liquefação térmica e seus produtos, além dos catalisadores e dos solventes usados. A seção 3 apresenta a metodologia utilizada para obtenção dos bio-óleos e sua posterior caracterização, enquanto as seções 4 e 5 estão relacionadas com os resultados e discussões e com as conclusões do trabalho, respectivamente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção são apresentadas as definições, características e composição das biomassas, especialmente as lignocelulósicas. Em seguida, o conceito de biorrefinaria e os fundamentos da liquefação térmica são apresentados e discutidos, bem como os reatores mais usados, o histórico do processo e o mecanismo de reação. Por fim, foram incluídas nesta seção as definições dos produtos da liquefação térmica e algumas metodologias de caracterização do bio-óleo, além de uma discussão sobre a influência de solventes e catalisadores no processo de liquefação térmica e os fundamentos do planejamento experimental.

2.1 BIOMASSA

A biomassa, matéria proveniente de organismos vivos, é uma das fontes de energia renovável mais abundantes encontradas na natureza (AKHTAR; AMIN, 2011). Pode apresentar composição química altamente variável, devido às diferenças genéticas e funcionais de cada tipo e aos diferentes ambientes e espécies que a geraram. Apesar destas variações, toda biomassa é composta por carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, em diferentes proporções (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018)

Ainda de acordo com Gollakota, Kishore e Gu (2018), o carbono é o principal componente da biomassa, proveniente do dióxido de carbono absorvido durante a fotossíntese. Sua combustão produz gases como CO e CO₂ e devido ao elevado percentual na composição da matéria orgânica, o carbono possui uma maior contribuição para o poder calorífico. O hidrogênio, importante constituinte na estrutura de hidrocarbonetos, também contribui significativamente para o poder calorífico da biomassa e sua combustão produz principalmente água. Já o oxigênio, que também constitui a biomassa devido ao processo fotossintético, é um elemento indesejado nos produtos finais, pois o excesso de oxigênio pode limitar o poder calorífico e consequentemente o seu uso. Por sua vez, nitrogênio e enxofre são provenientes principalmente da nutrição do organismo e dos aminoácidos e aparecem em menor quantidade na composição da biomassa. Além destes elementos, Vassilev et al. (2012) mostram que há também uma fração de matéria inorgânica, composta principalmente de cálcio, potássio, silício, magnésio, alumínio, ferro e fósforo.

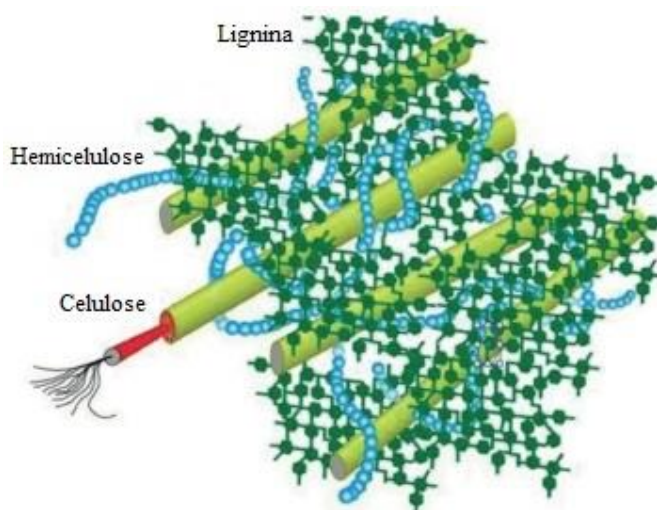
Existem diversas formas de classificar as biomassas usadas como matéria prima para a liquefação térmica. Yang, He e Yang (2019) classificam sete categorias de acordo com a sua origem: resíduos agrícolas, resíduos florestais, resíduos de processamentos de alimentos, resíduos de gado, microalgas, lodo e esgoto e resíduos de plástico. Já Gollakota, Kishore e Gu (2018) adotam uma classificação mais simples de acordo com o teor de umidade: úmida e seca.

Taghipour et al. (2019) e Kumar et al. (2020), por sua vez, classificaram as biomassas de acordo com o uso de terra cultivável que as originou: as biomassas de primeira geração são aquelas cultivadas em terras que podem competir com a produção de alimentos; as de segunda geração usam resíduos de outras culturas, que apesar de utilizarem a terra, não competem com a produção alimentícia; e as de terceira geração são as microalgas, que não precisam de terras cultiváveis. A seguir, serão apresentadas as principais características das biomassas lignocelulósicas, objeto de estudo deste trabalho.

2.1.1 Biomassa lignocelulósica

Este grupo compreende as biomassas não comestíveis mais abundantes, representadas principalmente pelos resíduos agrícolas e florestais (WANG et al., 2017). As paredes celulares das plantas são formadas por polímeros orgânicos complexos originados através da fotossíntese, nos quais se destacam a celulose, a hemicelulose e a lignina, além de uma pequena porcentagem de compostos extraíveis e cinzas e suas proporções variam de acordo com o tipo de planta e o ambiente onde se desenvolvem, além de outros fatores (CAO et al., 2017; CHEN et al., 2019; TAGHIPOUR et al., 2019). A Figura 1 ilustra a disposição destes polímeros na parede celular vegetal.

Figura 1 – Esquema que mostra a estrutura da parede celular de vegetais, com destaque para a disposição da celulose, da hemicelulose e da lignina



Fonte: Adaptado de Wang et al. (2017)

Na Figura 1 observa-se que a celulose forma microfibras que atuam como o esqueleto da parede celular. Estas fibras são envoltas por hemicelulose e todo o conjunto encontra-se

inserido numa matriz de lignina. A celulose se liga às outras estruturas por ligações de hidrogênio, enquanto a hemicelulose e a lignina também podem ser conectadas por ligações covalentes (CAO et al., 2017; WANG et al., 2017).

Entre as biomassas lignocelulósicas, as madeiras apresentam maior poder calorífico e menor teor de cinzas, o que a princípio produziria um óleo de melhor qualidade, mas por outro lado, existem questões que também devem ser consideradas, como disponibilidade, tempo de cultivo, custo de transporte e questões ambientais (TAGHIPOUR et al., 2019). Por outro lado, resíduos agrícolas são mais fáceis de serem decompostos devido ao seu baixo teor de lignina, assim, exigem menos energia durante os processos de pré-tratamento ou conversão (VU et al., 2020). A Tabela 1 mostra a composição percentual dos três principais componentes da biomassa lignocelulósica em diversos tipos de madeiras e resíduos agrícolas.

Tabela 1 – Composição de diversos tipos de biomassas lignocelulósicas disponíveis na literatura, em percentual de base seca

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Outros (%)
Madeiras				
Álamo branco ¹	49,0	25,6	23,1	2,3
Bétula europeia ¹	48,5	25,1	19,4	7,0
Cedro japonês ²	38,6	23,1	33,8	4,5
Salgueiro ²	41,7	16,7	29,3	12,3
<i>Pinus</i> Monterey ¹	41,7	20,5	25,9	11,9
Eucalipto ⁴	44,6	21,4	30,1	3,9
Cerejeira ²	46,0	29,0	18,0	7,0
Aspen ⁴	43,8	18,0	20,8	17,4
Resíduos Agrícolas				
Palha de milho ¹	37,1	24,2	18,2	20,5
Folhas de milho ²	26,9	13,3	15,2	44,6
Sabugo de milho ²	34,6	15,2	18,2	32,0
Palha de arroz ²	34,5	18,4	20,2	26,9
Casca de arroz ⁴	33,4	21,0	18,2	27,4
Bagaço de cana ¹	39,0	24,9	23,1	13,0
Palha de cana ³	33,3	39,8	21,6	5,3
Palha de trigo ¹	44,5	24,3	21,3	9,9

Fonte: ¹Toor, Rosendahl e Rudolf (2011); ²Wang et al. (2017); ³Rueda-Ordóñez e Tannous (2015); ⁴Ruiz et al. (2013)

Os dados desta tabela mostram que a celulose é o polissacarídeo mais abundante nas biomassas apresentadas e que o teor de lignina, em geral, é maior nas madeiras quando comparados com os resíduos agrícolas, por exemplo. De fato, a rigidez característica das madeiras é consequência da grande quantidade de lignina (WANG et al., 2017). Porém, mesmo biomassas provenientes da mesma espécie vegetal podem apresentar diferenças significativas em sua composição, como no caso dos bagaços de cana-de-açúcar de diferentes origens mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composições de diversos bagaços de cana-de-açúcar disponíveis na literatura, em percentual de base seca

Referência	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Outros (%)
Chumpoo e Prasassarakich (2010)	51,3	26,4	22,3	0,0
Toor, Rosendahl e Rudolf (2011)	39,0	24,9	23,1	13,0
Santos et al. (2012)	42,0	31,0	23,5	3,5
Ruiz et al. (2013)*	41,5	22,7	23,3	12,5
Kosinkova et al. (2015)	41,3	23,7	25,6	9,4
Long et al. (2016)	46,5	33,4	19,0	1,1
Cao et al. (2017)	56,0	4,6	36,4	3,0
Kumar et al. (2020)*	37,6	18,8	25,4	18,2

Fonte: O Autor (2020). *Valores médios

Essas diferenças podem ocorrer devido às condições ambientais específicas de cada região ou época de cultivo da planta, como o clima, a estação do ano, o tipo de solo e a quantidade de nutrientes, ou ainda devido aos diferentes métodos analíticos usados para quantificar estes constituintes em cada trabalho. Como os mecanismos de degradação de cada um destes polímeros é diferente, a composição da biomassa é um importante parâmetro a ser avaliado antes de submetê-la a um processo de conversão termoquímica, pois podem provocar diferenças significativas no rendimento e composição dos produtos (CAO et al., 2017).

O processamento desta matéria prima lignocelulósica por liquefação térmica necessita de condições mais severas devido à alta rigidez das fibras que a compõem, e apesar de fornecer

hidrogênio e carbono em quantidades consideráveis, os materiais lignocelulósicos apresentam um alto teor de oxigênio, o que pode impactar negativamente no poder calorífico dos produtos (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). A estrutura e degradação destas três frações principais que compõem a biomassa lignocelulósica são detalhadas a seguir.

2.1.1.1 Celulose

É um polissacarídeo de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, com $n \approx 10000$, logo, tem cadeia longa e elevado peso molecular. É apolar a temperatura ambiente, mas em temperaturas mais altas tende a ser solúvel em água (CAO et al., 2017; GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). A molécula da celulose é formada por monômeros de glicose unidos por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$, que combinado com as fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares conferem estrutura linear, alta cristalinidade e resistência à degradação por ácidos e enzimas (AKHTAR; AMIN, 2011; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). Em geral, é o carboidrato mais abundante na biomassa lignocelulósica e as madeiras tendem a apresentar um percentual maior deste polissacarídeo em relação aos resíduos agrícolas.

Nos processos de conversão termoquímica, a celulose é degradada primeiramente em oligossacarídeos e monossacarídeos, sendo estes últimos convertidos em derivados de furano a altas temperaturas. Podem ser formados ainda aldeídos e ácidos carboxílicos de cadeia curta. Um inconveniente deste processo é que os primeiros produtos formados podem sofrer reações e se depositarem na superfície da celulose, inibindo o ataque da água e contribuindo para formação de *biochar*, um produto semelhante ao carvão (CAO et al., 2017).

2.1.1.2 Hemicelulose

É um heteropolímero amorfo de estrutura ramificada composto por pentoses e hexoses e normalmente corresponde de 20 a 40% da biomassa vegetal. Sua estrutura é mais facilmente hidrolisada quando comparada com a celulose, devido à menor cristalinidade, presença de mais grupos laterais e ligações de hidrogênio intermoleculares mais fracas (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

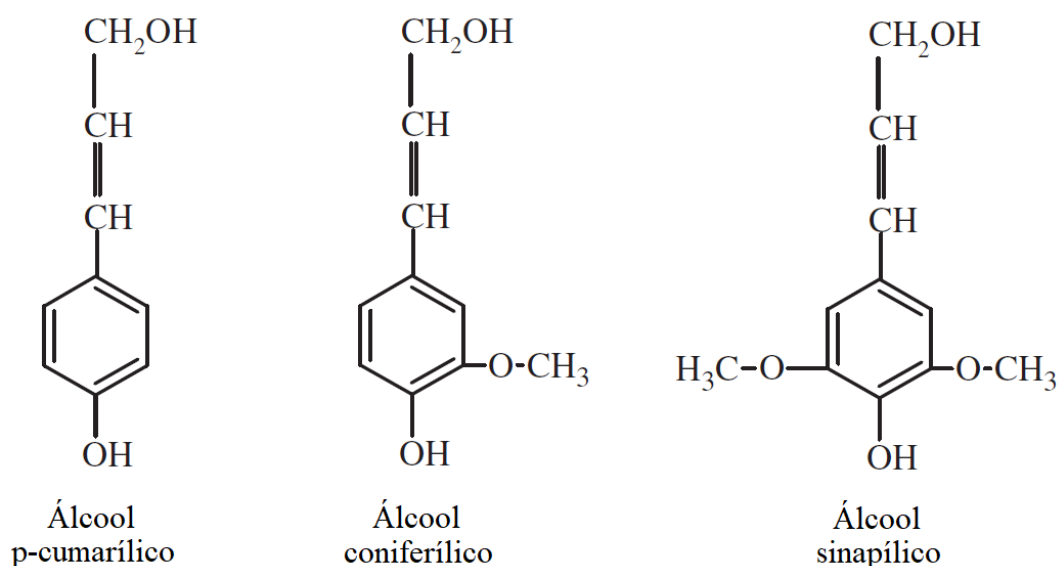
Os principais monômeros que compõem este polissacarídeo são xilose, arabinose, glicose, manose e galactose e suas proporções variam de acordo com o tipo de planta. A hemicelulose de plantas herbáceas consiste principalmente de xilanas, enquanto que as madeiras possuem hemicelulose baseada em manose, glicose e quitosana. Assim como na hidrólise da celulose, a hemicelulose também produz monossacarídeos e oligossacarídeos, mas

como também há a presença de pentoses, outras moléculas pequenas podem ser produzidas por desidratação e acetilação (CAO et al., 2017).

2.1.1.3 Lignina

É um polímero natural formado por monômeros de fenilpropano com grupos hidroxil e etoxi, unidos principalmente por ligações éter. É amorfo como a hemicelulose, mas possui baixa solubilidade e alta resistência como a celulose. (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). Seus monômeros podem ser classificados em três padrões (álcool p-cumarílico, coniferílico e sinapílico), cujas estruturas são mostradas na Figura 2. A mudança na proporção de cada um deles dá origem aos diferentes tipos de lignina (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

Figura 2 – Estrutura dos principais monômeros que compõem a lignina.



Fonte: Adaptado de Toor, Rosendahl e Rudolf (2011)

Em comparação com os polissacarídeos, a lignina apresenta concentração de energia cerca de 30% maior devido à sua estrutura. É também o segundo polímero natural mais abundante, representando quase 30% de todo o carbono orgânico do planeta e uma das poucas fontes renováveis de compostos aromáticos (CAO et al., 2017).

Como apresentado na Tabela 1, os resíduos agrícolas apresentam uma quantidade menor de lignina (10 a 20%) comparado com o percentual de carboidratos, enquanto que os resíduos florestais possuem uma fração maior (aproximadamente 30%), o que confere a rigidez

característica desse tipo de biomassa e faz com que seu processamento térmico exija condições mais severas (WANG et al., 2017; YANG; HE; YANG, 2019).

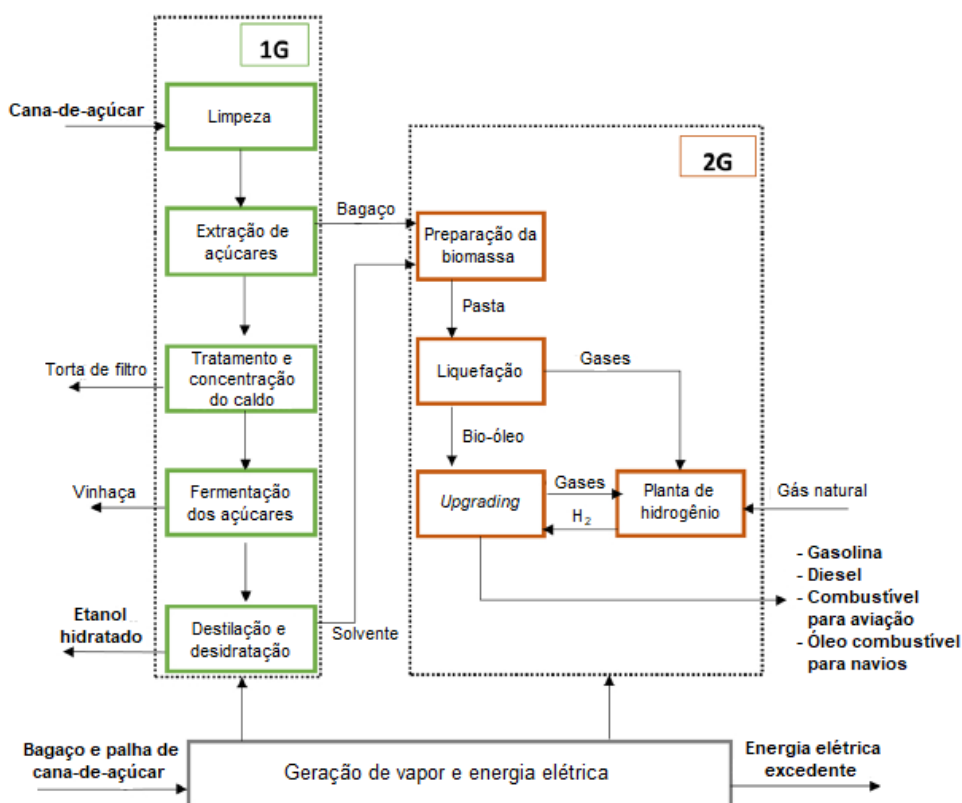
Matérias primas ricas em lignina tendem a formar fenóis e metoxifenóis durante a degradação térmica devido à quebra das ligações éter, e estes podem ser decompostos em moléculas ainda menores, porém o anel aromático permanece estável. Um inconveniente da liquefação hidrotérmica de lignina é a alta quantidade de resíduo sólido formado, pois é difícil quebrar a sua cadeia molecular estável para formar compostos menores. Para minimizar este problema, pode ser usado um meio de reação alcalino, pois assim a lignina é hidrolisada com maior facilidade (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011; XUE et al., 2016).

2.2 BIORREFINARIA E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

O petróleo, que é a principal fonte de hidrocarbonetos para a indústria, é um recurso finito e não renovável, além de ser uma importante fonte de poluição ambiental. Nesse contexto, a biomassa se destaca como uma alternativa ao petróleo, tendo como principais vantagens a sua origem renovável e a alta disponibilidade, pois estima-se que 200 bilhões de toneladas de biomassa lignocelulósica sejam produzidas a cada ano (KUMAR et al., 2020; RUIZ et al., 2013). Porém, é importante também desenvolver maneiras de aproveitar totalmente as biomassas, com o objetivo de reduzir impactos ambientais e aumentar os benefícios econômicos dos processos de conversão (GUTIÉRREZ; SERNA; ALZATE, 2017).

Assim, a partir de uma analogia com a refinaria de petróleo, surgiu o conceito de biorrefinaria. Segundo a International Energy and Bioenergy Agency (IEA), biorrefinaria é o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos comercializáveis e energia (GHATAK, 2011). Em outras palavras, é uma planta que integra processos de conversão para degradar os polímeros que compõem a biomassa em moléculas menores para então convertê-las em produtos com valor agregado, como biocombustíveis e produtos químicos (GUTIÉRREZ; SERNA; ALZATE, 2017). O tipo de produto obtido numa biorrefinaria é totalmente dependente dos processos de conversão implementados, do tipo e da composição da biomassa, fazendo com que este modelo de planta seja bastante versátil, adaptando-se a diversas necessidades e objetivos (GUTIÉRREZ; SERNA; ALZATE, 2017; VU et al., 2020). Por exemplo, a Figura 3 mostra uma possibilidade de aplicação do conceito de biorrefinaria, integrando uma planta de liquefação de bagaço de cana-de-açúcar com uma usina de etanol.

Figura 3 – Planta de liquefação de bagaço de cana-de-açúcar integrada a uma usina de etanol. O bloco 1G representa os processos convencionais de uma usina de cana-de-açúcar, enquanto que o bloco 2G representa os processos alternativos referentes ao conceito de biorrefinaria.



Fonte: Adaptado de Deuber et al. (2021)

O bagaço de cana-de-açúcar, que é um dos subprodutos do processo de produção do etanol, normalmente é utilizado para geração de vapor e energia elétrica, suprimindo os requisitos energéticos da planta e gerando renda extra com a venda da energia excedente (KLEIN et al., 2018). Porém, a proposta de Deuber et al. (2021) é usar parte do bagaço para produção de bio-óleo numa planta de liquefação, usando como solvente uma parte do etanol produzido ou ainda a água removida no processo de desidratação do etanol. Após a preparação da biomassa, que constitui na moagem do bagaço e na mistura com o solvente para formação de uma pasta, as matérias primas são conduzidas ao reator. O bio-óleo é conduzido para uma unidade de *upgrading*, responsável por convertê-lo em biocombustíveis, enquanto que a fase gasosa é queimada junto com gás natural numa planta de produção de hidrogênio, responsável por fornecer H₂ para o processo de *upgrading*.

As correntes intermediárias e finais de uma biorrefinaria podem ser classificadas como produtos de primeira, segunda e terceira geração, de acordo com a biomassa que entra no processo. No fluxograma da Figura 3, por exemplo, os biocombustíveis gerados são

considerados de segunda geração, pois foram produzidos a partir de resíduos agrícolas, neste caso, o bagaço de cana-de-açúcar. Recentemente, também foi introduzido o conceito de produtos de quarta geração, que são aqueles obtidos a partir de plantas ou microorganismos geneticamente modificados para ter uma alta capacidade de captura de carbono (KUMAR et al., 2020).

Para converter as biomassas ou seus resíduos em produtos de alto valor agregado, podem ser usados uma infinidade de processos de conversão físicos, químicos, físico-químicos e biológicos, inclusive a liquefação térmica. Porém, de qualquer forma, antes de integrar qualquer processo em uma biorrefinaria é necessário fazer uma análise de ciclo de vida e uma avaliação técnico-econômica (RUIZ et al., 2013; TOOR et al., 2013). Uma excelente ferramenta para auxiliar nessas avaliações é a Biorrefinaria Virtual de Cana-de-Açúcar (BVC), uma plataforma desenvolvida pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR) que permite avaliar a integração de novas tecnologias a uma biorrefinaria através de modelagem matemática e simulação de diferentes processos (BONOMI et al., 2016). Para isso, a BVC considera dados de toda a cadeia produtiva dos combustíveis renováveis, desde a produção agrícola até a distribuição e uso, passando pelos processos de conversão no setor industrial e, com isso, consegue estimar os impactos econômicos, ambientais e sociais associados à cada atividade, auxiliando na decisão de implementação de tecnologias existentes e até de novas tecnologias em fase de desenvolvimento (BONOMI et al., 2016; DEUBER et al., 2021).

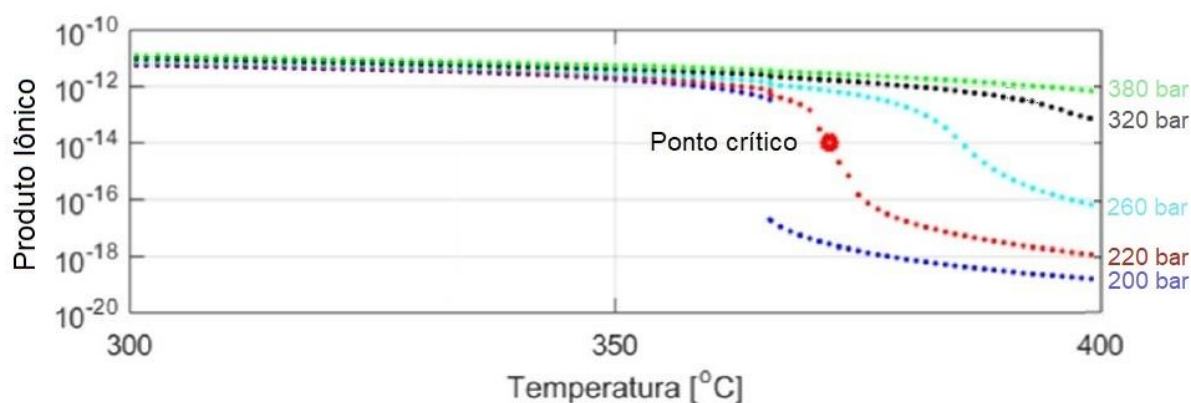
2.3 LIQUEFAÇÃO TÉRMICA

A liquefação térmica é o processo de conversão termoquímica da biomassa sob pressões e temperaturas elevadas e na presença de água ou outro solvente, que tem como objetivo gerar um bio-óleo rico em compostos orgânicos obtidos a partir da decomposição de substâncias poliméricas da biomassa. Neste processo, alguns subprodutos também são obtidos, como uma fase aquosa com orgânicos solúveis, uma fase sólida semelhante ao carvão e uma fase gasosa constituída basicamente de dióxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos leves (KOSINKOVA et al., 2015; RAMIREZ; BROWN; RAINEY, 2018). O bio-óleo gerado a partir deste processo apresenta maior poder calorífico e menor teor de oxigênio que a biomassa original, devido à eliminação de água e à quebra de ligações duplas (KRUSE; DAHMEN, 2018).

O processo de liquefação hidrotérmica (HTL), ou seja, quando o solvente utilizado é a água, é normalmente conduzido a uma temperatura entre 280 e 370°C e uma pressão entre 10 e 25 MPa (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). Nestas condições, a água, ainda em estado

líquido, apresenta um produto iônico bem mais alto que nas condições ambientais, o que aumenta a solubilidade de compostos orgânicos não polares (YANG; HE; YANG, 2019; BEIMS et al., 2020). A Figura 4 apresenta a variação do produto iônico da água com a temperatura e a pressão.

Figura 4 – Gráfico que mostra o comportamento do produto iônico da água sob altas temperaturas e altas pressões.



Fonte: Adaptado de Jensen et al. (2017)

Observando a Figura 4 é possível ver que nas temperaturas entre 300 a 350°C, o produto iônico fica aproximadamente entre 10^{-11} e 10^{-12} , em quaisquer das pressões testadas, e sabendo que o produto iônico da água nas condições normais de temperatura e pressão é de 10^{-14} (ZHENG et al., 2020), conclui-se que de fato houve um aumento deste valor em pelo menos duas ordens de grandeza. Além disso, quando o produto iônico da água é maior que 10^{-14} , a disponibilidade de H^+ e OH^- aumenta no sistema e reações iônicas como as de isomerização, saturação e hidrogenólise, que ajudam a formar o bio-óleo, são favorecidas (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). Por outro lado, quando o produto iônico da água é menor que 10^{-14} , o que ocorre na região supercrítica, por exemplo, as reações de radicais livres são favorecidas, fazendo com que haja uma tendência de formação de *biochar* (JENSEN et al., 2017; ZHENG et al., 2020).

Entre as principais vantagens da liquefação sobre os outros processos termoquímicos destacam-se a menor corrosividade aos equipamentos; a diminuição das resistências à transferência de massa devido às propriedades dos fluidos superaquecidos; a melhor penetração do solvente na estrutura da biomassa proporcionada pela alta pressão e a capacidade de converter matéria prima úmida, eliminando a etapa de secagem e reduzindo o consumo energético do processo (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011; XUE et al., 2016; CAO et al., 2017; KAUR et al., 2020). Em comparação com a pirólise, a liquefação apresenta maior

eficiência energética e menor temperatura operacional, além de produz um bio-óleo de melhor qualidade (ONG et al., 2019; KAUR et al., 2020).

Por outro lado, um dos obstáculos para a aplicação da HTL é a alta concentração de compostos orgânicos na fase aquosa, que exige tratamento e/ou valorização, por exemplo, através da produção de hidrogênio por gaseificação ou eletrólise, que posteriormente será consumido no processo de hidrotreatamento do óleo numa biorrefinaria. Além disso, o custo do combustível líquido produzido por liquefação térmica ainda é maior que o da gasolina ou diesel fóssil. Uma alternativa para tornar o processo mais viável economicamente seria extrair compostos químicos de alto valor agregado presentes no bio-óleo, como fenol, cresol e tolueno, antes do tratamento para convertê-lo em combustíveis líquidos (KRUSE; DAHMEN, 2018; BEIMS et al., 2020).

O rendimento e a qualidade dos produtos da liquefação são influenciados pelos diversos parâmetros operacionais, como temperatura, pressão, tempo de reação, tamanho de partícula de biomassa, taxa de aquecimento, teor de sólidos, tipo e concentração de catalisador, que devem ser extensivamente estudados a fim de maximizar a produção de bio-óleo (CHAN et al., 2019). De acordo com Dimitriadis e Bezergianni (2017), a temperatura de reação é um dos parâmetros que mais influencia no rendimento de bio-óleo. Quando se aumenta a temperatura, o rendimento de bio-óleo também cresce, pois as reações de hidrólise da biomassa são favorecidas. Porém, a partir de um determinado limite, que depende dos demais parâmetros do processo, esse rendimento começa a diminuir, pois as reações de repolimerização e condensação passam a predominar, produzindo mais resíduo sólido. Levantamentos feitos nos trabalhos de Jindal e Jha (2016a) e Dimitriadis e Bezergianni (2017) mostram que a temperatura que gera maior rendimento de bio-óleo a partir de biomassas lignocelulósicas fica entre 250 e 350°C. Por outro lado, vários autores reportam seus rendimentos máximos associados a temperaturas entre 300 e 350°C (BRAND et al., 2013; CAPRARIIS et al., 2017; CHUMPOO; PRASASSARAKICH, 2010; MATHANKER et al., 2020). Bi et al. (2017) também cita que a temperatura recomendada para liquefação hidrotérmica de biomassa é a faixa entre 300 e 350°C, sendo a faixa ente 300 e 315°C a mais adequada para produção eficiente de bio-óleo de biomassa lignocelulósica.

O tempo de reação apresenta um comportamento semelhante ao da temperatura: com o aumento do tempo, o rendimento cresce até um determinado limite e depois decresce. Se o tempo de reação for muito curto, pode não ser suficiente para degradar a biomassa, mas por outro lado, se ele for longo demais, o bio-óleo formado começa a ser degradado, gerando produtos gasosos (DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017; JINDAL; JHA, 2016a). Em geral, tempos menores fornecem melhores rendimentos. De fato, os trabalhos de Brand et al. (2013),

Jindal e Jha (2016b), Long et al. (2016) e Mathanker et al. (2020) obtiveram seus maiores rendimentos em tempos de reação iguais a 30, 15, 5 e 0 minutos, respectivamente. Além disso, Arturi, Kucheryavskiy e Søgaaard (2016) verificaram que quanto mais lento o aquecimento, menor o tempo de reação necessário.

Outro parâmetro que também é bastante estudado é o teor inicial de sólidos, ou razão biomassa/solvente, mas que apresenta influência menos significativa no rendimento quando comparado à temperatura e ao tempo de reação (BRAND et al. 2013). A liquefação hidrotérmica admite uma grande quantidade de água na alimentação, ou seja, uma baixa razão sólido/solvente, já que as reações de hidrólise da biomassa são favorecidas pela maior disponibilidade de água. Porém, se a relação for muito pequena, além de não aumentar significativamente o rendimento, será necessária mais energia por unidade de biomassa para aquecer o sistema, já que a massa total no interior do reator seria maior, e também irá gerar mais água residual para ser tratada (DIMITRIADIS; BEZERGIANI, 2017).

A liquefação também pode ser realizada com solventes orgânicos ao invés de água e neste caso, pode ser chamada de liquefação solvotérmica. Dentre os solventes orgânicos, o etanol é frequentemente usado na liquefação de biomassa por ser obtido de fontes renováveis e por atuar como doador de hidrogênio no processo, produzindo bio-óleo em maior quantidade e com maior poder calorífico (BEIMS et al., 2020). Entre as principais vantagens em usar etanol como solvente na liquefação estão sua maior capacidade em dissolver compostos orgânicos quando comparado com a água, maior facilidade em separar os produtos no final do processo, menor corrosividade nas condições de processo e sua atuação como agente de hidroxialquilação (BRAND et al., 2013).

2.3.1 Histórico

Pesquisas sobre liquefação de biomassa podem ser encontradas desde a década de 1920 e ao longo do tempo já ocorreram muitas tentativas de construir uma planta industrial para produção de combustíveis líquidos a partir desta matéria prima. Entretanto, poucas destas tentativas foram além da escala laboratorial devido a entraves tecnológicos e econômicos (JINDAL; JHA, 2016a). Além disso, o processo de produção de combustíveis a partir de bio-óleo ainda não está completamente desenvolvido (XUE et al., 2016).

Nos anos 1930, pesquisadores conseguiram converter carvão em líquido através de destilação a alta pressão de hidrogênio, o que ficou conhecido como processo Bergius, e a partir de então o foco foi melhorar o rendimento e a qualidade destes óleos usando catalisadores. Já em 1940, foi sugerido que outros tipos de biomassa também pudessem ser convertidos em

produtos semelhantes aos de petróleo (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018; XUE et al., 2016).

O primeiro trabalho sobre um processo de liquefação térmica em escala comercial foi iniciado no Pittsburgh Energy Research Centre (PERC) em 1970, para converter material lignocelulósico em óleo pesado através da reação com monóxido de carbono e usando carbonato de sódio como catalisador (JINDAL; JHA, 2016a; GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). No entanto, alguns problemas começaram a surgir na planta piloto, provocados pela acúmulo de sólidos não dissolvidos e pelo aumento da viscosidade do meio reacional, o que resultou no fim de suas operações em 1981, após ter produzido 5000 kg de óleo bruto em dez anos de funcionamento (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

O trabalho foi levado adiante pelo Lawrence Berkley Laboratory (LBL), que após considerar os problemas do PERC, introduziu o pré-tratamento por meio da hidrólise ácida da madeira com posterior correção do pH com carbonato de sódio. Porém, o rendimento obtido não foi tão alto quanto no projeto anterior e o consumo de carbonato aumentou muito devido ao baixo pH da alimentação. No início dos anos 1980, as pesquisas entraram em *standby* devido à queda do preço do petróleo e o aumento do interesse no etanol (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011; GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018).

Ao longo das décadas seguintes, o estudo da liquefação térmica foi se desenvolvendo após algumas descobertas, como o impacto dos parâmetros de processo nas características do bio-óleo e o bombeamento da pasta viscosa de alimentação por meio de extrusores. Isso também permitiu a construção de outras plantas piloto, como a HTU Shell nos Países Baixos, a STORS no Japão, a CatLiq na Dinamarca e a TDP nos Estados Unidos (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011; GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). A Tabela 3 mostra algumas condições de processo utilizadas nestas plantas e seus respectivos rendimentos em bio-óleo.

Nos anos 1990, foi iniciado o desenvolvimento da liquefação térmica de microalgas, tendo como trabalhos pioneiros os de Dote et al. (1994) e Minowa et al. (1995) e inclusive já foram construídas algumas plantas piloto operando com este tipo de biomassa, como a do Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), desenvolvida por Elliott et al. (2013).

Tabela 3 – Condições de processo e rendimento em bio-óleo reportados para diversas plantas piloto de liquefação hidrotérmica.

Planta	Biomassa	Alimentação	Condições	Rendimento bio-óleo (%)
PERC (Estados Unidos)	Madeira	N.A.	330–370°C; 20 MPa	53
LBL (Estados Unidos)	Madeira	N.A.	330–360°C; 10–24 MPa	33
HTU Shell (Países Baixos)	Resíduos domésticos, agrícolas e industriais	100 kg h ⁻¹	300–350°C; 12–18 MPa	N.A.
DoS (Alemanha)	Biomassa lignocelulósica	5 kg h ⁻¹	350–500°C; 8 MPa	N.A.
Stors-EPA (Estados Unidos)	Lodo de esgoto	30 kg h ⁻¹	300°C	N.A.
Stors-Organo (Japão)	Lodo de esgoto	5000 kg dia ⁻¹	300°C; 10 MPa	38
CatLiq-SCF (Dinamarca)	Resíduo seco de destilaria com solúveis	20 L h ⁻¹	280–350°C; 22,5–25 MPa	34
TDP (Estados Unidos)	Vísceras e gordura de peru	250000 kg dia ⁻¹	200–300°C; 4 MPa	N.A.

Fonte: Adaptado de Toor, Rosendahl e Rudolf (2011). *N.A.: Não apresentado

Atualmente, existem algumas plantas de demonstração que pretendem comercializar bio-óleo de liquefação. Deuber et al. (2021) e Sundarrajan et al. (2021) apresentaram algumas delas, como a dinamarquesa Steeper Energy e a norueguesa Silva Green Fuel, que processam biomassa lignocelulósica usando a tecnologia Hydrofraction™; a australiana Muradel e a americana Algenol, que produzem bio-óleo a partir de algas; a australiana Licella, que patenteou um reator hidrotérmico catalítico para processar uma grande variedade de biomassa; a turca Altaca, que usa a tecnologia CatLiq para produzir bio-óleo de resíduos florestais, agrícolas e domésticos, além de esgoto; e a canadense Metro Vancouver, que atua no tratamento de sólidos em águas residuárias, convertendo-os em bio-óleo. Ainda de acordo com Deuber et al. (2021) e Sundarrajan et al. (2021), também existem plantas que estão em fase de construção ou de planejamento, como a canadense Arbios e a inglesa ReNewELP, que vão utilizar a

tecnologia da Licella; e a americana Ocean United, que vai desenvolver um navio que retira plástico do oceano e converte em bio-óleo a bordo, através da liquefação hidrotérmica.

2.3.2 Reatores para liquefação térmica

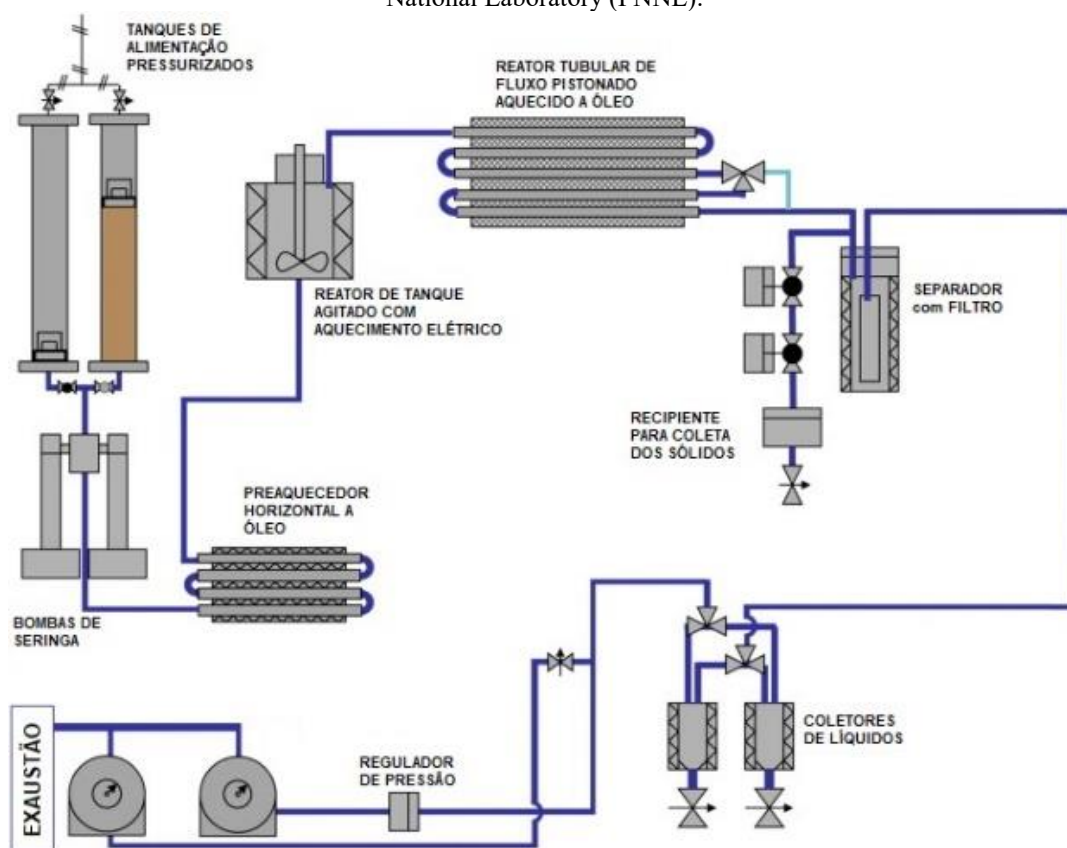
Na literatura são reportados trabalhos com diversos tipos de reatores diferentes (batelada, semicontínuo e contínuo), que geralmente são construídos de ligas metálicas como o aço inoxidável T316 ou outras ligas mais específicas (Carpenter 20, Inconel 600, Alloy 286...), já que estes materiais são resistentes à água a altas temperaturas e pressões. Apesar de o tipo de reator usado não interferir significativamente na conversão ou na distribuição dos produtos, essa escolha é bastante importante do ponto de vista operacional (JINDAL; JHA, 2016a).

Segundo Beims et al. (2020), a maioria dos autores utilizam reatores em batelada de pequenos volumes para liquefação de biomassa. Esse tipo de reator é bastante útil para demonstrar a possibilidade de uma nova tecnologia e avaliar as condições de processo de maneira relativamente simples, já que para sua operação basta introduzir os reagentes no interior do vaso, sem a necessidade de bombeamento e com isso, altas razões sólido/solvente podem ser aplicadas. Porém, Castello, Pedersen e Rosendahl (2018) apontam que durante o aquecimento do reator em batelada existe um período onde as condições térmicas são transientes, fazendo com que seja difícil separar os efeitos da temperatura e do tempo de reação. Para minimizar esse efeito, existem equações como as apresentadas por Overend, Chornet e Gascoigne (1987), que agregam as duas variáveis num único parâmetro a ser avaliado, mas que para isso precisa fazer algumas considerações cinéticas que podem não representar o que realmente acontece no processo. Então, a melhor maneira de avaliar temperatura e tempo de reação separadamente é reduzindo esse tempo de aquecimento, pois quanto mais rápido o reator aquece, mais o efeito das condições transientes pode ser atenuado.

Outro problema em relação ao uso de reatores em batelada é a dificuldade de aumento de escala para um processo industrial, já que reatores descontínuos são viáveis na indústria apenas para produtos de alto valor agregado produzidos em pequenas quantidades, o que não é o caso de um bio-óleo para uso como combustível. Para isso, utilizam-se os reatores contínuos, que necessitam de uma bomba de alta pressão para fazer com que a pasta de alimentação, que é bastante viscosa, entre no reator (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018; BEIMS et al., 2020). Com esse tipo de reator, ainda é possível utilizar a bomba para estabelecer uma pressão independentemente da temperatura aplicada, já que nos reatores descontínuos a pressão é determinada pela evaporação da água, o que limita a operação sobre a curva de saturação do solvente.

Entre os reatores contínuos, existem os tubulares e os de tanque agitado, cada um com suas vantagens e desvantagens. Segundo Castello, Pedersen e Rosendahl (2018), o reator tubular, que é o tipo mais usado entre os contínuos, apresenta maior facilidade de aumento de escala e não tem partes móveis passíveis de desgaste, enquanto o reator de tanque agitado permite aquecimento mais rápido e melhor homogeneização do sistema reacional. Para combinar as vantagens desses dois tipos de reator, é possível ainda associá-los em série, como Elliott et al. (2013) implementaram na planta piloto do Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), conforme fluxograma apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma da planta piloto de liquefação hidrotérmica instalada no Pacific Northwest National Laboratory (PNNL).



Fonte: Adaptado de Elliott et al. (2013)

2.4 MECANISMOS DE REAÇÃO NA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA

Para Jindal e Jha (2016a), conhecer o mecanismo do processo de liquefação térmica é importante para prever os rendimentos e as condições ótimas de reação, para favorecer a produção de compostos de maior valor agregado, para análises técnico-econômicas e até para construção de reatores mais apropriados. Porém, como a biomassa é uma mistura complexa de vários componentes com comportamento fortemente afetado pelas condições de processo,

existem diversas possibilidades de reações durante a liquefação e isso faz com que seja muito difícil determinar mecanismos e modelos cinéticos exatos e abrangentes para o processo (BRAND et al., 2014; GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018).

Mesmo assim, existem algumas tentativas de entender e modelar o processo principalmente por meio do estudo da decomposição de celulose, hemicelulose e lignina de forma separada e pelo uso de compostos modelo, como D-xilose ou xilana para representar a hemicelulose e guaiacol, catecol e ácido vanílico para representar a lignina (JINDAL; JHA, 2016a). Uma dessas tentativas foi feita por Mosteiro-Romero, Vogel e Wokaun (2014), que implementaram um modelo matemático para as reações de hidrólise e pirólise que ocorriam durante a decomposição da madeira em água quente pressurizada, incluindo o efeito de parâmetros como temperatura, pressão e taxa de aquecimento. Apesar de obterem um bom ajuste aos dados experimentais, a aplicação do modelo foi limitada devido à falta de dados cinéticos para as reações iniciais que ocorriam em alta velocidade e às incertezas associadas à quantificação dos produtos líquidos.

Em geral, o mecanismo da reação na liquefação hidrotérmica costuma ser descrito por meio de apenas três etapas básicas: despolimerização da biomassa por meio da hidrólise (ou solvólise); decomposição dos monômeros por diversas reações diferentes e recombinação dos fragmentos reativos (JINDAL; JHA, 2016a). Na primeira etapa, a alta temperatura e pressão simulam os processos geológicos que formam o petróleo, quebrando a longa estrutura polimérica em moléculas menores, como hidrocarbonetos de cadeia curta. Na segunda etapa há a eliminação de oxigênio e nitrogênio provenientes da biomassa para gerar produtos com alta relação H/C, principalmente por meio da desidratação (eliminação de água), descarboxilação (eliminação de CO₂) e desaminação (eliminação de NH₃), enquanto que na terceira etapa a indisponibilidade de hidrogênio faz com que o processo inicial seja revertido, reconstituindo compostos de alto peso molecular que levam à formação de coque ou *biochar* (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). Para minimizar a repolimerização, que muitas vezes é indesejada, podem ser utilizados solventes com maior capacidade de doação de hidrogênio ou até aplicar no processo uma atmosfera rica em H₂, fazendo com que os radicais livres sejam estabilizados antes que possam ser combinados (AKHTAR; AMIN, 2011).

Por ser o principal componente da biomassa lignocelulósica, a celulose é estudada como composto modelo para produção de bio-óleo por liquefação térmica. Quando submetido à ação da água quente pressurizada, as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares são quebradas liberando monômeros de glicose e alguns oligossacarídeos (AKHTAR; AMIN, 2011; CAO et al., 2017). Em seguida, estes monômeros e oligômeros são degradados termicamente e se

submetem a reações de desidratação e fragmentação, dando origem principalmente a derivados do furano, ácidos e aldeídos de cadeia curta, que podem se recombinar para formar o *biochar* (CAO et al., 2017; JINDAL; JHA, 2016a). Porém, antes da segunda etapa, é comum que as moléculas de glicose sejam transformadas em frutose por isomerização, que por ser mais reativa, se converte mais facilmente nos produtos de degradação (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018; JINDAL; JHA, 2016a). Já em relação à cinética da reação, Jindal e Jha (2016a) descrevem de forma simplificada como duas etapas consecutivas de primeira ordem.

A degradação da hemicelulose também foi estudada e segue um processo bem semelhante ao da celulose, porém, devido ao seu menor grau de polimerização, a hidrólise acontece em temperaturas bem menores e pode ser catalisada tanto por ácidos quanto por bases (JINDAL; JHA, 2016a; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). Na primeira etapa, o polissacarídeo é decomposto em monômeros e oligômeros como glicose, xilose, arabinose e manose, enquanto que na segunda etapa, estes são convertidos em produtos como aldeídos, dihidroxiacetona, ácido acético e furfurais, especialmente o hidroximetilfurfural (HMF), por meio de reações de acetilação e desidratação (ARTURI; KUCHERYAVSKIY; SØGAARD, 2016; CHAN et al., 2019).

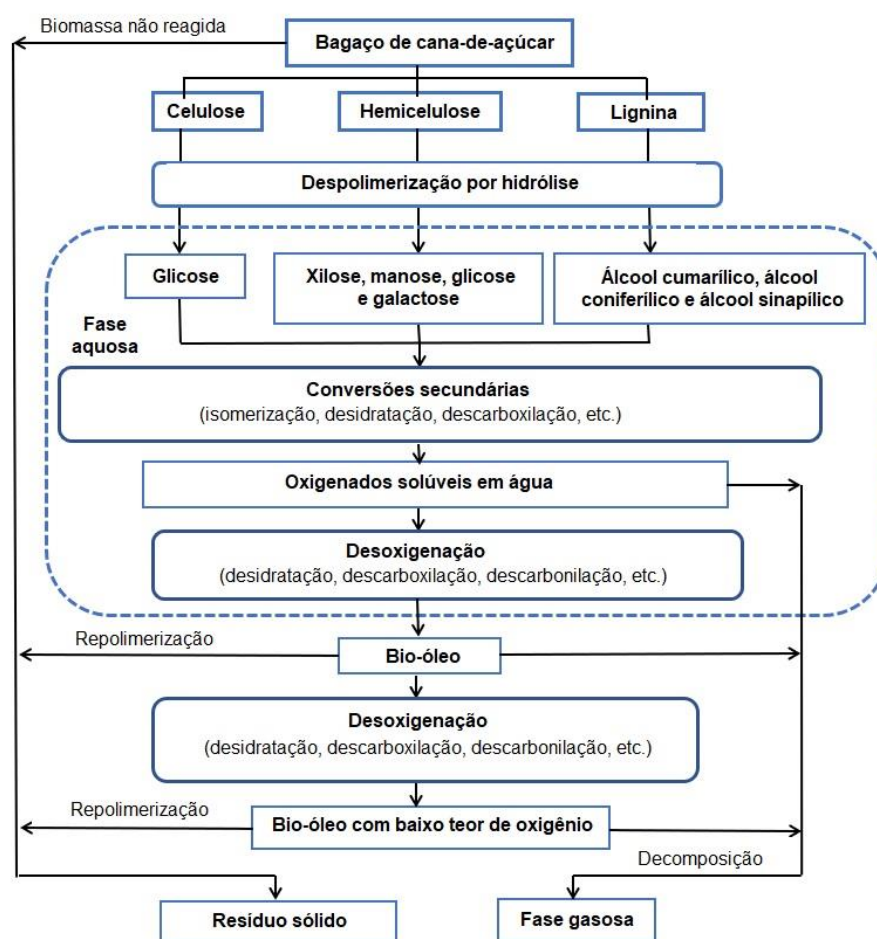
Já a lignina, que é mais resistente à degradação química ou enzimática, pode ser degradada no processo hidrotérmico através da quebra das ligações éter e carbono-carbono, produzindo diversos fenóis e metoxifenóis. Assim como nos polissacarídeos, estes produtos podem ser degradados, mas mantendo o anel aromático estável, ou ainda ser recombinados para formar oligômeros aromático, que normalmente compõem o resíduo sólido (JINDAL; JHA, 2016a; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). Portanto, seus produtos finais são fenóis, cresóis, catecóis e moléculas menores como H_2 , CO, CO_2 e CH_4 , obtidas por desmetoxilação, desalquilação e desidratação (CAO et al., 2017; CHAN et al., 2019). Neste caso, a modelagem cinética se torna mais complicada por causa das diferentes estruturas presentes na lignina, mas Jindal e Jha (2016a), apresentaram um modelo em que a despolimerização ocorre numa primeira etapa rápida, enquanto que numa segunda etapa lenta ocorre a degradação e a condensação dos monômeros. Ambas as etapas seriam de primeira ordem.

Também existem estudos sobre a degradação de lipídeos e proteínas, presentes em biomassas proveniente de animais e de algas. Segundo Toor, Rosendahl e Rudolf (2011), os triglicerídeos são decompostos em glicerol e ácidos graxos na água quente pressurizada. Enquanto os ácidos podem ser convertidos em hidrocarbonetos de cadeia longa num meio alcalino, o glicerol é convertido apenas em compostos solúveis em água e não é adequado para a produção de bio-óleo. Ainda segundo os mesmos autores, as proteínas se decompõem pela

quebra da ligação peptídica e os aminoácidos resultantes podem seguir uma das duas rotas: ou sofrem desaminação gerando amônia e ácidos orgânicos, ou sofre descarboxilação gerando ácido carbônico e aminas. Compostos cíclicos nitrogenados, como piridina e pirrol, também podem ser formados nesse processo e comumente aparecem no bio-óleo.

Há também um mecanismo proposto por Govindasamy, Sharma e Subramanian (2020) especificamente para a liquefação hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar catalisada por óxidos de ferro e cobalto, que possuem alta atividade de desoxigenação de compostos. O fluxograma que corresponde a este mecanismo é apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Mecanismo de reação proposto para a liquefação hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar catalisada por óxidos de ferro e cobalto.



Fonte: Adaptado de Govindasamy, Sharma e Subramanian (2020)

A primeira etapa deste processo é a despolimerização dos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) por hidrólise, produzindo fenóis e açúcares que junto com os produtos de suas conversões secundárias constituem os oxigenados solúveis em água, que fazem parte da composição da fase aquosa. Essas reações são catalisadas pelos íons H^+ e OH^- .

provenientes da água quente pressurizada, que apresenta um alto produto iônico (GOVINDASAMY; SHARMA; SUBRAMANIAN, 2020; JENSEN et al., 2017; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). Em seguida, a atividade do catalisador, juntamente com as condições severas aplicadas no sistema, promove a desoxigenação destes compostos oxigenados solúveis em água, formando o bio-óleo, que é insolúvel. Este produto ainda pode sofrer uma nova desoxigenação, dando origem a um bio-óleo com baixo teor de oxigênio. Com relação ao resíduo sólido, este é formado pela repolimerização de compostos orgânicos solúveis e insolúveis, além da biomassa que não reagiu no processo. Por fim, a fase gasosa é formada pela decomposição destes mesmos compostos para formar CO₂, CO, H₂ e alguns hidrocarbonetos leves.

É importante ressaltar que as condições de processo também são importantes para determinar quais compostos estarão presentes nos produtos da liquefação. Por exemplo, para obter os produtos da hidrólise (monossacarídeos, metoxifenóis, aminoácidos, etc.) são necessários tempo de residência, temperatura e taxa de aquecimento menores (AKHTAR; AMIN, 2011; BRAND et al., 2014). Como cada polímero tem condições específicas para serem hidrolisados, é possível degradar seletivamente um dos componentes por meio do ajuste dessas condições (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). A escolha do solvente também tem grande influência na composição dos produtos, pois cada um deles tem capacidades diferentes de fragmentar a biomassa e estabilizar estes fragmentos (AKHTAR; AMIN, 2011). Além disso, na liquefação térmica com etanol, a ordem em que as reações ocorrem é diferente: a baixas temperaturas, há a degradação térmica da biomassa e a reação dos intermediários com o solvente; somente a temperaturas mais altas é que ocorre a solvólise, ou alcoólise. As reações de recombinação também são desfavorecidas, pois a altas temperaturas, a capacidade de doação de hidrogênio e hidroxialquilação de intermediários aumenta (BRAND et al., 2014).

2.5 PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA

Segundo Beims et al. (2020), o principal objetivo da liquefação térmica é gerar um bio-óleo com máximo rendimento possível e otimizar suas propriedades físicas e químicas, e para isso, as diversas variáveis do processo precisam ser investigadas. Porém, sempre haverá a formação de outros produtos ricos em carbono mesmo que em pequena quantidade, constituindo a fase aquosa, a fase gasosa e o resíduo sólido (*biochar*). A Tabela 4 apresenta o rendimento destes produtos obtidos por liquefação de biomassas lignocelulósicas segundo alguns autores.

Tabela 4 – Rendimento mássico dos produtos da liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas disponíveis na literatura, nas condições de maior rendimento de bio-óleo reportadas por cada autor. (continua)

Referência	Condições	Rendimento (% massa)*			
		Bio-óleo	Fase Aquosa	Fase Gasosa	Fase Sólida
Chumpoo e Prasassarakich (2010)	Bagaço de cana + etanol; 330°C; 40 min; catalisador FeSO ₄	36,5	N.A.	N.A.	0,1
Aysu e Küçük (2013)	<i>Ferula orientalis</i> L.+ acetona; 300°C; 75 min; catalisador Zn ₂ Cl 10%	54,0	N.A.	19,5	26,5
Brand et al. (2013)	Serragem + etanol; 400°C; 30 min	59,9	N.A.	N.A.	1,9
Wang et al. (2013)	<i>Pinus</i> + etanol; 300°C; 2 h; catalisador K ₂ CO ₃	30,8	N.A.	N.A.	28,9
Brand e Kim (2015)	Celulose + etanol; 350°C; 30 min	48,4	N.A.	N.A.	6,2
Kosinkova et al. (2015)	Bagaço de cana + licor negro; 300°C; 30 min	61,6	N.A.	N.A.	5,1
Singh et al. (2015)	Bagaço de cana + KOH 0,5 N; 280°C; 15 min	36,0	52,0	7,0	5,0
Jindal e Jha (2016b)	Serragem + água; 280°C; 15 min	12,7	32,0	17,0	38,4
Jindal e Jha (2016c)	Serragem + K ₂ CO ₃ 1M; 280°C; 15 min	34,9	N.A.	N.A.	6,8
Long et al. (2016)	Bagaço de cana + água; 270°C; 5 min; catalisador MgMO _x	23,9	40,3	19,9	15,9
Bi et al. (2017)	Bagaço de sorgo + água; 300°C; 1 h; catalisador K ₂ CO ₃	61,8	N.A.	N.A.	20,0
Grigoros et al. (2017)	Salgueiro + água; 400°C; 0 min	49,8	N.A.	N.A.	14,2

Tabela 4 – Rendimento mássico dos produtos da liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas disponíveis na literatura, nas condições de maior rendimento de bio-óleo reportadas por cada autor. (conclusão)

Referência	Condições	Rendimento (% massa)*			
		Bio-óleo	Fase Aquosa	Fase Gasosa	Fase Sólida
Baloch et al. (2018)	Bagaço de cana + etanol; 280°C; 60 min	62,3	N.A.	N.A.	24,7
Yan et al. (2018)	Bagaço de cana + água; 285°C; 30 min	46,9	N.A.	N.A.	16,1
Chen et al. (2019)	Caule de milho + NaOH				
	1M; 190°C; 1 h; catalisador Cu	38,2	37,2	N.A.	24,6
Kaur et al. (2020)	Mamona + solução				
	aquosa K ₂ CO ₃ 0,5 M; 300°C; 60 min	21,3	N.A.	N.A.	21,5
Mathanker et al. (2020)	Palha de milho + água; 300°C; 0 min	42,6	29,3	10,7	17,4

Fonte: O Autor (2021) *N.A.: Não apresentado. Na maioria dos trabalhos, a soma dos rendimentos não é igual a 100% porque os autores não forneceram os rendimentos de todas as frações.

Os dados da Tabela 4 evidenciam que, mesmo utilizando biomassas idênticas ou semelhantes, os rendimentos de cada produto podem mudar consideravelmente devido às variáveis de processo e/ou solventes utilizados. Vale lembrar que além dos parâmetros apresentados na Tabela 4 (biomassa, solvente, temperatura, tempo de reação e catalisador), existem outras variáveis que também interferem no rendimento dos produtos, como razão sólido/solvente, pressão inicial, tipo de gás usado na pressurização, taxa de aquecimento, tamanho de partícula e pH (JINDAL; JHA, 2016a). Por esse motivo, diversos estudos são desenvolvidos para maximizar o rendimento em bio-óleo neste processo.

Cada uma destas frações tem suas características próprias, que dependem do tipo de biomassa e das condições de operação do processo (DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017), exigindo tratamento e destinação apropriados. A seguir, as características de cada produto serão detalhadas.

2.5.1 Bio-óleo

O bio-óleo é o principal produto da liquefação térmica, formado a partir da repolimerização de moléculas menores resultantes da degradação termoquímica da biomassa e normalmente se apresenta como um líquido escuro, viscoso e de alta densidade energética, equivalente a um percentual de 70 a 95% da energia do óleo combustível de petróleo, bem mais alta que a da biomassa original (BEIMS et al., 2020; CAO et al., 2017; WATSON et al., 2019). Por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar usado por Kosinkova et al. (2015) em seus experimentos apresentou um poder calorífico superior de $17,8 \text{ MJ kg}^{-1}$, enquanto que o bio-óleo mais energético apresentou um poder calorífico de 30 MJ kg^{-1} , praticamente o dobro da energia do bagaço bruto. Este adensamento de energia também foi observado por Chumpoo e Prasassarakich (2010) na mesma proporção, que utilizaram um bagaço de cana com poder calorífico de $14,8 \text{ MJ kg}^{-1}$ e obtiveram um bio-óleo com poder calorífico de $26,8 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Em geral, o bio-óleo proveniente da liquefação térmica apresenta baixo teor de oxigênio e umidade, porém, traz como desvantagens uma alta viscosidade, baixa estabilidade química e atividade corrosiva considerável, problemas que podem ser resolvidos por mudanças no solvente ou por processos de *upgrading*, como por exemplo, a hidrodessoxigenação (DIMITRIADIS; BEZERGIANI, 2017). Quimicamente, o bio-óleo pode ser descrito como uma mistura complexa de vários compostos químicos que comumente são classificados como aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos lineares e cíclicos, com muitos deles sendo similares àqueles presentes nos combustíveis fósseis (BEIMS et al., 2020). Estes componentes podem ser parcialmente caracterizados por cromatografia gasosa, pois existe uma fração de compostos de alto peso molecular que não pode ser eluída na coluna e permanece sem ser caracterizada (CAO et al., 2017).

Estes óleos podem ser usados em sua forma bruta para queima direta em motores, turbinas e caldeiras, ou também podem ser tratados para produção de lubrificantes e combustíveis de transporte, como diesel e gasolina (CAO et al., 2017). Outra alternativa seria aproveitar a grande variedade de compostos para extrair do óleo produtos de maior valor agregado, principalmente os aromáticos, usados como matéria prima na indústria petroquímica. Porém, o alto custo do refino e melhoramento deste produto ainda é uma barreira que dificulta esta operação (BEIMS et al., 2020; CAO et al., 2017; KRUSE; DAHMEN, 2018).

As propriedades físicas e químicas do bio-óleo são altamente influenciadas pelas condições de processo e natureza da matéria prima. A Tabela 5 apresenta o poder calorífico e a composição elementar de bio-óleos obtidos em experimentos de alguns autores.

Tabela 5 – Poder calorífico superior e composição elementar de bio-óleos produzidos por liquefação térmica a partir de diferentes biomassas e condições de processo. (continua)

Biomassa	Condições*	Poder Calorífico (MJ kg ⁻¹)	Composição (% massa)**				
			C	H	O	N	Outros
Madeiras							
Faia	377°C; 25 min; 0,01%	34,9	75,1	6,0	18,9	0,0	N.A.
Bétula	300°C; 30 min; 10%; 90 bar; KOH	26,3	66,5	6,1	27,3	0,1	N.A.
Carvalho	320°C; 30 min; 20%	27,5	69,4	6,3	24,3	N.A.	N.A.
<i>Paulownia</i>	340°C; 10 min; 14%; Fe 10%	31,5	73,5	7,1	19,4	0,0	N.A.
<i>Pinus</i>	300°C; 0 min; 10%; 85 bar; NaBO ₃	28,6	68,0	7,1	24,9	N.A.	N.A.
<i>Ficus elastica</i>	300°C; 30 min; 10%; 100 bar; Na ₂ CO ₃	31,5	72,5	7,3	20,1	0,1	N.A.
Abeto	377°C; 25 min; 1% sólidos	33,9	75,4	6,1	18,5	0,0	N.A.
Resíduos agrícolas							
Bagaço de cana	250°C; 15 min; 9%	27,4	64,4	7,4	27,5	0,5	0,2
Caule de milho	300°C; 30 min; 10%; 100 bar;	29,7	72,8	6,1	20,6	0,5	N.A.
Tronco de bananeira	300°C; 30 min; 10%; 100 bar	32,9	74,6	7,3	17,3	0,8	N.A.
Palha de arroz	320°C; 15 min; 9%	28,6	63,0	8,0	28,3	0,7	N.A.
Bagaço de sorgo	300°C; 60 min; 20%; K ₂ CO ₃	33,1	73,2	7,7	15,0	0,5	N.A.
Folhas de abacaxi	300°C; 30 min; 10%; 100 bar	32,4	73,8	7,5	16,8	1,9	N.A.

Tabela 5 – Poder calorífico superior e composição elementar de bio-óleos produzidos por liquefação térmica a partir de diferentes biomassas e condições de processo. (conclusão)

Biomassa	Condições*	Poder Calorífico (MJ kg ⁻¹)	Composição (% massa)**				
			C	H	O	N	Outros
Resíduos agrícolas							
Casca de noz	377°C; 25 min; 0,01%	32,9	75,2	5,8	18,9	0,1	N.A.
Algas							
<i>Nannochoropsis oculta</i>	350°C; 60 min; 10%; HCOOH	39,0	74,7	10,6	10,4	4,3	N.A.
<i>Chlorella vulgaris</i>	240°C; 20 min; 10%; 90 bar	37,5	74,0	9,6	7,8	7,7	0,9
<i>Spirulina platensis</i>	360°C; 20 min; 9%	39,8	69,6	12,5	9,9	7,5	0,5
<i>Cyanobacteria sp.</i>	350°C; 60 min; 9%	36,5	76,0	9,1	7,4	6,3	1,2

Fonte: Adaptado de Taghipour et al. (2019). * Temperatura de reação; tempo de reação; razão sólido/solvente; pressão inicial; catalisador. **N.A.: Não apresentado

Analisando estes dados, é possível observar que o carbono é o elemento mais abundante em todos os bio-óleos, com percentuais acima de 60%. Sabendo que o teor médio de carbono nas biomassas fica entre 45% e 50% (TAGHIPOUR et al., 2019), conclui-se que de fato há uma concentração deste elemento. A influência da composição da biomassa pode ser evidenciada pelos maiores teores de oxigênio nos óleos originados de biomassas lignocelulósicas quando comparados àqueles derivados de algas, fazendo com que estes últimos sejam mais adequados para conversão em combustíveis de transporte. Por outro lado, é possível identificar consideráveis teores de nitrogênio nos bio-óleos provenientes de algas, o que praticamente não existe naqueles produzidos a partir de madeiras e resíduos agrícolas, e isso pode ser justificado pela degradação dos aminoácidos presentes nas algas (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

2.5.1.1 Caracterização do bio-óleo

Como as propriedades de um bio-óleo de liquefação térmica são altamente dependentes do tipo de biomassa e das condições de processo, a completa caracterização deste produto é necessária para planejar as etapas de processamento posteriores, visando seu uso como

combustível ou como fonte de compostos químicos de alto valor agregado (LEONARDIS et al., 2013; JACOBSON; MAHERIA; DALAI, 2013). Para isso, algumas propriedades são mais comumente estudadas, como a composição química, o poder calorífico, a composição elementar, a viscosidade, o ponto de fulgor, a densidade, o pH e o teor de água, geralmente com o objetivo de comparar suas características com os combustíveis tradicionais derivados do petróleo (JACOBSON; MAHERIA; DALAI, 2013).

De acordo com Wang et al. (2020) e Nunes et al. (2021), a composição química é um parâmetro fundamental para definir potenciais aplicações para este produto, além de direcionar a escolha dos processos de conversão mais adequados para cada aplicação. Por exemplo, Leonardis et al. (2013) consideram que o teor de aromáticos é um parâmetro crítico para a produção de combustíveis a partir do bio-óleo, pois estes compostos são mais resistentes à conversão química, porém, um alto teor de aromáticos seria desejado caso o bio-óleo fosse destinado para a extração de compostos para a indústria petroquímica. Já Nunes et al. (2021) destacam que o bio-óleo pode ser coprocessado com o petróleo em uma refinaria tradicional, mas para isso, a composição química desta matéria-prima alternativa precisa ser compatível com o fluxo de processamento já existente. Entre as técnicas mais utilizadas para a determinação da composição química do bio-óleo estão a espectroscopia de infravermelho e a cromatografia gasosa com espectrometria de massa.

A análise de espectroscopia na região do infravermelho médio (entre os números de onda de 400 a 4000 cm^{-1}) é utilizada para identificar grupos funcionais em compostos orgânicos com base nas vibrações (estiramentos e flexões) e rotações das ligações químicas (JACOBSON; MAHERIA; DALAI, 2013; WANG et al., 2020). Como o bio-óleo é um líquido viscoso, pode ser obtido um melhor resultado se a análise for realizada no modo de reflectância total atenuada (ATR). Apesar de identificar presença de diversos grupos funcionais, a espectroscopia no infravermelho não é adequada para análise quantitativa de misturas complexas como o bio-óleo, devido aos diferentes coeficientes de absorção molar, à sobreposição de bandas e à sensibilidade relativamente baixa (WANG et al., 2020).

Para identificar e quantificar os compostos químicos presentes no bio-óleo e obter informações sobre as estruturas moleculares de cada um deles, é necessário recorrer a técnicas cromatográficas, como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM), a mais usada entre elas (JACOBSON; MAHERIA; DALAI, 2013; WANG et al., 2020). Porém, a análise do bio-óleo por cromatografia direta é limitada pela baixa volatilidade dos compostos com alto peso molecular, que faz com que eles não possam ser eluídos através da coluna (CAO et al., 2017; WANG et al., 2020). Para superar este problema, podem ser aplicadas algumas

técnicas de derivatização, como a sililação, fazendo com que alguns destes compostos sejam convertidos em derivados mais voláteis, melhorando a capacidade de detecção destes analitos (WANG et al., 2020).

2.5.2 Fase gasosa

A fase gasosa derivada do processo de liquefação térmica apresenta 5 a 10% dos compostos orgânicos presentes na matéria prima e é constituída principalmente pelo CO₂ liberado durante a decomposição dos monômeros da biomassa por descarboxilação, que contribui para redução do teor de oxigênio no bio-óleo (CAO et al., 2017; GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). Porém, outros gases também costumam integrar esta fase gasosa em menor quantidade, como H₂, CO, CH₄ e hidrocarbonetos leves (BEIMS et al., 2020).

De acordo com Beims et al. (2020), muitos autores negligenciam a presença deste gás no balanço de massa devido ao seu baixo rendimento e consequentemente não quantificam nem caracterizam esta fração, como também foi evidenciado na Tabela 4. Entre os poucos autores que detalham a composição da fase gasosa obtida na liquefação térmica estão Valdez, Dickinson e Savage (2011), que utilizaram a microalga *Nannochloropsis sp.* como matéria prima e obtiveram em média 74% de dióxido de carbono, 10% de hidrogênio, 1,8% de metano, 0,7% de etano e 0,4% de eteno, todos percentuais em base molar, tendo encontrado ainda traços de NH₃, N₂O, NO_x e HCN. Processando folhas de diversos tipos de plantas, Cao et al. (2016) obtiveram fases gasosas com os seguintes percentuais volumétricos, em média: 72,0% de CO₂, 14,7% de H₂, 11,5% de CO e 1,8% de CH₄. Já Wang et al. (2013) encontraram uma composição um pouco diferente ao processar serragem de *pinus* na presença de carbonato de potássio, em percentuais mássicos: 59,2% de CO₂, 5,8% de CO, 5,1% de CH₄ e 29,9% de hidrocarbonetos leves na faixa de C₂ a C₅. Com o mesmo tipo de biomassa, Brand et al. (2013) obtiveram a composição média da fase gasosa em percentuais molares quando a água foi usada como solvente: 4,52% de CO₂, 0,37% de CO, 0,02% de H₂, 0,41% de CH₄, 0,04% de etano, 0,04% de eteno e 0,06% de hidrocarbonetos leves na faixa C₃ a C₇. Quando o solvente usado na reação foi etanol, os percentuais molares médios foram 0,82% de CO₂, 1,99% de CO, 0,02% de H₂, 0,80% de CH₄, 0,86% de etano, 0,63% de eteno e 0,03% de hidrocarbonetos leves na faixa C₃ a C₇.

Estes resultados concordam com a afirmação de Gollakota, Kishore e Gu (2018), em que a concentração de dióxido de carbono é bem maior que a dos demais componentes nos experimentos com água como solvente. É possível ver também que o hidrogênio é o segundo componente mais abundante na maioria dessas misturas gasosas. De acordo com Cao et al.

(2017), o baixo percentual de CO em relação ao CO₂ nos experimentos hidrotérmicos indica que a remoção de oxigênio de fato ocorre por descarboxilação e não por descarbonilação, ou ainda que parte do CO produzido é convertido em CO₂ e H₂ por meio de reações de gas shift.

Algumas alternativas para aumentar a viabilidade econômica da liquefação térmica no contexto de biorrefinaria passam pelo aproveitamento da fase gasosa, como por exemplo, convertendo esta corrente em combustíveis leves ou purificando o dióxido de carbono e o hidrogênio para uso interno ou para comercialização. Segundo Beims et al. (2020), a liberação deste produto na atmosfera exigiria tratamento, o que aumentaria o custo do processo.

2.5.3 Fase aquosa

Na liquefação hidrotérmica há produção de uma grande quantidade de fase aquosa, composta basicamente por água e compostos orgânicos hidrossolúveis, entre eles açúcares, ácidos orgânicos, álcoois, cetonas, fenóis e hidrocarbonetos, além de outros compostos orgânicos (BEIMS et al., 2020; CAO et al., 2017; GU et al., 2019). Vale lembrar que este é um produto que só aparece quando o solvente utilizado na reação é a água, pois quando se usa um solvente orgânico, forma-se apenas uma fase líquida que contém o bio-óleo e o solvente (BEIMS et al., 2020). Dependendo do tipo de biomassa e das condições de processo, esta fase aquosa pode apresentar rendimento entre 20 e 50%, contendo de 10 a 50% do carbono e de 50 a 70% do nitrogênio envolvidos no processo (CAO et al., 2017). A Tabela 6 mostra algumas características de fases aquosas derivadas de diferentes tipos de biomassa, que também variam de acordo com a matéria prima e com as condições de processo.

Assim como a corrente gasosa, a valorização da fase aquosa também é fundamental para o desenvolvimento do processo e sua viabilidade econômica e ambiental, principalmente devido ao seu grande volume produzido. Para isso, os compostos dissolvidos podem ser aproveitados para geração de hidrogênio por meio da gaseificação ou convertidos em biogás através da digestão anaeróbia (BEIMS et al., 2020; KRUSE; DAHMEN, 2018). Além disso, podem ser usados sistemas biológicos integrados, como uma fermentação aeróbia seguida de uma digestão anaeróbia. Porém, a presença de compostos tóxicos na fase aquosa, como fenóis e heterocíclicos nitrogenados, pode ser prejudicial para os microorganismos e isso exige uma separação ou inibição antes da aplicação do processo biológico (GU et al., 2019).

Tabela 6 – Valores médios de alguns parâmetros de fases aquosas de liquefação térmica produzidas a partir de diferentes biomassas e condições de processo.

Biomassa	Condições ¹	pH	COT ² (g/L)	DQO ³ (g/L)	NT ⁴ (g/L)
Palha de arroz	170-320°C; 0,5-4 h; 10%	4,62	7,10	20,18	N.A.
Caule de milho	260°C; 0 h; 20%	N.A.	28,60	76,19	N.A.
Grão de milho de destilaria (seco)	350°C; 20 min; 80%	7,00	57,50	N.A.	16,45
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	260-300°C; 30-90 min; 15-35%	8,03	N.A.	83,35	21,35
<i>Spirulina sp.</i>	220°C; 1 h; 25%	8,24	78,96	185,10	21,53
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	350°C; 15 min; 9%	8,40	12,74	N.A.	4,82

Fonte: Adaptado de Gu et al. (2019). N.A.: Não apresentado. ¹Temperatura de reação; tempo de reação; razão sólido/solvente; ²Carbono orgânico total; ³Demanda química de oxigênio; ⁴Nitrogênio total

Outra alternativa seria reutilizar a fase aquosa resultante como “solvente” para o processo de liquefação, que no estudo de Zhu et al. (2015) resultou num aumento de 4% no rendimento de bio-óleo obtido a partir de palha de cevada. Já no caso da biomassa de algas, é produzida uma corrente aquosa rica em nitrogênio, como visto na Tabela 6, e devido à importância deste elemento para o crescimento das microalgas, é possível recircular o efluente após uma gaseificação parcial e utilizá-lo como meio de cultivo para novas algas (KRUSE; DAHMEN, 2018).

2.5.4 Resíduo sólido

Os resíduos sólidos são compostos pelas cinzas, provenientes do conteúdo mineral da biomassa, e pelo *biochar*, semelhante ao produto da carbonização e formado por compostos de alto peso molecular, além de eventuais resíduos de biomassa não reagida. Apesar de alto percentual de carbono em sua composição, este sólido armazena menos energia que o bio-óleo e o biogás (CAO et al., 2017; KRUSE; DAHMEN, 2018). Sobre o mecanismo de formação do *biochar*, normalmente se atribui sua geração ao processo de repolimerização de compostos reativos originados na liquefação térmica em altos tempos de residência (BEIMS et al., 2020).

De acordo com Cao et al. (2017), o *biochar* proveniente da liquefação hidrotérmica tem baixa porosidade e área superficial, o que dificulta seu uso como adsorvente, porém, pode ser

quimicamente ativado para se tornar apto para esta aplicação. Por outro lado, Leng et al. (2015) obtiveram resíduos sólidos brutos da liquefação de três biomassas diferentes (microalga *Spirulina*, palha de arroz e lodo de esgoto) usando etanol como solvente, e mostraram que em todos os casos a capacidade de adsorção máxima de azul de metileno foi maior que a reportada na literatura para resíduos sólidos de pirólise. Apesar de ter menor área superficial que o *biochar* da pirólise, o produto da liquefação apresenta mais grupos funcionais polares em sua superfície, o que pode justificar este resultado.

Outra aplicação importante para este subproduto é a remediação do solo, pois as cinzas contêm alguns nutrientes que podem ser usados como aditivos, além de ser um produto de fácil manuseio e armazenamento devido à sua natureza estável e atóxica (CAO et al., 2017). Neste caso, sua capacidade de adsorção e a presença de grupos funcionais como carboxil, carbonil e fenol na superfície também são importantes, pois permitem a captura de contaminantes, inclusive de metais pesados (BEIMS et al., 2020). Assim como os produtos da carbonização, o *biochar* de liquefação térmica também pode ser queimado para gerar energia, usado na fabricação de materiais avançados para células combustíveis ou para sequestro de carbono (CAO et al., 2017; KRUSE; DAHMEN, 2018).

Assim como o bio-óleo, o rendimento de resíduo sólido varia muito de acordo com a biomassa e as condições de processo utilizadas. Valdez, Dickinson e Savage (2011) conseguiram rendimentos menores que 10% em massa a partir da liquefação de algas do gênero *Nannochloropsis*. Já nos trabalhos de Baloch et al. (2018) e Jindal e Jha (2016b), onde foram usados respectivamente bagaço de cana e serragem, que são biomassas lignocelulósicas, os rendimentos em resíduo sólido ficaram entre 25 e 65%. De fato, segundo Yang, He e Yang (2019) o rendimento de resíduo sólido na liquefação de biomassas ricas em lignina é geralmente alto, entre 30 e 40% em peso, aproximadamente. Porém, Dimitriadis e Bezergianni (2017) disseram que esse percentual pode ser diminuído com o uso de catalisadores.

2.6 INFLUÊNCIA DO SOLVENTE UTILIZADO SOBRE O PRODUTO

O solvente utilizado na liquefação térmica da biomassa exerce um papel importante sobre o rendimento, composição e propriedades do bio-óleo produzido. Dentre as principais funções do solvente no processo estão a decomposição da matéria prima, o fornecimento de hidrogênio ativo e a diluição dos produtos para evitar reações reversas (AYSU; KÜÇÜK, 2013; BALOCH et al., 2018). Como a estrutura química, a polaridade e as ligações intermoleculares no solvente influenciam nas características dos produtos, a sua seleção deve ser feita de maneira

cuidadosa, com o objetivo de maximizar principalmente o rendimento e a eficiência energética do bio-óleo (WATSON et al., 2019).

Demirkaya, Dal e Yüksel (2019) classificam os solventes para liquefação térmica em três categorias de acordo com sua polaridade e capacidade de doar hidrogênio. Os solventes polares próticos são aqueles que apresentam moléculas polares e são capazes de doar hidrogênio; alguns exemplos desse tipo de solvente são a água e os álcoois. Os solventes polares apróticos, assim como os anteriores, têm dipolo permanente em suas moléculas, mas não são capazes de doar hidrogênio, como a acetona e a acetonitrila. Por fim, os solventes não polares são aqueles que possuem constante dielétrica muito baixa e não são miscíveis em solventes polares, como o hexano e o benzeno.

A água é o solvente mais utilizado para liquefação de biomassa devido ao seu baixo custo, por estar naturalmente presente na biomassa, por ser um solvente ambientalmente menos agressivo e por atuar também como catalisador e reagente. Nas condições de reação, a viscosidade da água diminui bastante, permitindo que compostos da biomassa que seriam insolúveis à temperatura ambiente possam ser solubilizados (BEIMS et al., 2020; DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017; WANG et al., 2013). A Tabela 7 mostra como algumas propriedades da água variam com a alteração da temperatura e da pressão.

Tabela 7 – Propriedades da água sob diversas condições de temperatura e pressão.

	Condições ambiente	Água quente pressurizada			Água supercrítica
Temperatura (°C)	25	250	350	400	400
Pressão (MPa)	0,1	5,0	25,0	25	50
Densidade (g cm ⁻³)	1,00	0,80	0,60	0,17	0,58
Constante dielétrica (F m ⁻¹)	78,50	27,10	14,07	5,90	10,50
Produto iônico	14,0	11,2	12,0	19,4	11,9
Capacidade calorífica (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	4,22	4,86	10,10	13,00	6,80
Viscosidade dinâmica (mPa s)	0,890	0,110	0,064	0,030	0,070

Fonte: Adaptado de Toor; Rosendahl e Rudolf (2011)

Analisando estes dados, é possível ver que as propriedades da água nas três condições diferem significativamente. A viscosidade, a densidade e a constante dielétrica tendem a diminuir quando a pressão e a temperatura aumentam em direção ao estado supercrítico. Por outro lado, a capacidade calorífica tende a aumentar quando estas duas variáveis aumentam. Já

o produto iônico aumenta quando as condições se aproximam do ponto crítico, mas tende a diminuir quando este ponto é ultrapassado, assim como foi apresentado na Figura 4. De acordo com Toor, Rosendahl e Rudolf (2011), a diminuição da constante dielétrica também faz com que a solubilidade de orgânicos hidrofóbicos aumente e a densidade relativamente alta da água quente pressurizada combinada com o elevado produto iônico contribuem para o favorecimento de reações iônicas. Já nas condições supercríticas, as reações de radicais predominam e isso favorece a gaseificação.

O uso da água como solvente na liquefação hidrotérmica também leva a algumas desvantagens, como a perda de compostos orgânicos para a fase aquosa, que necessita de tratamento posterior; a maior adesão do óleo ao resíduo sólido após o resfriamento do sistema e a obtenção de um óleo com baixo teor de carbono e alto teor de oxigênio, resultando num menor poder calorífico (BEIMS et al., 2020; BRAND et al., 2013; LIU et al., 2013). A diminuição da constante dielétrica também leva à precipitação de alguns sais presentes na água ou na biomassa, que pode levar a incrustações e entupimento nos componentes do sistema, como reatores e tubulações (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). Além disso, como a água próxima ao ponto crítico proporciona um ambiente bastante corrosivo, é preciso que o reator seja construído de materiais especiais (BEIMS et al., 2020).

Entre os solventes orgânicos, o etanol é o mais usado na liquefação térmica. Em relação à água, este álcool apresenta algumas vantagens, como menor constante dielétrica, dissolução mais fácil de moléculas de peso molecular relativamente alto, maior capacidade de doação de hidrogênio e maior facilidade na separação dos produtos, porém, o custo operacional do processo usando etanol é mais alto (BEIMS et al., 2020; BRAND et al., 2013; DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017). Quando se opera em condições supercríticas, o desempenho do processo melhora, já que se forma uma fase única no interior do reator e permite a solubilização de compostos que normalmente não são solúveis em líquidos e gases (LIU et al., 2013; WANG et al., 2013). Como o ponto crítico do etanol é mais baixo que o da água, é possível operar em condições mais brandas, com menor corrosividade e obter melhores rendimentos (DEMIRKAYA; DAL; YÜKSEL, 2019; LIU et al., 2013). Do ponto de vista ambiental, Liu e Zhang (2008) destacam que é interessante que os solventes sejam obtidos a partir da própria biomassa para evitar o uso de derivados do petróleo, o que torna o etanol mais vantajoso que outros solventes orgânicos. Outra vantagem importante do etanol em relação à água como solvente na liquefação térmica é que os produtos líquidos ficam concentrados em apenas uma fase e o bio-óleo pode ser recuperado simplesmente pela evaporação do solvente (BEIMS et al., 2020).

Alguns autores compararam o efeito da água e do etanol sobre o rendimento de bio-óleo. Brand et al. (2013) utilizaram os dois solventes para liquefação de serragem de *pinus*, na qual foi observado um rendimento três vezes maior com etanol, principalmente devido à sua capacidade de estabilizar intermediários de reação e reduzir a repolimerização, gerando óleos mais leves. O mesmo resultado foi obtido por Baloch et al. (2018) trabalhando com bagaço de cana. Já Jindal e Jha (2016b) trabalharam com palha de arroz e concluíram que o rendimento foi maior com água como solvente e esta divergência foi justificada pelo método do cálculo do rendimento, baseado na densidade e no volume de gás, diferente dos outros autores que calculam o rendimento a partir da massa de bio-óleo, porém, o óleo obtido com uso do etanol apresentou maior estabilidade.

É possível também utilizar misturas entre solventes. Segundo Beims et al. (2020), há um efeito sinérgico na mistura entre água e etanol, já que enquanto a água promove a hidrólise da celulose e da hemicelulose, o etanol atua na despolimerização da lignina. No trabalho de Chumpoo e Prasassarakich (2010) foram utilizados etanol puro e misturas com água para tratar bagaço de cana seco numa atmosfera rica em H_2 e o maior rendimento de óleo foi observado na mistura com 95% de etanol. Já Liu et al. (2013) obtiveram maior rendimento em bio-óleo de palha de arroz com a mistura contendo 50% de etanol. Por sua vez, a conversão e o rendimento máximos obtidos por Chen e Long (2016) na liquefação de bagaço de cana foram atingidos com etanol 70%.

Alguns autores também investigaram outros solventes, além da água e do etanol. Liu e Zhang (2008) realizaram experimentos de liquefação térmica de madeira de *pinus* usando água, acetona e etanol como solvente e a maior produção de óleo foi atingida quando foi usado o etanol. Wang et al. (2013) promoveram a liquefação de serragem de *pinus* usando dióxido de carbono supercrítico, acetona, etanol e água como solvente. As maiores conversões e rendimentos também foram obtidos com etanol e os menores com água. Além destes dois solventes, Kosinkova et al. (2015) utilizaram o licor negro, subproduto aquoso gerado na indústria da celulose, tendo obtido o maior rendimento para este solvente usando bagaço de cana como biomassa. Os motivos apontados pelos autores foram a basicidade do licor negro que catalisam a reação e a presença de resíduos orgânicos que fornecem reagentes adicionais para conversão. Já para Aysu e Küçük (2013), o solvente mais efetivo na liquefação de *Ferula orientalis* foi a acetona quando comparado com etanol, metanol, 2-propanol e 2-butanol. Por fim, Demirkaya, Dal e Yüksel (2019) investigaram a liquefação de casca de avelã usando etanol e acetona como solventes e o maior rendimento em óleo foi encontrado para a mistura dos dois solventes na mesma proporção em volume. Segundo estes autores, como a polaridade da

acetona é quase metade da do etanol, o primeiro dissolve os compostos menos polares, enquanto o segundo dissolve os mais polares, produzindo um efeito sinérgico.

2.7 CATALISADORES PARA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA

O uso de catalisadores no processo de liquefação térmica tem como principal objetivo o aumento do rendimento em óleo e a diminuição na formação de *biochar* (CHUMPOO; PRASASSARAKICH, 2010; DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017). Além disso, eles também contribuem para a inibição de reações secundárias, decomposição de macromoléculas da biomassa, redução do índice de condensação e repolimerização de intermediários e aumento da taxa de reação (CAO et al., 2017; JINDAL; JHA, 2016a; XUE et al., 2016).

Há diversos tipos de catalisadores disponíveis para liquefação térmica, que podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos, de acordo com a solubilidade no solvente utilizado na reação. A escolha do catalisador adequado depende das propriedades e do tipo de biomassa empregada e uma seleção incorreta pode inclusive causar um efeito negativo sobre a reação (DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017). A quantidade de catalisador também é um fator importante, visto que um excesso pode inibir reações desejadas, enquanto que uma concentração insuficiente pode não provocar uma melhoria significativa na taxa de reação (CAO et al., 2017).

Os catalisadores homogêneos, que são solúveis no solvente da liquefação, atuam quebrando ligações entre carbonos e favorecem as reações de hidrólise e desidratação. Geralmente, consistem em ácidos e seus sais correspondentes, cátions de metais de transição e compostos alcalinos (GALADIMA; MURAZA, 2018). Dentre os ácidos mais usados, destacam-se o fosfórico, o fórmico, o perclórico, o clorídrico e o sulfúrico. Porém, o uso de ácidos fracos como catalisador tem levado à produção de bio-óleos com alto teor de oxigênio, enquanto que a utilização de ácidos fortes é inviável em aplicações industriais devido à alta corrosividade (CAO et al., 2017; XUE et al., 2016).

Os catalisadores homogêneos alcalinos são os mais usados, principalmente KOH, NaOH, K_2CO_3 e Na_2CO_3 . Eles atuam neutralizando os radicais que posteriormente passariam por repolimerização para formar o *biochar* e favorecem as reações de produção de hidrogênio, que por sua vez, atua como agente redutor, reduzindo o teor de oxigênio no bio-óleo e melhorando seu poder calorífico (XUE et al., 2016). Seu uso é vantajoso devido à facilidade em promover reações de despolimerização de biomassa lignocelulósica em meio hidrotérmico (CAO et al., 2016; JINDAL; JHA, 2016a), mas por outro lado, há evidências de que os hidrocarbonetos favorecidos pela reação catalisada não são adequados para combustíveis

líquidos, necessitando de um maior esforço no processo de *upgrading* realizado após a liquefação (GALADIMA; MURAZA, 2018).

Diversos autores apontam o carbonato de potássio (K_2CO_3) como o melhor catalisador homogêneo, cujo mecanismo foi apresentado por Toor, Rosendahl e Rudolf (2011). No trabalho apresentado por Wang et al. (2013), o uso de K_2CO_3 na liquefação de serragem de *pinus* fez com que o rendimento em bio-óleo dobrasse em relação ao processo não catalítico. Já Singh et al. (2015), usando K_2CO_3 e KOH para catalisar a liquefação de biomassas agrícolas e florestais, obtiveram maior rendimento em bio-óleo com o uso do carbonato e da biomassa de origem agrícola: uma solução de K_2CO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi suficiente para aumentar o rendimento de bio-óleo de 25 para 34%, a uma temperatura de 280°C e um tempo de reação de 15 minutos. Estes resultados concordam com o exposto por Jindal e Jha (2016b), que mostram que os sais básicos foram mais ativos que seus hidróxidos correspondentes na liquefação hidrotérmica de uma mistura de serragem de diversos tipos de madeira e ainda apresentam a seguinte ordem de reatividade de acordo com a conversão de biomassa e o rendimento de bio-óleo: $K_2CO_3 > KOH > Na_2CO_3 > NaOH$. Kaur et al. (2020) também compararam os efeitos do hidróxido e do carbonato de potássio sobre a liquefação hidrotérmica de folhas e caules de mamona (*Ricinus communis*) e o rendimento em bio-óleo da reação catalisada pelo carbonato foi quase o dobro quando comparado com a reação em que o hidróxido foi utilizado.

A introdução dos catalisadores heterogêneos – insolúveis no solvente da reação – na liquefação térmica ocorreu para superar alguns desafios no uso dos homogêneos, como a inviabilidade de separação e reutilização. Geralmente consistem em metais de transição, como platina, paládio, rutênio, cobalto, molibdênio e níquel, que induzem a formação de compostos aromáticos, cetonas e ácidos no bio-óleo; ou zeólitas, muito eficientes na remoção de oxigênio dos compostos formados. Além disso, podem ser usados catalisadores combinados de metais e zeólitos, que aumentam ainda mais o rendimento de óleo (CAO et al., 2017; ONG et al., 2019). Além da possibilidade de reutilização do catalisador, que reduz o impacto ambiental de seu uso, os catalisadores heterogêneos apresentam alta resistência às condições do processo, podendo ser usados em condições mais severas que os homogêneos (GALADIMA; MURAZA, 2018). Porém, os mesmos podem sofrer sinterização, limitação de difusão, dissolução, envenenamento e inativação, sendo necessária uma corrente de gás redutor para evitar estes problemas (CAO et al., 2017; XUE et al., 2016).

Wang et al. (2013) compararam o desempenho de quatro tipos de zeólitos na liquefação de serragem de *pinus*, concluindo que as quatro apresentaram rendimentos em bio-óleo semelhantes e maiores que os testes com KOH e K_2CO_3 ; porém, o maior rendimento foi obtido

com o uso de FeSO_4 . O trabalho de Cheng et al. (2017) comparou zeólitos impregnados com zinco em vários percentuais e o melhor rendimento em bio-óleo foi alcançado com o catalisador contendo 15% em zinco. Govindasamy, Sharma e Subramanian (2019), por sua vez, estudaram o efeito de doze catalisadores heterogêneos sobre a liquefação de bagaço de cana-de-açúcar e o que levou ao maior rendimento e menor teor de oxigênio foi o óxido de ferro e cobalto.

Alguns autores também compararam o desempenho de catalisadores homogêneos e heterogêneos. Sun et al. (2010) estudaram a liquefação térmica de *Paulownia* na presença de ferro e carbonato de sódio como catalisadores e seus resultados mostraram que o maior rendimento em bio-óleo foi obtido com o uso do ferro, enquanto o menor rendimento em resíduo sólido foi atingido com o uso do catalisador homogêneo. O carbonato de potássio mostrou melhor desempenho no trabalho de Bi et al. (2017), cujo bio-óleo apresentou maior rendimento quando comparado a outros catalisadores homogêneos (hidróxido de potássio e ácido fórmico) e heterogêneos (níquel em sílica alumina, fosforeto de níquel e zeólita ZSM-5) na liquefação de bagaço de sorgo pré-tratado. Os estudos de Yan et al. (2018) sobre liquefação de bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de sódio e zeólita ZSM-5 mostraram que o rendimento em bio-óleo diminuiu conforme a concentração de NaOH aumentou e praticamente não foi afetado pela variação na quantidade de ZSM-5, mas ambos melhoraram o poder calorífico do produto. Já Chen et al. (2019) avaliaram o efeito do óxido de cobre e do hidróxido de sódio na liquefação de resíduo agrícola de milho e concluíram que o uso dos dois catalisadores na mesma reação provocam um efeito sinérgico na produção de bio-óleo, de forma que o rendimento é bem maior que aqueles obtidos quando cada catalisador foi usado individualmente. Por fim, Wu et al. (2019), ao avaliarem o desempenho de dois catalisadores homogêneos (NaOH e KOH) e um heterogêneo (Pd/C) sobre a liquefação térmica de eucalipto, concluíram que o hidróxido de sódio levou ao maior rendimento em bio-óleo nas duas temperaturas testadas, 260°C e 300°C.

2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Em qualquer experimento, existe uma grande quantidade de fatores que atuam sobre o sistema e modificam as respostas ou parâmetros de saída, ou seja, o sistema em estudo atua com uma função matemática que correlaciona estes fatores e respostas, que muitas vezes precisa ser conhecida para melhor compreensão da natureza e da operação do sistema em questão (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS 2010). Neste contexto, o planejamento experimental se mostra como uma excelente ferramenta para entender e quantificar os efeitos destas diferentes variáveis de forma conjunta, detectando inclusive os efeitos de interação entre

elas, o que não seria possível se cada fator fosse estudado de forma independente (YERRAYYA et al., 2022).

Existem diversas maneiras de planejar um experimento, como os planejamentos fatoriais completos, os fatoriais fracionários e as matrizes ortogonais de Taguchi, que devem ser cuidadosamente selecionados de acordo com as variáveis estudadas e com o objetivo do estudo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS 2010; YERRAYYA et al., 2022). Se o objetivo for determinar quais fatores exercem influência sobre as respostas, mas sem a necessidade de descrever rigorosamente esta influência, os planejamentos fatoriais de dois níveis são bastante úteis, já que eles são capazes de organizar os experimentos de tal forma que eles possam fornecer estatisticamente a magnitude dos efeitos de cada fator, além da possibilidade de ampliá-los para compor planejamentos mais sofisticados e obter mais informações (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS 2010; KAUR et al., 2020).

Quando o número de fatores de interesse não é muito grande, Kaur et al. (2020) e Yerrayya et al. (2022) recomendam a utilização de um planejamento fatorial completo, que consiste na realização de 2^n experimentos (em que n é o número de fatores independentes) que cobrem todas as combinações possíveis entre os dois níveis de cada fator. Ainda de acordo com Kaur et al. (2020), este tipo de planejamento é adequado por ser ortogonal, ou seja, o efeito de cada fator pode ser determinado de forma independente, e por ser balanceado, já que cada combinação de fatores está presente no planejamento no mesmo número de vezes. Por outro lado, quando o número de fatores é muito grande, há uma grande possibilidade de que muitos deles não sejam significativos para a resposta. Neste caso, Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) recomendam um planejamento fatorial fracionário, em que apenas uma parte das combinações possíveis entre os níveis de cada fator são testadas. Desta forma, é possível eliminar algumas variáveis de entrada para que seja viável realizar um planejamento completo com os fatores restantes, já que um dos principais objetivos destes planejamentos é obter a maior quantidade de informações com o menor número de experimentos possível.

Após a realização dos experimentos e a quantificação dos efeitos de cada fator, é possível realizar uma análise de variância sobre estes resultados. De acordo com Kaur et al. (2020), nesta análise são determinadas as somas quadráticas associadas a cada fator e suas interações para que a variabilidade do processo seja descrita em função dos efeitos. Além disso, a análise também fornece os valores p associados a cada efeito, que comparado como nível de confiança adotado permite que cada um deles seja estatisticamente classificado como significativo ou não significativo para a resposta de interesse. Outro método que pode ser empregado para aprofundar o conhecimento nas relações entre fatores e respostas é a

metodologia de superfícies de resposta. Segundo Gan e Yuan (2013), esta metodologia fornece um polinômio que correlaciona a magnitude dos efeitos com os fatores significativos usando o método dos mínimos quadrados. Neste caso, cada termo do polinômio também possui um valor p associado, que vai definir se ele é estatisticamente significativo ou não, no nível de confiança adotado, e assim o modelo resultante pode ser linear ou quadrático. Ainda de acordo com Gan e Yuan (2013), estes modelos matemáticos construídos a partir de planejamentos experimentais só podem ser aplicados para os mesmos sistemas que o geraram, ou seja, o mesmo reator, o mesmo catalisador, a mesma biomassa, e assim por diante. Neste sentido, Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) também alertam que esses modelos só são válidos para a região compreendida entre os níveis testados de cada fator e não podem ser extrapolados para qualquer valor das variáveis de entrada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado nesse estudo foi cedido pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR) e armazenado em embalagens fechadas a temperatura ambiente. Quando recebida, a biomassa apresentava o aspecto da Figura 7 e antes de ser usada nas reações de liquefação foi submetida a moagem, para que o tamanho máximo de partícula fosse de 0,85 mm, mesmo tamanho utilizado por Yan et al. (2018) durante seus experimentos.

Figura 7 – Bagaço de cana-de-açúcar bruto recebido do Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), antes do processo de moagem.



Fonte: O Autor (2020)

Esta porção de bagaço de cana-de-açúcar tinha sido previamente caracterizada pelo próprio LNBR. O teor de cinzas, de extrativos e de lignina insolúvel foram determinados por gravimetria, enquanto que o teor de lignina solúvel e de carboidratos (celulose e hemicelulose) foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. A Tabela 8 reproduz a composição da biomassa que consta no laudo de análise.

Tabela 8 – Composição do bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho, conforme laudo de ensaios fornecido pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR).

Parâmetro	Valor médio (%)	Desvio Padrão
Cinzas totais	0,94	N.A.
Extrativos	2,61	0,52
Lignina insolúvel	23,34	0,36
Lignina solúvel	3,12	0,32
Celulose	42,61	0,51
Hemicelulose	28,66	0,46
Balanço de massa	101,29	0,21

Fonte: LNBR (2019). N.A.: Não apresentado

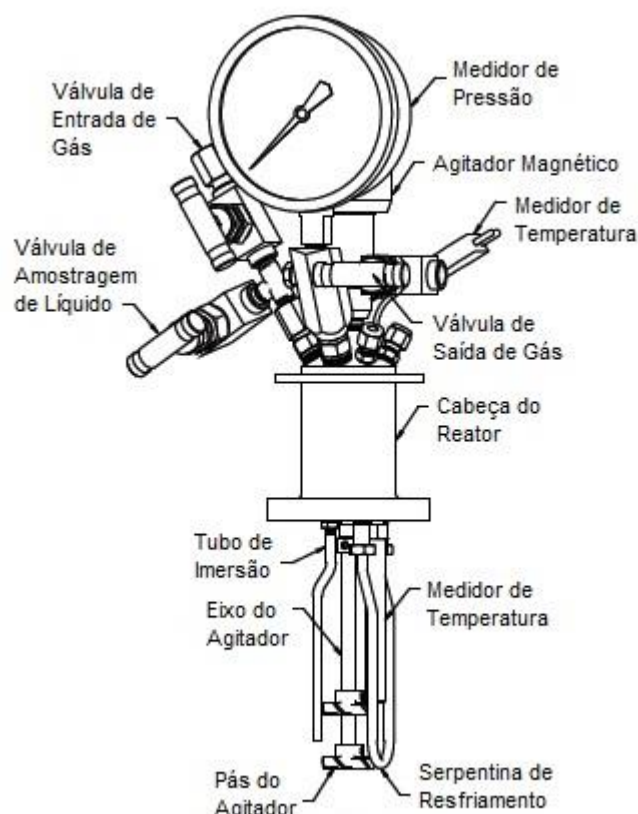
O processo de liquefação térmica foi realizado em um reator de alta pressão e alta temperatura (Modelo 4576, Parr Instrument) com volume total de 250 mL, construído com liga de aço inoxidável T316 e equipado com um sistema de agitação e um bloco de aquecimento externo. A Figura 8 mostra o aparato experimental, que inclui o reator, o bloco de aquecimento e o módulo controlador, enquanto que a Figura 9 apresenta um esquema dos elementos internos e externos do reator.

Figura 8 – Reator Parr 4576 usado no processo de liquefação térmica.



Fonte: O Autor (2020)

Figura 9 – Cabeça do reator Parr 4576, com destaque para seus elementos internos e externos.



Fonte: Adaptado de Parr (2013).

A seguir, serão apresentados os procedimentos experimentais para obtenção de bio-óleo usando água e etanol como solventes.

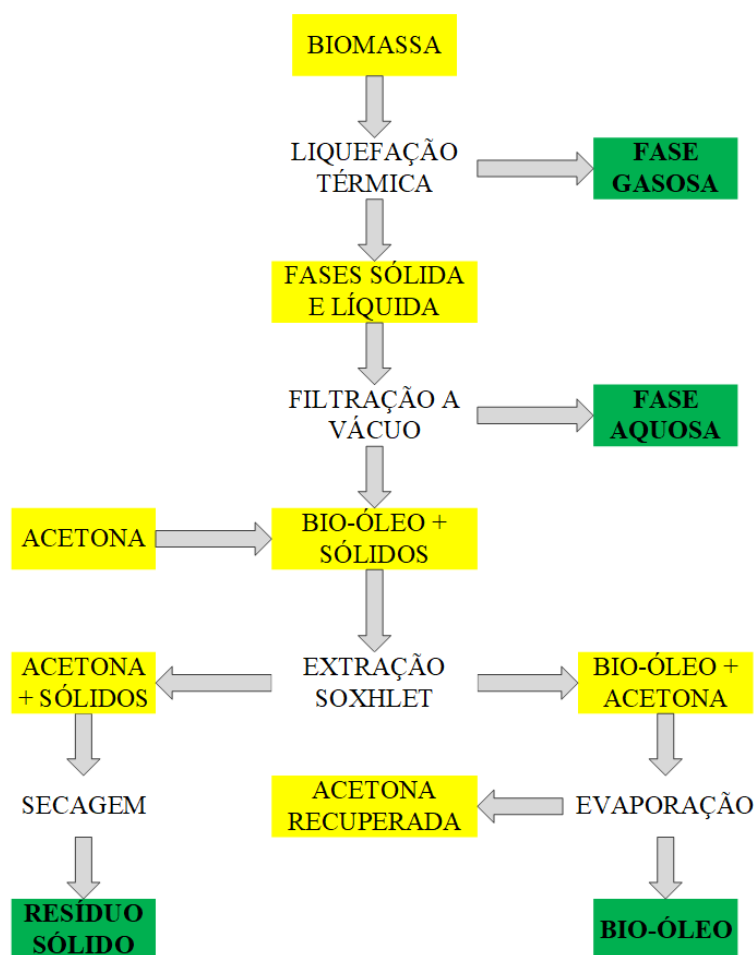
3.1 LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

Em cada experimento, 12 g de bagaço de cana-de-açúcar foram colocados no interior do reator juntamente com 108 g de água destilada, mantendo assim uma concentração mássica de 10% de biomassa no sistema reacional, mesmo valor usado por Brand et al. (2014) e Long et al. (2016). Nos experimentos com uso de catalisador, a água destilada foi substituída por uma solução de carbonato de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Anidrol, 98%). Em seguida, o reator foi fechado e o ar que permaneceu em seu interior foi purgado com gás nitrogênio (Air Liquide, 99,999%) por três vezes, criando uma atmosfera inerte. Para minimizar a evaporação do solvente durante o processo, o reator foi pressurizado com nitrogênio até atingir uma pressão de 50 bar, que foi reportada por Brand et al. (2013) como a pressão inicial que retorna maior conversão e rendimento de bio-óleo. Então, a temperatura de reação desejada e a velocidade de rotação do

agitador (100 rpm) foram configuradas através do módulo controlador para que a reação fosse iniciada, com aquecimento do conteúdo a uma taxa média de $4,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. É importante citar que durante o experimento a pressão do sistema varia em função da temperatura e que não há nenhum tipo de controle externo sobre esta variável. Os tempos de reação descritos neste trabalho foram medidos desde o momento que o reator atingiu a temperatura desejada até o momento que o aquecedor foi desligado (TOOR et al., 2013), quando foi introduzida uma corrente de água fria através da serpentina no interior do reator com o objetivo de resfriar o seu conteúdo ao final da reação.

A Figura 10 apresenta as etapas de separação dos produtos, que serão detalhadas em seguida.

Figura 10 – Fluxograma mostrando as etapas de separação dos quatro produtos da liquefação hidrotérmica.



Fonte: Adaptado de Brand et al. (2013)

Quando o reator foi resfriado a uma temperatura menor que 45°C , ele foi completamente despressurizado e aberto, liberando assim a fase gasosa junto ao nitrogênio introduzido no

sistema. Em seguida, seu conteúdo foi vertido em um sistema de filtração a vácuo, em que um papel de filtro com massa previamente determinada reteve o bio-óleo e o resíduo sólido. Portanto, o filtrado obtido nesse processo corresponde à fase aquosa.

O material que permaneceu aderido às paredes do reator e aos seus elementos internos foi removido com auxílio de algodões previamente pesados e embebidos em acetona (Química Moderna, 99,5%). Para separar o bio-óleo do resíduo sólido foi realizada uma extração Soxhlet: os algodões, os papéis de filtro e a torta de filtração da etapa anterior foram colocados em um cartucho de papel e submetidos à extração com acetona durante 8 horas. Este solvente foi escolhido por ser usado na maioria dos trabalhos apresentados na Tabela 4. Como o rendimento e a composição dos produtos pode ser influenciado pela escolha do solvente de extração (VALDEZ; DICKINSON; SAVAGE, 2011), a utilização da acetona permite uma melhor comparação com trabalhos já publicados.

Após essa separação, a fase insolúvel em acetona foi seca durante 24 h a temperatura ambiente e foi denominada como resíduo sólido. Sua massa foi determinada por diferença, já que os algodões e papéis de filtro tinham massas conhecidas. O extrato, por sua vez, foi levado a um rotaevaporador (Modelo MA-120, Marconi) a pressão reduzida (-150 mmHg) e 60°C, durante cerca de 2 horas, para que toda a acetona presente no extrato fosse evaporada. Assim, o material que permaneceu no balão do rotaevaporador foi denominado como bio-óleo e como esse balão também tinha massa conhecida, foi possível determinar a massa do produto em seu interior por diferença.

A conversão e os rendimentos de cada produto foram calculados pelas Equações 1 a 5 apresentadas a seguir, baseadas nas equações usadas por Singh et al. (2015) e Mathanker et al. (2020).

$$X = \frac{m_{biomassa} - m_{resíduo sólido}}{m_{biomassa}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 1})$$

$$R_{resíduo sólido} = \frac{m_{resíduo sólido}}{m_{biomassa}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 2})$$

$$R_{óleo} = \frac{m_{óleo}}{m_{biomassa}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

$$R_{fase gasosa} = \left(1 - \frac{m_{resíduo sólido} + m_{óleo} + m_{fase aquosa}}{m_{biomassa} + m_{solvente}} \right) \times 100\% \quad (\text{Eq. 4})$$

$$R_{fase aquosa} = 100\% - R_{resíduo sólido} - R_{óleo} - R_{fase gasosa} \quad (\text{Eq. 5})$$

nas quais “X” é a conversão, “R” são os rendimentos e “m” são as massas. Vale destacar que qualquer perda durante o processo de separação foi contabilizada como $R_{\text{fase aquosa}}$, visto que o rendimento dessa fração foi calculado por diferença.

Para avaliar a combinação de parâmetros de processo que levam ao maior rendimento de bio-óleo foi feito um planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central, envolvendo as variáveis temperatura final, tempo de reação e concentração de catalisador, que resulta em 9 condições diferentes. Em cada condição foram realizados experimentos em duplicata, inclusive no ponto central. O software Statistica® (versão 8, Statsoft) foi utilizado para o cálculo dos efeitos, dos erros experimentais, das variâncias e dos coeficientes, e o nível de confiança adotado foi de 95%. A Tabela 9 mostra os níveis selecionados para cada variável no planejamento, que foram baseados em dados disponíveis na literatura e em testes realizados anteriormente.

Tabela 9 – Níveis adotados para o planejamento experimental na liquefação hidrotérmica.

Parâmetros	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura final (°C)	300	325	350
Tempo de reação* (min)	0	15	30
Concentração de catalisador (K_2CO_3 , mol L^{-1})	0	0,25	0,5

Fonte: O Autor (2020) *Tempo medido a partir do momento em que a temperatura desejada é atingida.

O carbonato de potássio foi catalisador escolhido neste trabalho por ser o que leva a um maior rendimento de bio-óleo quando comparado com outros catalisadores alcalinos homogêneos (JINDAL; JHA, 2016c; MATHANKER et al., 2020). A concentração máxima de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é a mesma usada nos experimentos de Singh et al. (2015).

Após a determinação dos efeitos de cada variável e de suas interações, foi construído um modelo matemático para descrever o rendimento em função dos parâmetros significativos, para facilitar a determinação da condição associada ao maior rendimento de bio-óleo na região compreendida entre os níveis testados.

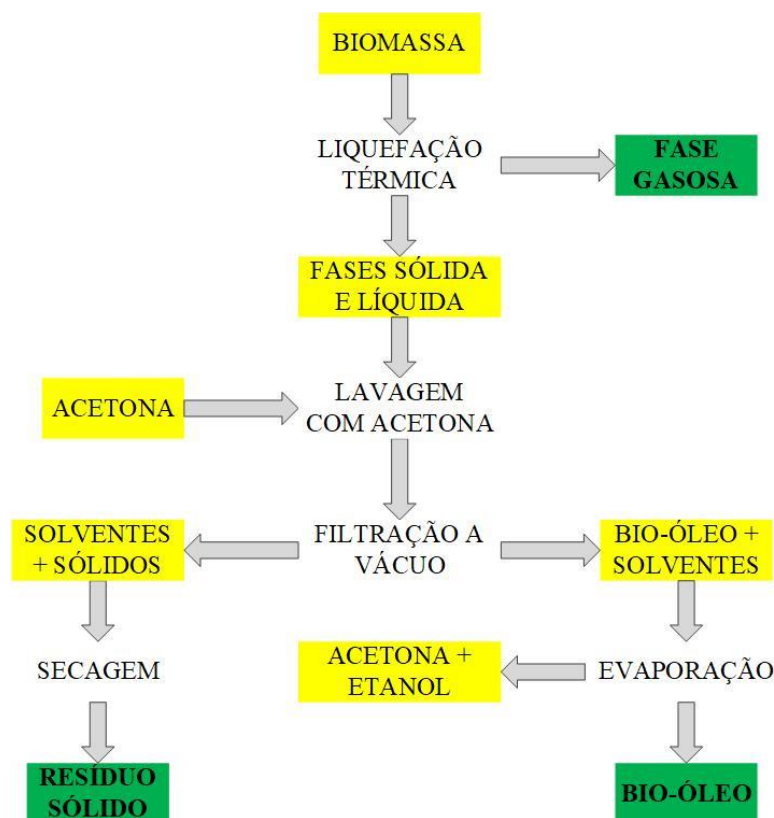
3.2 LIQUEFAÇÃO TÉRMICA COM ETANOL COMO SOLVENTE

A etapa de reação dos experimentos com etanol foi muito semelhante aos experimentos com água como solvente. Em cada reação, 12 g de bagaço de cana-de-açúcar foram colocados

no interior do reator juntamente com 108 g de etanol (Qhemis, 99,5%). Em seguida, o reator foi fechado, purgado com nitrogênio e depois pressurizado a 50 bar. A temperatura desejada e a velocidade de rotação do agitador de 100 rpm foram configuradas no módulo controlador para iniciar o processo e após o sistema ser submetido à temperatura escolhida durante o tempo desejado, o reator foi resfriado através da corrente de água fria que circulava numa serpentina em seu interior.

A Figura 11 apresenta as etapas de separação dos produtos no experimento com etanol, que também serão detalhadas em seguida. Como não há introdução de água no sistema, não há a produção de uma fase aquosa e, portanto, só existe uma fase líquida homogênea no processo.

Figura 11 – Fluxograma mostrando as etapas de separação dos produtos da liquefação térmica usando etanol como solvente.



Fonte: Adaptado de Brand et al. (2013)

Quando o reator foi completamente resfriado, despressurizado e aberto, seu conteúdo foi filtrado à vácuo usando um papel de filtro com massa conhecida. A torta de filtração foi lavada com acetona e depois foi seca durante 24 horas a temperatura ambiente para obtenção do resíduo sólido. A massa desse produto foi obtida por diferença, já que o papel de filtro já tinha sua massa determinada.

O filtrado, por sua vez, foi levado ao rotaevaporador (Modelo MA-120, Marconi) a pressão reduzida (-150 mmHg) e temperatura de 90°C. Durante cerca de 2 horas neste processo, todo o etanol e a acetona foram removidos da mistura por evaporação, assim como a água formada no reator, proveniente das reações de desidratação (BRAND et al., 2013). Por fim, o bio-óleo que permaneceu no balão foi pesado, e como a massa do balão já era conhecida, a massa do produto em seu interior foi determinada por diferença.

A conversão e os rendimentos de resíduo sólido e bio-óleo foram calculados pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente. Já a fase gasosa teve seu rendimento determinado pela Equação 6.

$$R_{fase\ gasosa} = 100\% - R_{resíduo\ sólido} - R_{óleo} \quad (Eq. 6)$$

na qual R representa os rendimentos. Neste caso, o rendimento da fase gasosa também inclui as perdas que ocorrem em todo o processo, já que este parâmetro é calculado por diferença.

O catalisador não foi utilizado em nenhum dos experimentos com etanol, pois o carbonato de potássio é insolúvel neste solvente. Portanto, a determinação da combinação de parâmetros de processo que levam ao maior rendimento em bio-óleo nos experimentos com etanol foi feita através de um planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central, que requer ensaios em 5 condições diferentes. Em todas as condições foram feitos experimentos em duplicata, inclusive no ponto central, e o nível de confiança adotado foi de 95%, assim como nas reações que utilizaram água como solvente. Os níveis de cada variável deste planejamento estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Níveis adotados para o planejamento experimental na liquefação térmica com etanol.

Parâmetros	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura final (°C)	280	290	300
Tempo de reação* (min)	0	15	30

Fonte: O Autor (2021) *Tempo medido a partir do momento em que a temperatura desejada é atingida.

Como o objetivo dos experimentos com etanol neste trabalho era comparar os resultados com os da liquefação hidrotérmica, foram avaliados os mesmos tempos de reação, 0 e 30 minutos. Quanto à temperatura, foram escolhidas as de 280°C e 300°C, devido às limitações do equipamento quanto à pressão desenvolvida durante a reação, que atingem cerca de 250 bar a

300°C. Além disso, a essas temperaturas e pressões o etanol já se encontra na condição de fluido supercrítico, pois segundo Smith, Ness, Van e Abbott (2005), a temperatura crítica desse solvente é 240,8°C, enquanto que sua pressão crítica é de 61,48 bar.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

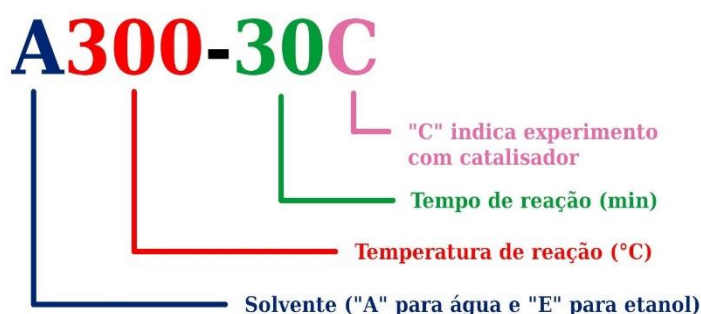
Após a realização dos experimentos, todas as amostras de bio-óleo foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) para explorar os grupos funcionais encontrados nessas amostras de forma genérica. As medidas foram adquiridas por meio de um espectrômetro (Spectrum 400, PerkinElmer) com o acessório de reflectância total atenuada (ATR) e numa faixa de número de onda de 500 a 4000 cm^{-1} , sendo o espectro final gerado a partir da média entre 32 medidas. Também foi realizada uma análise de componentes principais (ACP) com os espectros das amostras provenientes da liquefação hidrotérmica, com o objetivo de identificar tendências que diferenciem a composição das amostras produzidas nas reações em que o carbonato de potássio foi adicionado daquelas em que o catalisador não foi utilizado.

Para de fato definir as principais classes de compostos presentes nos bio-óleos de liquefação hidrotérmica, foram selecionadas quatro amostras (duas na condição de maior rendimento e duas na de menor rendimento) para serem caracterizadas por meio de cromatografia gasosa com espectroscopia de massa (CG-EM). Para isso, foi utilizado o cromatógrafo (OP2010 SE, Shimadzu) com uma coluna capilar DB-5MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Cada amostra foi diluída em tetraidrofurano (THF) na proporção de 0,5 mg para 1 mL e posteriormente foi derivatizada com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA). Um volume de 1 μL desta solução foi injetado no cromatógrafo no modo *splitless* e a temperatura do injetor foi de 280°C. Já o gás de arraste utilizado foi o hélio, com uma vazão de 50 mL min^{-1} . A temperatura do forno foi configurada para 60°C e após quatro minutos, foi elevada a uma taxa de 4°C min^{-1} até atingir os 300°C, temperatura que foi mantida por mais 10 minutos. A identificação dos compostos foi realizada por meio da comparação com os dados das bibliotecas NIST5, NIST5s e NIST21, sendo que apenas os picos do espectro de massa com similaridade de pelo menos 75% foram considerados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados dos experimentos de liquefação térmica usando água (liquefação hidrotérmica) e etanol como solvente, como o rendimento de cada fração, a condição que maximiza a produção de bio-óleo e os grupos funcionais presentes em algumas amostras de bio-óleo. Esses resultados também serão discutidos e comparados com aqueles encontrados na literatura. Para facilitar a identificação, cada experimento recebeu um código que representa as condições nas quais foi realizado, conforme mostra a Figura 12.

Figura 12 – Código utilizado para nomear os experimentos neste trabalho.



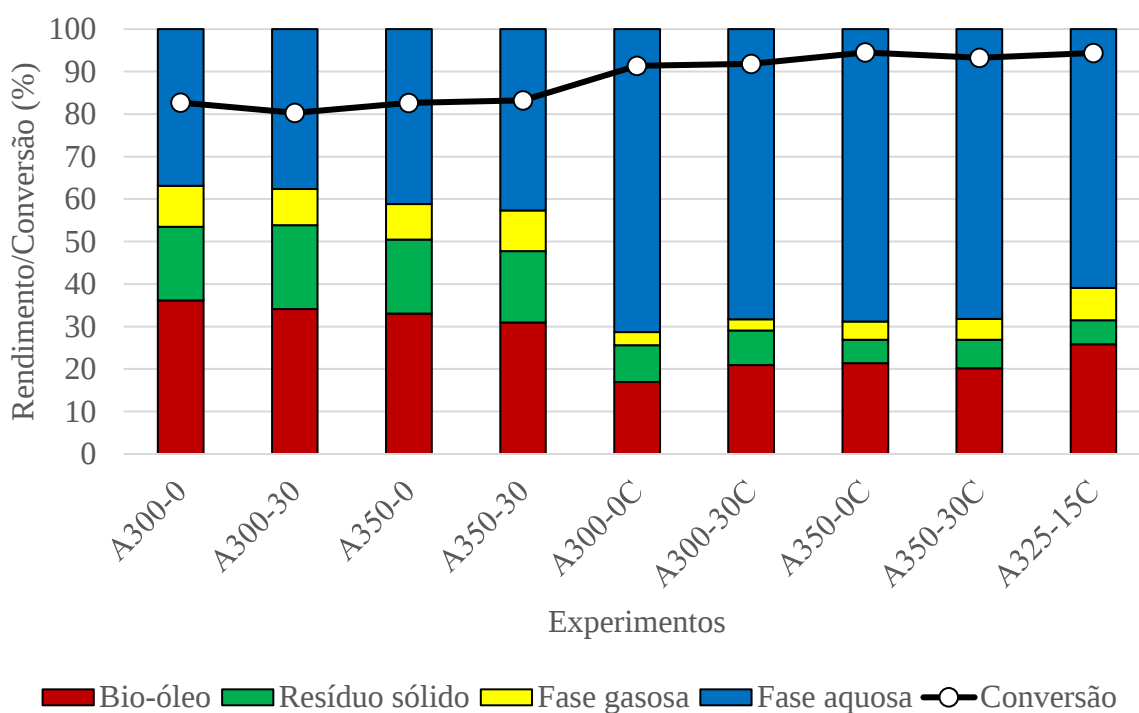
Fonte: O Autor (2021)

4.1 RESULTADOS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

Após a realização dos 18 experimentos que compõem o planejamento experimental, foram obtidos os rendimentos das quatro frações em cada um deles. A Figura 13 apresenta graficamente estes resultados, enquanto que a Tabela A.1 do Apêndice A mostra os valores médios dos rendimentos e das conversões com seus respectivos desvios. Observando este gráfico, é possível verificar que o rendimento de compostos orgânicos solúveis que compõem a fase aquosa foi muito alto e, inclusive, foi maior que o rendimento do bio-óleo em quase todos os experimentos. Isso foi descrito por Beims et al. (2020) como uma das desvantagens da liquefação de biomassa com água pura atuando como solvente, pois os produtos orgânicos líquidos gerados ficam divididos entre o bio-óleo e a fase aquosa, fazendo com que apenas uma parte dos produtos gerados durante a reação sejam de fato aproveitados como bio-óleo. Nos experimentos não catalisados, o rendimento dessa fração ficou entre 36,85 e 42,70%, semelhante ao que outros autores encontraram. Usando bagaço de cana-de-açúcar, Singh et al. (2015) obtiveram um rendimento de 25% de bio-óleo, enquanto que os orgânicos solúveis em água representavam 49% da massa de bagaço que foi colocada no reator. Mathanker et al.

(2020) obtiveram resultados semelhantes na liquefação de caule de milho, pois na condição que retornou o maior rendimento de bio-óleo em seu trabalho, 29,25%, o percentual de orgânicos solúveis em água foi cerca de 42%

Figura 13 – Representação gráfica dos resultados da liquefação hidrotérmica para cada experimento, mostrando a conversão do processo e os rendimentos de cada produto.

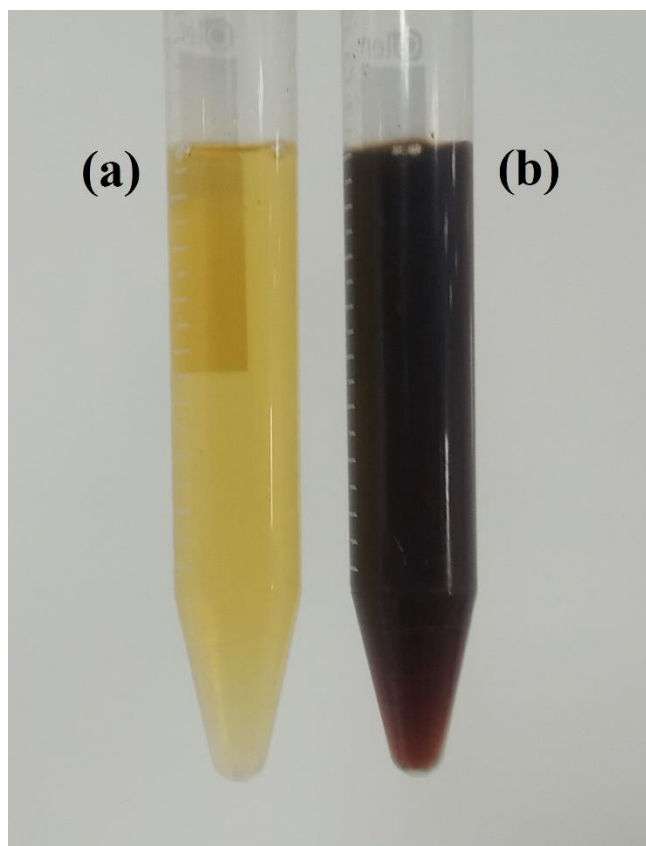


Fonte: O Autor (2021)

Além disso, é possível notar também algumas diferenças nos resultados dos experimentos catalisados em relação aos não catalisados. Nas reações em que foi usada a solução alcalina de carbonato de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o rendimento de bio-óleo se manteve entre 16,95 e 21,40%, consideravelmente menor do que nos demais experimentos, que apresentaram rendimentos entre 30,95 e 36,15%. Essa não era a tendência esperada, pois o objetivo do catalisador na liquefação térmica é justamente aumentar a produção de bio-óleo. Porém, como os catalisadores alcalinos homogêneos atuam na despolimerização da biomassa e inibem a repolimerização (CAO et al., 2016; JINDAL; JHA, 2016a), uma grande quantidade desse catalisador pode provocar uma despolimerização excessiva da biomassa ou uma degradação dos compostos do bio-óleo que já foi formado, levando à produção de gases e de compostos de baixo peso molecular solúveis em água (GAN; YUAN, 2013). Essa hipótese é sustentada pelo aumento na conversão em relação aos experimentos não catalíticos e principalmente pela grande quantidade de compostos orgânicos na fase aquosa dos

experimentos catalíticos, que correspondem à mais da metade de toda a matéria proveniente da biomassa que foi introduzida no reator. O aspecto dessa fase aquosa também sugere uma maior concentração de compostos orgânicos quando o carbonato de potássio foi usado durante a reação, como mostra a Figura 14.

Figura 14 – Aspecto da fase aquosa da liquefação hidrotérmica realizada (a) sem uso de K_2CO_3 e (b) com uso de K_2CO_3 , sob as mesmas condições



Fonte: O Autor (2020)

Trabalhos de outros autores disponíveis na literatura reportam um aumento do rendimento em bio-óleo quando catalisadores são usados na liquefação hidrotérmica, mas geralmente são utilizadas metodologias diferentes, como nos trabalhos de Aysu e Küçük (2013), Chen e Long (2016) e Singh et al. (2015), que conseguiram rendimentos maiores utilizando mais de um solvente de extração, ou seja, a fase aquosa passou por um processo de extração líquido-líquido com outro solvente orgânico (acetato de etila, tetrahidrofurano, dietil éter, benzeno, etc.), obtendo uma fração chamada de óleo leve e que também é considerada no cálculo de rendimento total de óleo. Neste trabalho não foi utilizado um segundo solvente porque além de tornar o procedimento mais complexo, o óleo extraído com acetona apresenta

maior facilidade de remoção e maior poder calorífico quando comparado ao óleo leve (SUN et al., 2010). Já Chumpoo e Prasassarakich (2010), Long et al. (2016) e Sun et al. (2010) levaram a fase aquosa ao rotaevaporador para eliminar toda a água e obter os compostos orgânicos solúveis na forma de um óleo, porém, esta metodologia não foi utilizada neste trabalho porque a fase aquosa será utilizada em trabalhos posteriores como matéria prima para a produção de metano por digestão anaeróbia e de hidrogênio por eletrólise microbiana, visando a integração destes processos em uma planta de liquefação térmica no contexto de biorrefinaria. Wang et al. (2013), por sua vez, usaram um procedimento diferente: o sólido foi lavado com acetona e esse extrato foi misturado com a fase aquosa. Após a evaporação da acetona, o bio-óleo foi separado da fase aquosa num funil de decantação, pois os compostos que formam esse óleo não são solúveis em água. Porém estes autores usaram um reator de 1000 mL, onde introduziram 50 g de biomassa e 50 g de solvente em cada reação, gerando uma quantidade maior de bio-óleo e um volume menor de fase aquosa. Se esta metodologia fosse adotada no presente trabalho, seria mais difícil de separar a pequena quantidade de bio-óleo produzida do grande volume de fase aquosa por decantação, ocasionando perdas significativas ou produzindo óleos com elevado teor de água.

Neste trabalho, a fase aquosa não passou por nenhum tipo de tratamento para recuperação de compostos orgânicos que poderiam constituir um bio-óleo mais leve e contribuir para o aumento do rendimento da liquefação, portanto, o bio-óleo produzido corresponde apenas à fração extraída com acetona, que vários autores chamam de bio-óleo pesado. Se for considerada apenas esta fração de bio-óleo extraída com acetona pelo mesmo procedimento empregado neste trabalho, é possível observar que alguns autores também reportaram essa tendência de diminuição do rendimento quando um catalisador alcalino é introduzido no sistema. Singh et al. (2015) realizaram a liquefação de palha de trigo e bagaço de cana-de-açúcar a 280°C por 15 minutos, em condição não-catalítica e na presença de KOH e K₂CO₃. Para ambos os resíduos agrícolas, foi obtido um rendimento de 17% em bio-óleo pesado quando nenhum catalisador foi usado, mas quando foi usada uma solução de KOH 0,5 mol L⁻¹, o rendimento com a palha de trigo diminuiu para 13%, enquanto que para o bagaço de cana o rendimento foi de 15%. Ao usar uma solução de K₂CO₃ na mesma concentração, os rendimentos também diminuíram: 15% e 11%, respectivamente. Já Yan et al. (2018) usou NaOH em várias concentrações para catalisar a liquefação de bagaço de cana-de-açúcar a 280°C por 30 minutos. O experimento não catalítico retornou 36% de bio-óleo pesado e com 0,01 mol L⁻¹ de NaOH esse rendimento diminuiu para 24%. Aumentando ainda mais a concentração do

catalisador, esse rendimento passa por um leve aumento, mas depois diminui progressivamente até chegar a pouco mais de 10%, quando a concentração de NaOH é de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

Para determinação da condição experimental que fornece o melhor rendimento em bio-óleo, foi utilizada a matriz de planejamento e os rendimentos obtidos para cada reação, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados usados como entrada para o planejamento experimental na liquefação hidrotérmica.

Temperatura (°C)	Tempo de reação* (min)	Conc. K_2CO_3 (mol L^{-1})	Rendimento de bio-óleo (% massa)		
			Replicata 1	Replicata 2	Média
300 (-)	0 (-)	0 (-)	37,2	35,1	36,15
350 (+)	0 (-)	0 (-)	33,8	32,3	33,05
300 (-)	30 (+)	0 (-)	35,2	33,1	34,15
350 (+)	30 (+)	0 (-)	32,7	29,2	30,95
300 (-)	0 (-)	0,5 (+)	16,0	17,9	16,95
350 (+)	0 (-)	0,5 (+)	20,8	22,0	21,40
300 (-)	30 (+)	0,5 (+)	20,6	21,2	20,90
350 (+)	30 (+)	0,5 (+)	19,4	20,9	20,15
325 (0)	15 (0)	0,25 (0)	25,0	26,7	25,85

Fonte: O Autor (2021) *Tempo medido a partir do momento em que a temperatura desejada é atingida.

Os resultados dessa análise com os respectivos efeitos, erros experimentais, variâncias e coeficientes de regressão podem ser vistos na Tabela 12. Analisando esses resultados, é possível ver que, entre os efeitos principais, apenas o da concentração de catalisador (C) foi significativo. Porém, a temperatura e o tempo de reação também exercem influência sobre o rendimento por meio dos efeitos de interação com a concentração de carbonato de potássio ($T \times C$ e $t \times C$), que também apresentaram significância estatística no nível de confiança de 95%, ($p < 0,05$). Os demais efeitos calculados não foram estatisticamente significativos neste nível de confiança. Realizando-se um teste de curvatura, também não foi evidenciada curvatura significativa.

Tabela 12 – Resultados para cada fator do planejamento experimental correspondente à liquefação hidrotérmica. Os efeitos significativos estão destacados em vermelho.

Fator	Efeito	Erro padrão do efeito	Valor p	Coefficiente de regressão	Erro padrão coeficiente
Média	26,62	0,32	0,0000	26,62	0,32
Temperatura (°C) - T	-0,65	0,68	0,3587	-0,32	0,34
Tempo reação (min) - t	-0,35	0,68	0,6157	-0,18	0,34
Conc. K ₂ CO ₃ (mol L ⁻¹) - C	-13,72	0,68	0,0000	-6,86	0,34
T × t	-1,32	0,68	0,0783	-0,66	0,34
T × C	2,50	0,68	0,0041	1,25	0,34
t × C	1,70	0,68	0,0306	0,85	0,34
T × t × C	-1,28	0,68	0,0885	-0,64	0,34

Fonte: O autor (2021)

O parâmetro que apresentou o maior efeito e, portanto, causou maior influência sobre o rendimento de bio-óleo é a concentração de catalisador. Seu efeito é pelo menos cinco vezes maior que os demais e indica que quando a concentração de K₂CO₃ varia do nível mínimo para o nível máximo (ou seja, de 0 para 0,5 mol L⁻¹), o rendimento de bio-óleo diminui, em média, 13,72%. Essa diferença tão expressiva já foi discutida nesta seção.

Já os efeitos de interação T×C e t×C, apesar de também serem significativos, apresentam um efeito bem menor em relação à concentração de catalisador. De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010), quando um efeito de interação entre dois fatores é positivo, isso significa que a resposta aumenta quando estes dois fatores têm o mesmo sinal, ou seja, ambos são positivos ou negativos. Então, como já se sabe que o nível inferior de C (ausência de K₂CO₃) é o que favorece a formação de bio-óleo, a temperatura também precisa ser mantida em seu nível inferior (300°C) para que o efeito T×C atue de forma positiva sobre o rendimento. Como o efeito t×C também é positivo, vale a mesma interpretação, ou seja, o tempo de reação de 0 min fornece um rendimento maior de bio-óleo. Assim, como observado na Figura 13, a condição experimental que produziu a maior quantidade de bio-óleo foi a temperatura de 300°C e o tempo de reação de 0 minutos, sem adição de catalisador (A300-0), com rendimento médio de 36,15% em massa.

Um resultado semelhante foi obtido por Yan et al. (2018), que observaram um rendimento aproximado de 36% de bio-óleo a partir da liquefação de bagaço de cana com metade da proporção biomassa/solvente usada nesse trabalho; porém, aplicaram uma temperatura de 285°C durante 30 minutos. Já Mathanker et al. (2020) usaram um reator praticamente idêntico para converter palha de milho em bio-óleo a 300°C com tempo de 0 min. Apesar de obter conversão semelhante à encontrada neste trabalho para as mesmas condições, o rendimento de bio-óleo pesado (extraído com acetona) foi menor, apenas 29,25%.

Comparando os resultados deste trabalho com o de reações de pirólise rápida de bagaço de cana-de-açúcar citados por alguns autores, é possível notar que os rendimentos de bio-óleo tendem a ser um pouco maiores que 36,15%. Varma e Mondal (2017) conduziram a reação de pirólise em um reator semi-batelada aplicando temperaturas entre 350 e 650°C sobre 15 g de biomassa durante 10 minutos, obtendo rendimentos entre 30 e 45%. Usando um reator de leito fixo, Gonçalves et al. (2017) obtiveram rendimentos de bio-óleo entre 35 e 54%, aplicando temperaturas entre 400 e 700°C sobre 47 g de biomassa durante 90 minutos. Os rendimentos obtidos Montoya et al. (2015) foram ainda maiores, entre 64 e 72%, mas neste caso foi usado um reator de leito fluidizado borbulhante e temperaturas entre 500 e 550°C. Porém, Miranda et al. (2021) afirmam que, assim como na liquefação térmica, as condições de processo também afetam o grau de degradação da biomassa, as taxas de reação e a distribuição dos produtos, e que temperaturas em torno de 500°C levam aos maiores rendimentos em bio-óleo, mas para obter um poder calorífico maior é necessário submeter a biomassa a temperaturas mais elevadas. Por isso, não é tão simples definir qual a maneira mais eficiente de converter biomassa em bio-óleo, já que isto depende do consumo energético de todo o processo, inclusive das etapas de secagem da biomassa realizada antes das reações de pirólise.

Levando em conta apenas os efeitos significativos do planejamento fatorial, é possível escrever um modelo que descreve o comportamento do rendimento de bio-óleo com a variação dos três fatores usando os coeficientes de regressão, que segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) correspondem à metade dos respectivos efeitos. Desta forma, foi obtida a Equação 7.

$$R_e = 26,62 - 6,86x_3 + 1,25x_1x_3 + 0,85x_2x_3 \quad (\text{Eq. 7})$$

na qual R_e representa o rendimento estimado de bio-óleo, x_1 , x_2 e x_3 representam, respectivamente, a temperatura, o tempo de reação e a concentração de catalisador, todos codificados de acordo com os níveis estabelecidos no planejamento experimental. Por exemplo,

para obter o rendimento nas condições 300°C, 0 min e na ausência de catalisador, deve ser atribuído na Equação 7 os valores $x_1 = -1$, $x_2 = -1$ e $x_3 = -1$. A grande influência da concentração de K_2CO_3 sobre o rendimento de bio-óleo também fica evidente nesta equação, pois o coeficiente deste fator é muito maior que os demais e como seu sinal é negativo, um aumento nessa concentração causa uma diminuição no rendimento. Esta equação também pode ser usada para definir o rendimento máximo no intervalo estudado, pois o maior valor de R_e é obtido quando todos os termos da equação assumem seus maiores valores positivos. Assim, como já comentado, o segundo termo assume seu maior valor quando $x_3 = -1$. Em relação ao terceiro e ao quarto termo, é necessário que suas variáveis apresentem o mesmo sinal para se tornarem positivos, ou seja, $x_1 = -1$ e $x_2 = -1$.

Vale frisar que a Equação 7 não deve ser extrapolada para qualquer valor de T , t e C , pois segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010), estes são modelos locais, aplicáveis a apenas uma determinada região, que neste caso, é a região compreendida entre os níveis testados, e não há nenhuma garantia de que o rendimento siga a mesma tendência em condições diferentes. Além disso, Gan e Yuan (2013) alertam que modelos estatísticos são válidos apenas para as condições específicas dos experimentos que o geraram, ou seja, para o mesmo reator, mesmo solvente de extração, mesmo catalisador, e assim por diante.

Para avaliar se o modelo da Equação 7 foi bem ajustado aos dados experimentais foi feita uma análise de variância deste modelo, com os valores F (razão entre variâncias) e p (probabilidade de significância) correspondentes a cada fator, cujo resultado é apresentado na Tabela 13. Analisando o valor p de cada um dos termos do modelo de regressão, conclui-se que todos são significativos no nível de confiança de 95%, ($p < 0,05$). O valor p da regressão também foi muito pequeno, menor que 10^{-4} , o que indica que este modelo é altamente significativo. Já o valor p da falta de ajuste foi cerca de 4 vezes maior que 0,05, e como esse teste não apresentou significância estatística, não há evidência de falta de ajuste neste modelo. Por fim, o valor do R^2 indica que 95,88% da variância dos dados experimentais pode ser explicada pelo modelo, enquanto que a variância máxima explicável para este conjunto de dados é de 97,94%. Estas observações indicam que o modelo proposto a partir do planejamento fatorial se ajustou bem aos dados experimentais.

Tabela 13 – Análise de variância do modelo de regressão para a liquefação hidrotérmica.

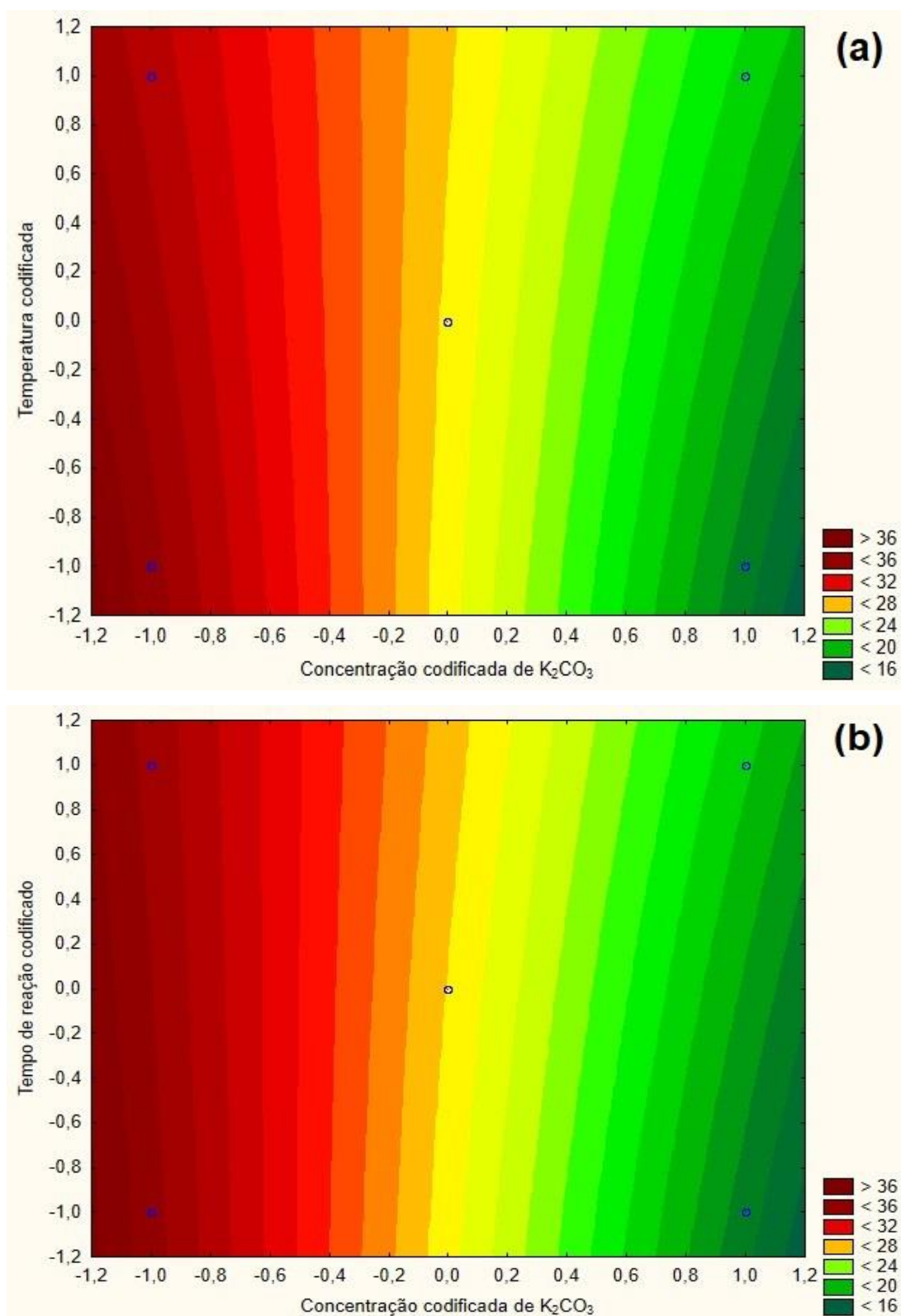
Fator	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Valor F	Valor p
REGRESSÃO	790,06	3	263,35	139,96	<0,0001
C	753,50	1	753,50	400,44	<0,0001
T × C	25,00	1	25,00	13,29	0,0054
t × C	11,56	1	11,56	6,14	0,0351
RESÍDUO	33,97	14	2,43	-	-
Falta de ajuste	17,03	5	3,40	1,81	0,2070
Erro puro	16,94	9	1,88	-	-
TOTAL	824,03	17	-	-	-
R ²	0,9588	-	-	-	-

Fonte: O autor (2021)

Gan e Yuan (2013) também fizeram um planejamento experimental para otimizar as condições operacionais da liquefação hidrotérmica de sabugo de milho. Eles analisaram quatro fatores (temperatura de reação, tempo de retenção, percentual mássico de biomassa na alimentação e percentual mássico de catalisador NaOH na alimentação) através de um planejamento composto central rotacional para otimizar o rendimento de bio-óleo, o teor de carbono no bio-óleo e o percentual de recuperação de carbono neste produto. Para a resposta teor de carbono no bio-óleo, apenas dois efeitos principais foram significativos e por isso foi adotado um modelo linear, apesar de os dados experimentais não se ajustarem muito bem a este modelo ($R^2 = 0,77$). Por outro lado, foi necessário recorrer ao modelo quadrático para o rendimento e a recuperação de carbono, visto que termos de interação e quadráticos também foram significativos. Já Yerrayya et al. (2022) avaliaram através de planejamento experimental tanto o rendimento como o poder calorífico de bio-óleos produzidos por liquefação de bagaço de cana-de-açúcar usando uma mistura de água e metanol 50:50 v/v como solvente e KOH como catalisador. Neste caso, os autores estudaram as mesmas três variáveis abordadas neste trabalho e, para o rendimento de bio-óleo, foram significativos os efeitos principais da temperatura e da concentração de catalisador e o efeito de interação entre o tempo de reação e a concentração de KOH. Já na análise do poder calorífico do bio-óleo, foram significativos os efeitos principais da temperatura e do tempo de reação, assim como os efeitos de interação temperatura-tempo e tempo-concentração de KOH.

Uma maneira de visualizar o comportamento da resposta, considerando os fatores significativos, é através das superfícies de resposta ou gráficos de curvas de nível, como os apresentados na Figura 15. Em ambos os gráficos, nota-se que a região que representa o maior rendimento fica no canto inferior esquerdo, ou seja, quando as variáveis estão no nível -1, e isso concorda com o que já foi discutido a partir da análise dos efeitos e do modelo matemático. Além disso, como as curvas de nível são praticamente verticais, isso indica que o efeito da concentração do catalisador sobre o rendimento de bio-óleo é muito maior do que o efeito da temperatura e do tempo de reação, como também já foi discutido. Um comportamento semelhante foi observado nos gráfico de curvas de nível apresentado por Gan e Yuan (2013) para correlacionar a temperatura com o tempo de reação. Apesar de as linhas não serem tão verticais como as da Figura 15, o gráfico apresentado por estes autores também mostra uma tendência de aumento de rendimento quando a temperatura e o tempo estão nos seus níveis inferiores, indicando que este rendimento possa aumentar ainda mais em temperaturas menores. Para verificar se esta hipótese realmente é verdadeira neste trabalho, poderia ser construído um novo planejamento experimental centrado em 300°C ao invés de 325°C, para que estas temperaturas mais baixas sejam cobertas pelo modelo de otimização, facilitando a determinação das condições de maior rendimento de bio-óleo nesta região.

Figura 15 – Gráficos de curvas de nível mostrando os efeitos da concentração de catalisador (a) com a temperatura de reação quando $t=0$ min e (b) com o tempo de reação quando $T=300^{\circ}\text{C}$, nos experimentos de liquefação hidrotérmica.

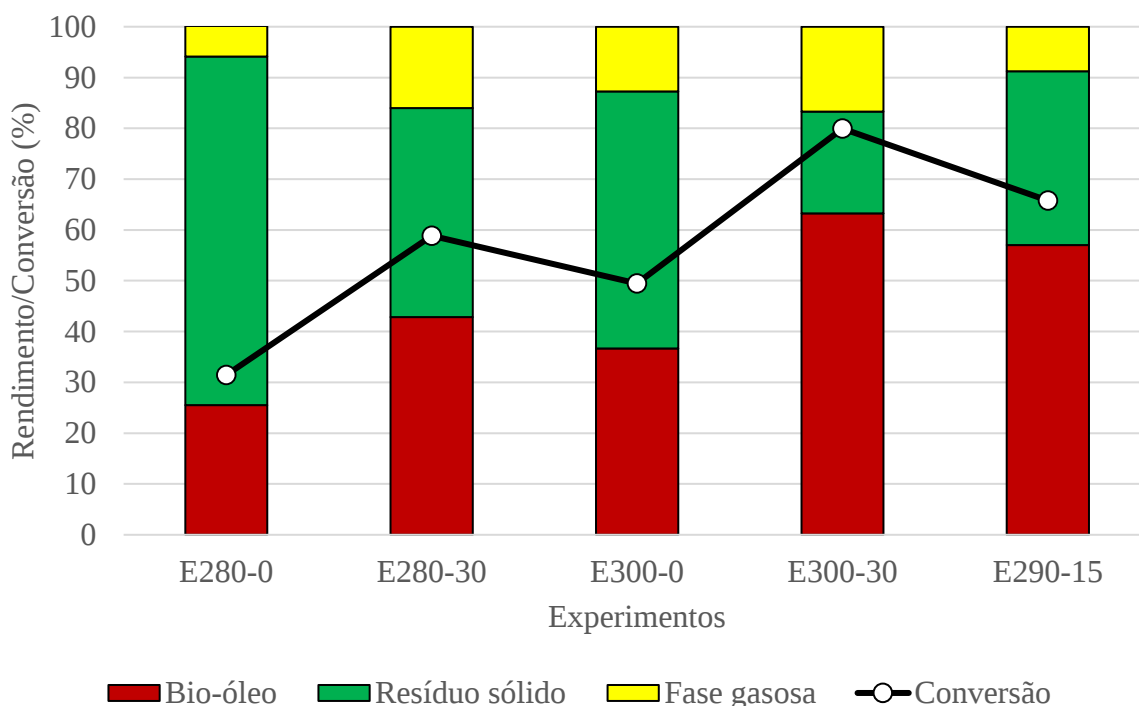


Fonte: O Autor (2021)

4.2 RESULTADOS DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA COM ETANOL

A fim construir um planejamento experimental e de comparar os resultados com as reações hidrotérmicas, de acordo com o explanado na seção 3.2, foram realizados 10 experimentos usando etanol como solvente. A conversão e os rendimentos de cada fração nestes experimentos são mostrados graficamente na Figura 16, enquanto que os valores numéricos e seus respectivos desvios são apresentados na Tabela A.2 do Apêndice A.

Figura 16 – Representação gráfica dos resultados da liquefação térmica com etanol para cada experimento, mostrando a conversão do processo e os rendimentos de cada produto.



Fonte: O Autor (2022)

Observando esses resultados, é possível identificar que o maior rendimento foi obtido no experimento E300-30, que converteu 63,25% da biomassa em bio-óleo, assim como a maior conversão, de 79,95%. Já o menor rendimento e a menor conversão, de 25,55% e 31,45%, respectivamente, foram obtidos no experimento E280-0. Este resultado indica que, diferente dos experimentos hidrotérmicos, o aumento da temperatura e do tempo de reação favorecem a produção de bio-óleo, mas esta tendência só pode ser confirmada após a avaliação estatística. O rendimento máximo obtido neste trabalho foi maior que o de Kosinkova et al. (2015), que promoveu a liquefação de bagaço de cana usando a mesma temperatura e tempo de residência. Eles obtiveram 48,3% operando um reator de 1,8 L a uma razão sólido/solvente de 1:20. A conversão alcançada neste trabalho também foi maior que a obtida por estes autores, de 74,3%

nas mesmas condições de temperatura e tempo. Em condições semelhantes, Chumpoo e Prasassarakich (2010) também obtiveram um rendimento menor que o deste trabalho na liquefação de bagaço de cana, de 58%, mas a conversão foi maior, 89%. Neste caso, os experimentos foram realizados a 310°C durante 40 minutos, com o reator pressurizado com hidrogênio a 49,3 bar e uma razão sólido/solvente de 1:30. Já Baloch et al. (2018), trabalhando com a mesma biomassa, conseguiram um rendimento de 62,3%, bem semelhante ao deste trabalho, ao promover a reação a 280°C durante 60 minutos, mas a conversão foi um pouco menor, por volta de 75%.

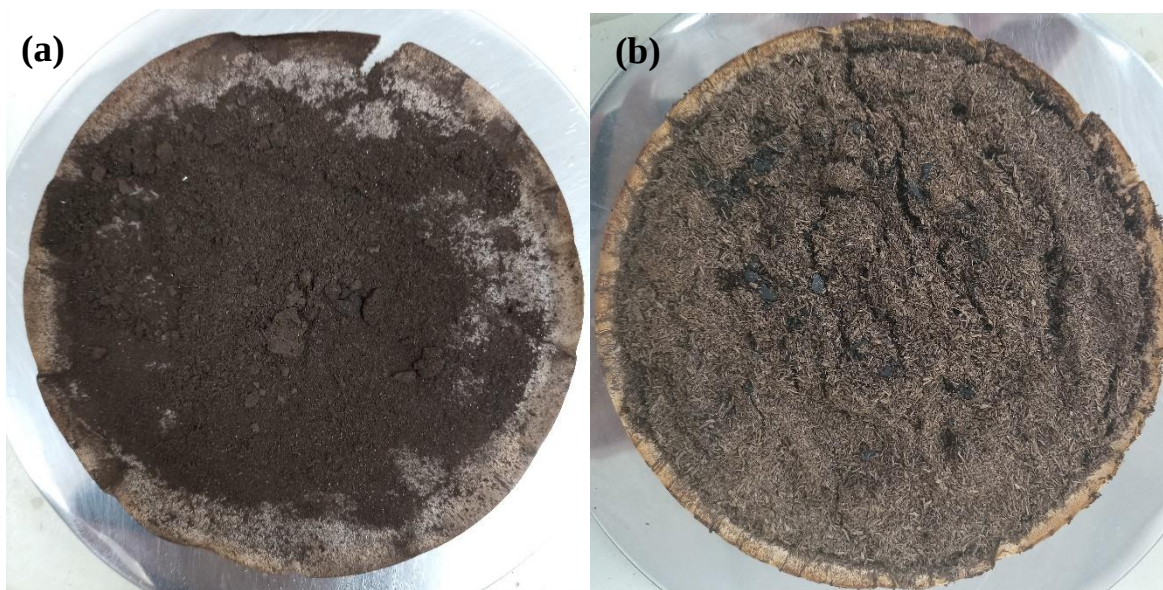
Em relação aos experimentos hidrotérmicos, o rendimento de bio-óleo nas reações com etanol como solvente aumentou consideravelmente, tanto que apenas um experimento (E280-0) apresentou valor dentro da mesma faixa que os testes com água. Segundo Beims et al. (2020), isso pode ser justificado pelo fato de que nos experimentos com etanol, os produtos orgânicos líquidos ficam concentrados em apenas uma fase e que podem ser recuperados após a evaporação deste solvente, enquanto que nos experimentos com água, parte destes compostos orgânicos é perdida para a fase aquosa, acarretando num menor rendimento mesmo em conversões mais altas. Esta afirmação também pode ser usada para explicar outra tendência observada nas reações com etanol: maiores conversões levam a maiores rendimentos, diferente dos experimentos com solvente água, em que algumas condições, principalmente nas reações catalisadas, maiores conversões levaram a rendimentos menores em bio-óleo. Além disso, o alto rendimento da liquefação com etanol também pode ser atribuído à sua maior capacidade de degradar a lignina e liberar monômeros e derivados para compor o bio-óleo, diferente da liquefação hidrotérmica, em que a lignina não é eficientemente degradada e praticamente toda a sua estrutura passa a compor o resíduo sólido (DEMIRKAYA; DAL; YÜKSEL, 2019).

O aumento no rendimento quando o solvente da liquefação foi mudado da água para o etanol também foi verificado por outros autores. Brand et al. (2013) observaram em seus experimentos um rendimento de 34% na liquefação hidrotérmica de serragem de *pinus* a 310°C durante 30 minutos e quando o solvente foi alterado para o etanol, esse rendimento subiu para 52,5%. Usando o mesmo tipo de biomassa, Wang et al. (2013) promoveram a liquefação a 300°C por 120 minutos, obtendo 17% de bio-óleo quando o solvente usado foi a água e 31% com o solvente foi o etanol. Já na liquefação de casca de arroz conduzida por Liu et al. (2013), o rendimento de bio-óleo também foi maior quando o solvente foi o etanol. Nos experimentos com água, eles obtiveram 12% a 300°C e 7% a 350°C, enquanto que nos experimentos com etanol foi alcançado um rendimento de 21% nas duas temperaturas.

Já a conversão alcançada nos experimentos com etanol foi menor que naquelas reações em que o solvente foi a água, e apesar de estar distribuída numa faixa mais ampla, nenhuma condição apresentou resultados na mesma faixa das reações hidrotérmicas não catalisadas. De acordo com Brand et al. (2014), essa diferença nas conversões ocorre devido à ordem que as reações ocorrem na liquefação com etanol. Na liquefação hidrotérmica, a hidrólise da biomassa começa em torno de 200°C e com tempos de reação muito pequenos. Acima de 300°C e em tempos mais longos, estes fragmentos começam a sofrer degradação térmica para serem convertidos nos compostos que fazem parte do bio-óleo. Já na liquefação térmica com etanol ocorre o contrário: a degradação térmica da biomassa ocorre a temperaturas e tempos menores, enquanto que a solvólise (ou alcoólise), responsáveis por aumentar a conversão, só ocorrem em temperaturas e tempos de reação mais longos. Em outras palavras, a estrutura da celulose e da hemicelulose, que juntas compõem cerca de 70% do bagaço de cana-de-açúcar utilizado, não consegue ser degradada de forma eficiente nas temperaturas e tempos testados neste trabalho. Para resolver este inconveniente, é possível aplicar condições mais severas ao processo, como maiores temperaturas e tempos de reação, porém, no caso do aparato experimental descrito na seção 3, a faixa de pressão que garante uma operação segura é limitada, o que também limitaria o aumento da temperatura. Outra alternativa seria utilizar misturas de água e etanol como solvente, pois enquanto a água promove a hidrólise da celulose e da hemicelulose, o etanol atua na despolimerização da lignina (BEIMS et al., 2020).

A diferença entre as conversões dos experimentos com água e com etanol também pode ser confirmada por outra evidência, que é o aspecto e a quantidade dos resíduos sólidos, conforme mostrado na Figura 17. Comparando as duas imagens, é possível observar que o resíduo sólido proveniente da liquefação hidrotérmica (Figura 17a) apresenta um aspecto semelhante ao carvão, de cor preta, enquanto que na liquefação com solvente etanol, esse resíduo de coloração mais clara se apresenta na forma de fibras, semelhante ao bagaço de cana bruto mostrado na Figura 7. De acordo com Beims et al. (2020), quando a liquefação é realizada em condições mais brandas, independentemente do solvente, é possível que o resíduo sólido contenha biomassa não reagida e não apenas *biochar*, então, as evidências apontam que o material apresentado na Figura 17b é majoritariamente bagaço de cana-de-açúcar que não reagiu, o que justifica a baixa conversão alcançada nestes experimentos.

Figura 17 – Aspecto do resíduo sólido gerado por um experimento (a) com água como solvente e (b) com etanol como solvente, obtidos sob as mesmas condições (300°C e 0 min).



Fonte: O Autor (2021)

Essa tendência de diminuição da conversão quando a água é substituída por etanol como solvente na liquefação térmica também foi reportada por outros autores. Brand et al. (2013), por exemplo, promoveram a liquefação de serragem de *pinus* a 310°C por 30 minutos obtiveram uma conversão de 74,3% para a água, enquanto que para o etanol a conversão foi de 57,6%. Liu et al. (2013) também verificaram este fato na liquefação de casca de arroz com um tempo de residência de 20 minutos. Quando o solvente foi trocado de água para o etanol, houve uma redução de aproximadamente 85 para 59% na conversão quando a reação foi conduzida a 300°C, e de 90 para 67% quando a temperatura foi de 350°C. A mesma tendência foi reportada por Li et al. (2015), que obtiveram conversões maiores nos experimentos com água do que nos experimentos com etanol em todas as temperaturas testadas, entre 250 e 375°C.

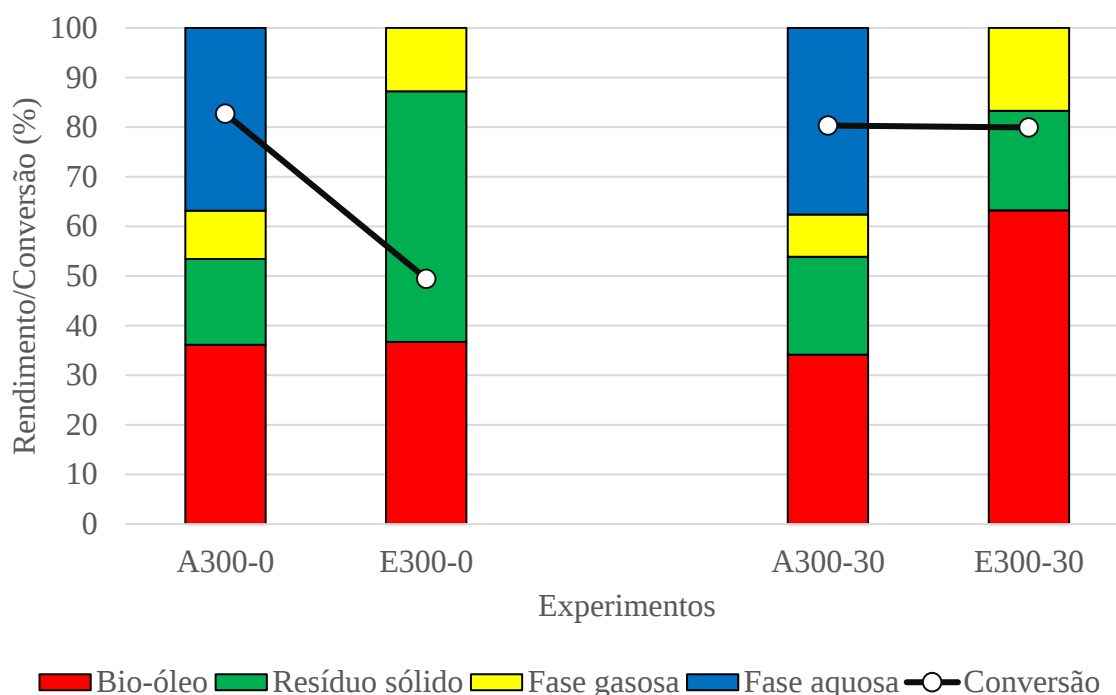
Outra sugestão para aumentar a conversão nos experimentos com etanol seria introduzir um catalisador no sistema, já que seu principal objetivo é promover a decomposição de macromoléculas em fragmentos menores, que podem repolimerizar e formar os compostos que compõem o bio-óleo e com isso obtém-se maior rendimento deste produto e menor quantidade de resíduo sólido (JINDAL; JHA, 2016a). Porém, como o carbonato de potássio é insolúvel em etanol, seria necessário utilizar outro tipo de catalisador ou alterar a metodologia usada para tratar este sal como catalisador heterogêneo. Alguns autores já abordaram a liquefação térmica catalítica de bagaço de cana com etanol e conseguiram ótimos resultados, como Chumpoo e Prasassarakich (2010), que usaram três sais de ferro (cloreto, sulfeto e sulfato) como catalisador,

todos insolúveis em etanol supercrítico e para determinar a quantidade de resíduo sólido produzido, a massa de catalisador teve que ser reduzida da massa de sólidos totais insolúveis em acetona. Quanto aos resultados, o sulfato de ferro foi o mais eficiente, garantindo um rendimento de 73,8% de bio-óleo e uma conversão de 99,9%. Outros autores, mesmo com uso de catalisadores, não obtiveram rendimentos e conversões tão altos, como Aysu e Küçük (2013), que promoveram a liquefação de *Ferula orientalis* em cinco solventes orgânicos diferentes, entre eles o etanol. Neste caso, os catalisadores utilizados foram hidróxido de sódio, carbonato de sódio e cloreto de zinco, todos solúveis nos solventes selecionados, que são neutralizados durante as etapas de separação dos produtos. O maior rendimento de bio-óleo com solvente etanol foi de 48%, obtido quando ZnCl_2 10% (m/m) foi usado como catalisador, mas a conversão foi de apenas 65,8%. Wang et al. (2013) testaram vários solventes e catalisadores na liquefação de serragem de *pinus*. Os catalisadores alcalinos, especialmente o carbonato de potássio, apresentaram melhor desempenho do que os baseados em zeólitas, principalmente devido à fraca interação entre as partículas de biomassa e as zeólitas. Quanto ao solvente, o etanol apresentou o melhor rendimento (30,8%) e a melhor conversão (71,1%) quando comparados à água, ao CO_2 supercrítico e à acetona. Portanto, é necessário realizar alguns testes com diversos catalisadores para determinar qual é o mais eficiente na conversão do bagaço de cana-de-açúcar usado neste trabalho em bio-óleo por meio da liquefação térmica com etanol.

Para comparar os resultados dos experimentos que foram realizados sob as mesmas condições de operação (temperatura e tempo de reação), mas com solventes diferentes (água e etanol), foi elaborada a Figura 18, que mostra graficamente o efeito dos solventes sobre a conversão e sobre os rendimentos dos produtos. Observando este gráfico, é possível notar que nas reações conduzidas a 300°C com tempo de reação de 0 minutos, os rendimentos médios de bio-óleo para ambos os solventes foram praticamente idênticos: 36,15% para água e 36,70% para etanol. Porém, quando são comparados os experimentos realizados a 300°C durante 30 minutos, os resultados são bem diferentes: enquanto o uso da água como solvente fez com que o rendimento médio de bio-óleo fosse de 34,15%, o uso do etanol como solvente foi responsável por produzir o melhor rendimento médio deste trabalho, 63,25%, que é mais de 80% maior que o rendimento médio da reação hidrotérmica equivalente. De fato, ao realizar um teste t usando os valores médios de rendimento de bio-óleo e seus respectivos desvios (Tabelas A.1 e A.2 do Apêndice A), verifica-se que em um nível de confiança de 95%, os rendimentos encontrados nos experimentos A300-0 e E300-0 são estatisticamente iguais e, para esta condição, o solvente utilizado não é um parâmetro significativo para o rendimento de bio-óleo, ao contrário do que

ocorre com um tempo de reação de 30 minutos, em que este rendimento é consideravelmente alterado.

Figura 18 – Comparação dos resultados de experimentos de liquefação hidrotérmica com os de liquefação térmica com etanol, realizados sob as mesmas condições experimentais.



Fonte: O Autor (2022)

Ao observar as conversões dos experimentos realizados sob as mesmas condições e com solventes diferentes (Figura 18), é possível notar um comportamento oposto ao que ocorreu com o rendimento: os experimentos com tempo de reação de 0 minutos mostraram uma conversão bem menor quando o solvente usado foi o etanol, o que está de acordo com o que já foi discutido nesta seção em relação à fase aquosa; porém, nos experimentos realizados durante 30 minutos, as conversões das reações de liquefação com água e etanol foram praticamente idênticas, justamente na condição que levou à maior conversão entre os testes com etanol. Ao realizar um teste t para as conversões médias e seus respectivos desvios, verificou-se neste caso que as conversões dos experimentos A300-30 e E300-30 não diferem significativamente em um nível de confiança de 95% e, portanto, o efeito do solvente não é importante para a conversão neste caso, desde que os demais parâmetros de processo sejam mantidos.

Este comportamento da conversão e do rendimento de bio-óleo na liquefação térmica com etanol indica que o tempo de reação tem uma influência muito maior sobre esses resultados, quando comparado com a liquefação hidrotérmica, e isso está de acordo com a

citação de Brand et al. (2014), que diz que a degradação da biomassa ocorre em temperaturas mais altas e em tempos de reações mais longos em relação à liquefação com água como solvente. Porém, estes mesmos autores também alertam que o incremento que a conversão e o rendimento de bio-óleo recebem com o aumento do tempo de reação depende de outros parâmetros de processo, como a taxa de aquecimento, por exemplo. No trabalho de Li et al. (2013), o tempo da liquefação de casca de arroz com etanol como solvente e a 325°C variou entre 30 e 120 minutos, mas o rendimento e a conversão não mudaram significativamente. Já no trabalho de Brand et al. (2013), uma mudança do tempo de reação de 0 para 60 minutos para a liquefação de serragem com etanol fez com que a conversão aumentasse cerca de 23% e o rendimento aumentasse 15%, e esse aumento foi mais acentuado entre 0 e 30 minutos do que entre 30 e 60 minutos. Vale lembrar que a melhor maneira de avaliar essa influência é através de uma avaliação estatística, como o planejamento experimental previsto neste trabalho.

Empregando os dados de rendimento em bio-óleo como resposta, é possível avaliar os efeitos das variáveis temperatura e tempo de reação, além de verificar se há curvatura significativa. A Tabela 14 mostra a matriz utilizada no planejamento fatorial completo 2².

Tabela 14 – Dados usados como entrada para o planejamento experimental na liquefação térmica com etanol.

Temperatura (°C)	Tempo de reação* (min)	Rendimento de bio-óleo (% massa)		
		Replicata 1	Replicata 2	Média
280 (-)	0 (-)	25,5	25,6	25,55
300 (+)	0 (-)	35,8	37,6	36,70
280 (-)	30 (+)	43,8	41,9	42,85
300 (+)	30 (+)	63,8	62,7	63,25
290 (0)	15 (0)	56,8	57,3	57,05

Fonte: O Autor (2022) *Tempo medido a partir do momento em que a temperatura desejada é atingida.

Após todos os cálculos de efeitos, erros experimentais, variâncias e coeficientes de regressão através do software Statistica[®], foram obtidos os seguintes resultados, mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados para cada fator do planejamento experimental correspondente à liquefação térmica com etanol. Os efeitos significativos estão destacados em vermelho.

Fator	Efeito	Erro padrão do efeito	Valor p
Média	42,09	0,32	<0,0001
Curvatura	29,92	1,44	<0,0001
Temperatura (°C) – T	15,78	0,64	<0,0001
Tempo de reação (min) - t	21,92	0,64	<0,0001
T × t	4,62	0,64	0,0008

Fonte: O autor (2022)

Estes resultados mostram que todos os efeitos calculados apresentam significância estatística no nível de confiança de 95% ($p < 0,05$): os dois efeitos principais (T e t) e o efeito de interação entre a temperatura e o tempo de reação ($T \times t$). O efeito do tempo de reação foi o que apresentou o maior valor e, portanto, exerce a maior influência sobre o rendimento de bio-óleo nos experimentos com etanol, como já foi previsto após a comparação dos resultados da liquefação com água com os da liquefação com etanol sob as mesmas condições. Este efeito indica que quando o tempo de reação é alterado do nível mínimo para o nível máximo (de 0 para 30 minutos), o rendimento de bio-óleo aumenta 21,92%, em média. Porém, o efeito do tempo de reação é apenas 39% maior que o outro efeito principal, o da temperatura, que também exerce grande influência sobre o rendimento de bio-óleo: quando a temperatura é alterada de 300 para 350°C (nível – para nível +), o rendimento em bio-óleo aumenta, em média, 15,78%. Já o efeito de interação $T \times t$, apesar de também ser estatisticamente significativo, tem um efeito bem menor que os principais, e como $T \times t$ é positivo, isso indica que este efeito de interação promove um incremento no rendimento quando os níveis destas duas variáveis apresentam o mesmo sinal, ou seja, ambos estão no nível máximo ou no mínimo.

Realizando-se um teste de curvatura, observa-se que ela também é significativa no nível de 95% de confiança. Portanto, um modelo quadrático seria provavelmente o mais adequado para esses dados. Para se estimar os coeficientes quadráticos, novos experimentos teriam que ser executados com níveis diferentes nas duas variáveis, gerando graus de liberdade suficientes para testar a falta de ajuste. Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010), esse teste só pode ser feito se o número de níveis do planejamento experimental for maior que o número de parâmetros no modelo, e para os ensaios com etanol foram testadas apenas 5 condições experimentais diferentes, o mesmo número de termos que o modelo quadrático apresentaria, ou

seja, seria necessário pelo menos mais um grau de liberdade. Assim, o que se pode obter dos dados deste planejamento é a confirmação de que a condição experimental que leva à maior quantidade de bio-óleo entre os níveis testados é aquela em que as duas variáveis estão no nível superior, ou seja, temperatura de 300°C e tempo de reação de 30 minutos, com rendimento médio de 63,25%.

4.3 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

A Figura 19 mostra os espectros de infravermelho de todas as amostras de bio-óleo obtidas por meio da liquefação hidrotérmica. Cada espectro na figura está agrupado com sua respectiva replicata.

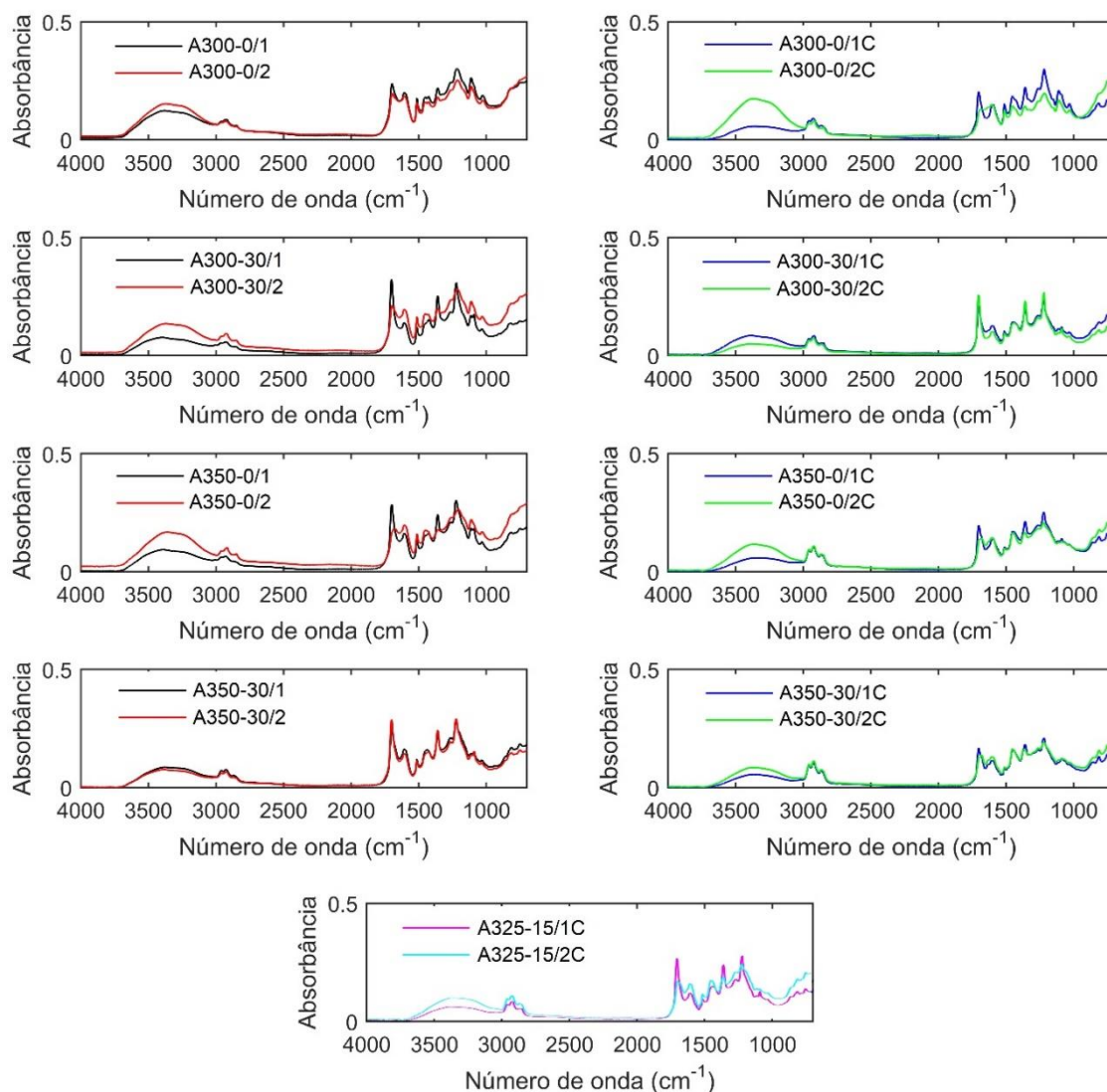
Observando estes espectros, é possível notar que todos apresentam algumas bandas características. A Tabela 16 mostra a correspondência entre as faixas de números de onda e os tipos de vibração em algumas destas bandas, bem como as classes de compostos que apresentam este tipo de vibração.

Tabela 16 – Associação das bandas características presentes nos espectros de infravermelho com seus respectivos tipos de vibração e classes de compostos.

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Classe de compostos
3300–3500 ^a	Estiramento –OH	Água, álcool, fenol, ácido carboxílico, etc.
2800–3000 ^a	Estiramento C–H	Alcano
1700–1750 ^b	Estiramento C=O	Aldeído, cetona, ácido carboxílico, éster, etc.
1500–1675 ^a	Estiramento C=C	Alceno, aromático
1100–1150 ^b	Estiramento C–O	Álcool, éter, celulose, hemicelulose
750–850 ^b	Flexão C–H fora do plano	Aromático

Fonte: ^aSingh et al. (2015); ^bMathanker et al. (2020)

Figura 19 – Espectros ATR-FTIR das amostras de bio-óleo obtidas nos experimentos de liquefação hidrotérmica. Os espectros das replicatas foram sobrepostos no mesmo gráfico.



Fonte: O Autor (2021)

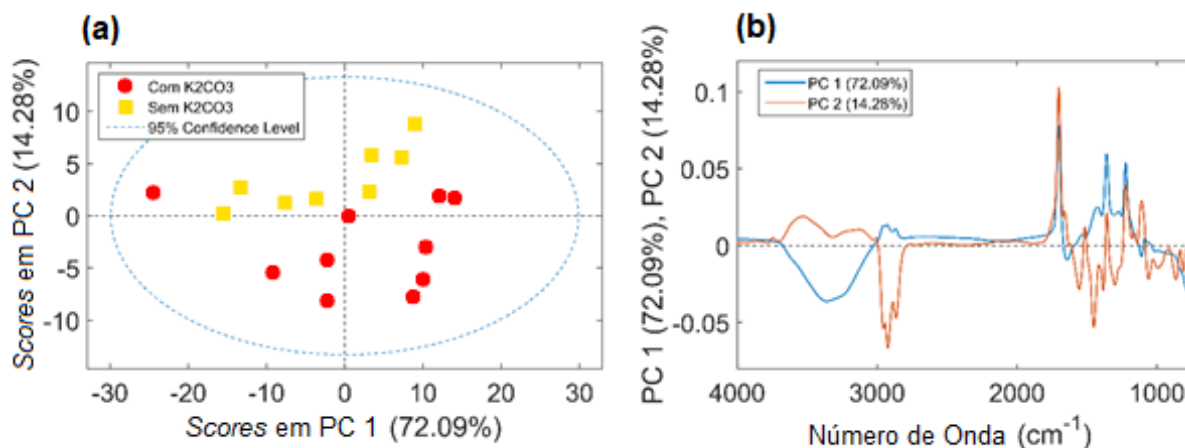
Nos espectros da Figura 19 foram identificadas algumas bandas que correspondem a compostos oxigenados, como as que representam ligações C=O ($1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) e C–O em grupos alifáticos ($1100\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$), além das bandas que representam a ligação C–H em grupos alifáticos ($2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) e a ligação C=C em anel aromático ($1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$). De acordo com Durak e Genel (2020), Kaur et al. (2020) e Mathanker et al. (2020), a presença destas bandas indica que o bio-óleo pode conter álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres, que são exatamente os compostos que costumam aparecer na composição do bio-óleo (BEIMS et al., 2020). Quando comparados os espectros das replicatas, observa-se uma alta

reprodutibilidade na composição, visto que os espectros praticamente se sobrepõem, exceto na banda que corresponde à presença de hidroxila ($3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) em algumas condições. Baloch et al. (2018) citam que além de indicar a presença de álcoois e fenóis, esta banda também pode estar associada à umidade, então, provavelmente, esta diferença de intensidade surge devido a variações durante o processo de secagem das amostras de bio-óleo.

Nota-se também que na região entre os números de onda de 1150 e 1100 cm^{-1} que correspondente à ligação glicosídica β 1-4 (C–O–C) presente na celulose e na hemicelulose, praticamente não aparece nenhuma banda nestes espectros, o que indica que as ligações deste tipo foram quebradas durante a reação, liberando os monossacarídeos. Mathanker et al. (2020) estudaram o resíduo sólido da liquefação de palha de milho e verificaram que esta banda só é vista no espectro que corresponde ao experimento realizado a 250°C , em que a temperatura não foi suficiente para quebrar todas as ligações desse tipo. Já Demirkaya, Dal e Yüksel (2019) promoveram a liquefação térmica de casca de avelã a 300°C com uma mistura de etanol e acetona como solventes e não encontrou a banda da ligação glicosídica, indicando que nestas condições, a celulose e a hemicelulose também foram degradadas, porém, não se pode dizer o mesmo da lignina, já que a banda que corresponde aos seus compostos aromáticos (1600 a 1650 cm^{-1}) permaneceu em todos os espectros. Long et al. (2016) mostrou que, de fato, a lignina não é eficientemente degradada na liquefação hidrotérmica, porém, o uso de catalisadores alcalinos favorece essa degradação. Esta afirmação ajuda a explicar as altas conversões obtidas em experimentos catalisados neste trabalho.

Ao comparar os bio-óleos produzidos em diferentes condições, é possível ver que eles apresentam praticamente os mesmos grupos funcionais, com mudanças apenas na intensidade relativa destas bandas, e essa mesma observação também foi feita por Singh et al. (2015) e Kaur et al. (2020). Visualmente, esses espectros não mostram uma diferença significativa entre as amostras, porém, uma análise de componentes principais pode evidenciar alguma tendência. A Figura 20 mostra os gráficos de *scores* e *loadings* correspondentes a esta análise, em que 86,37% da variabilidade do conjunto de dados foi explicada pelas duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2).

Figura 20 – Análise de componentes principais dos espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos nos experimentos de liquefação hidrotérmica, com gráficos dos (a) *scores* e (b) *loadings*.

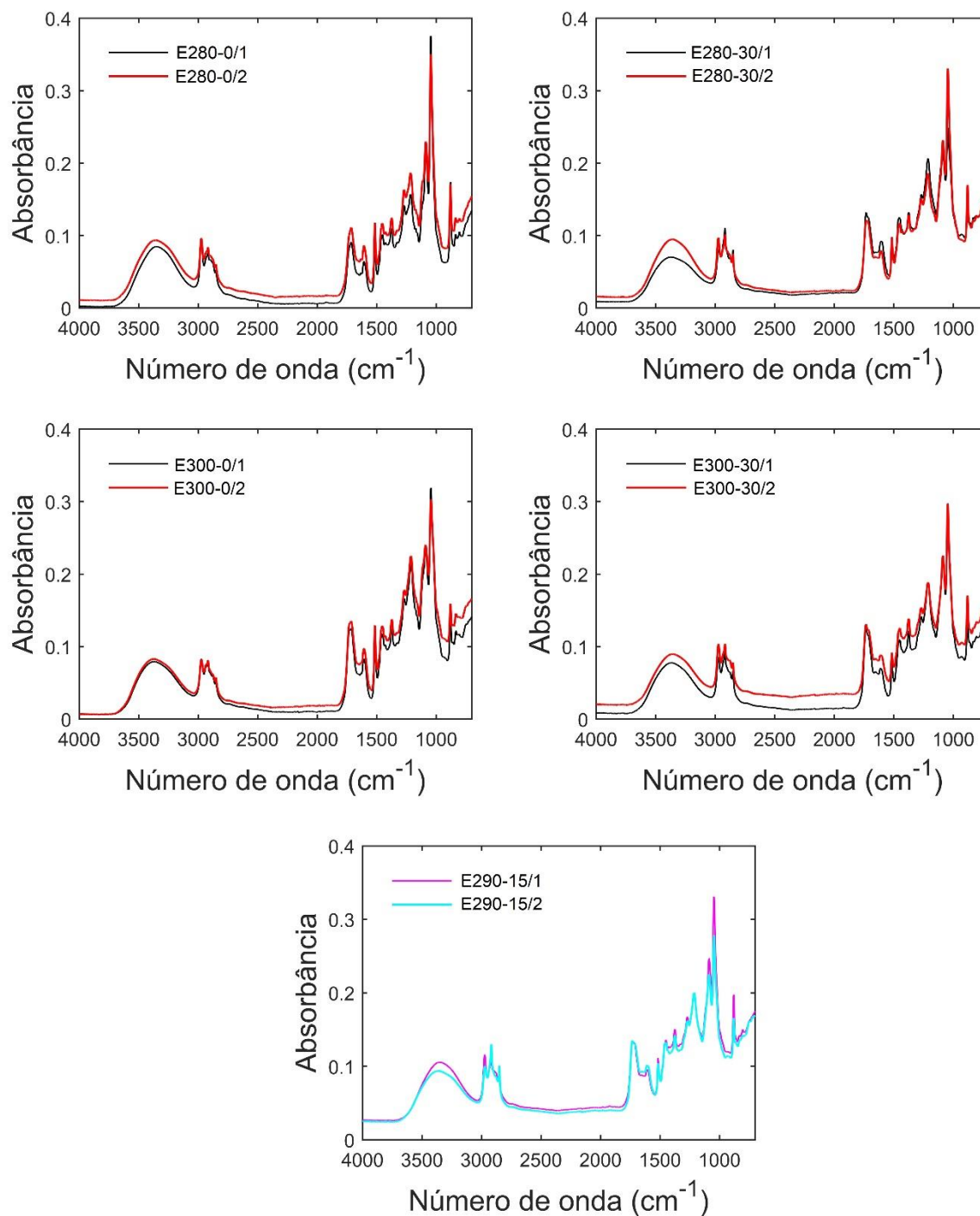


Fonte: O Autor (2022)

Ao observar o gráfico dos *scores* (Figura 20a), é possível notar que a maioria dos pontos correspondentes às amostras de bio-óleo produzidas em reações com adição de K_2CO_3 se encontram nos dois quadrantes inferiores, onde a coordenada em PC2 é negativa, enquanto que os pontos dos bio-óleos produzidos na ausência de catalisador aparecem nos quadrantes superiores, onde PC2 é positivo. A partir do gráfico dos *loadings* da PC2 (Figura 20b) é possível identificar que a região do espectro que tem mais influência sobre o lado positivo desta componente principal é a região em torno do número de onda de 1700 cm^{-1} , característica de compostos com carbonila. Para a parte negativa de PC2, duas regiões apresentam influências maiores: a primeira está em torno de 2900 cm^{-1} e corresponde à ligações C–H em compostos alifáticos, enquanto que a segunda está próxima a 1500 cm^{-1} e caracteriza compostos com ligações C=C, e segundo Durak e Genel (2020), a combinação destas duas bandas indica a presença de compostos aromáticos. Esse resultado indica que os bio-óleos provenientes de reações sem catalisador tendem a apresentar mais compostos com carbonila, como ésteres, cetonas e ácidos carboxílicos, enquanto que nos experimentos com adição de K_2CO_3 no sistema reacional há uma maior quantidade de compostos aromáticos.

Em relação às amostras de bio-óleo obtidas a partir dos experimentos realizados com etanol como solvente, a Figura 21 apresenta os seus respectivos espectros de infravermelho e assim como no caso anterior, os espectros das replicadas estão sobrepostos no mesmo gráfico.

Figura 21 – Espectros ATR-FTIR das amostras de bio-óleo obtidas nos experimentos de liquefação térmica com etanol. Os espectros das replicatas foram sobrepostos no mesmo gráfico.



Fonte: O Autor (2022)

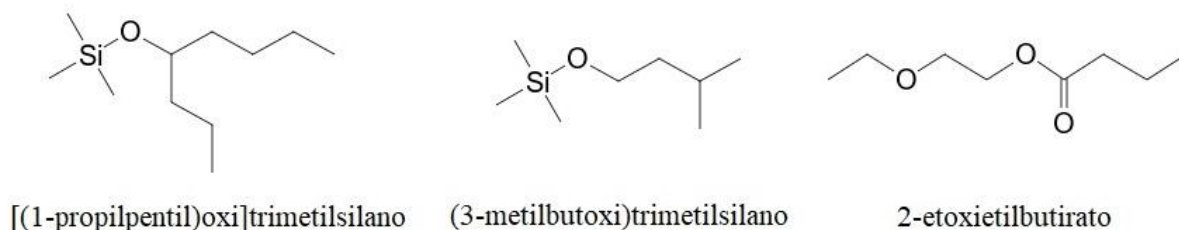
Comparando esses espectros com os da Figura 19, nota-se que eles também apresentam as mesmas bandas presentes nos espectros de bio-óleo proveniente dos experimentos hidrotérmicos, porém, há outra banda na região entre 750 e 850 cm^{-1} , que segundo Wu et al. (2019), Kaur et al. (2020), Mathanker et al. (2020) corresponde à flexão de ligações C–H fora

do plano, que estão presentes em anéis aromáticos. Observa-se também que a banda correspondente aos compostos com carbonila (em torno de 1700 cm^{-1}) é bem menos intensa nos bio-óleos produzidos nas reações com solvente etanol, indicando uma menor quantidade de compostos pertencentes a esta classe. Normalmente, o teor de oxigênio em bio-óleos produzidos em reações com etanol como solvente é mais baixo quando comparado com o produto da liquefação em água, já que o etanol atua como doador de hidrogênio e promove a hidrodesoxigenação de algumas moléculas, gerando água como subproduto (LI et al., 2015), e isso pode justificar essa menor quantidade de compostos oxigenados.

No entanto, a diferença mais significativa está na banda que fica entre 1150 e 1100 cm^{-1} , que apresenta alta intensidade nos espectros da Figura 21. Como esta banda pode representar as ligações glicosídicas presentes na celulose e na hemicelulose, isso indica que nas reações em que o solvente foi o etanol, estes polissacarídeos não foram completamente quebrados em monossacarídeos, resultando em fragmentos maiores que ainda mantêm estas ligações, como os oligossacarídeos. Levando em conta estes dados e a baixa conversão obtida em nas reações conduzidas em etanol, conclui-se que, nas condições avaliadas, este solvente não é tão eficiente na quebra das ligações glicosídicas quando comparado com a água, tanto que uma das medidas para melhorar o rendimento da liquefação térmica é justamente o uso de misturas entre água e etanol, pois enquanto o etanol atua na despolimerização da lignina, a água promove a hidrólise da celulose e da hemicelulose (BEIMS et al., 2020).

Para verificar quais compostos estão presentes no bio-óleo produzido por liquefação hidrotérmica e confirmar quais classes químicas predominam neste produto, foram realizadas análises de CG-EM para duas condições experimentais: a de maior rendimento (A300-0) e a de menor rendimento (A300-0C). Nas amostras que foram produzidas sem o uso de catalisador foram identificados 40 compostos diferentes, sendo que o [(1-propilpentil)oxi]trimetilsilano, um silano derivado do 4-octanol, foi o composto mais abundante, seguido pelo éster 2-etoxietilbutirato. Já nas amostras obtidas em reações catalisadas, o número de compostos identificados foi de 51, com o (3-metilbutoxi)trimetilsilano, um silano derivado do álcool isoamílico, como composto mais abundante, seguido pelo mesmo éter já citado. As fórmulas estruturais destes compostos podem ser vistas na Figura 22, enquanto que as listas completas com todos os compostos identificados seus respectivos tempos de retenção estão nas Tabelas B.1 e B.2 do Apêndice B.

Figura 22 – Compostos químicos mais abundantes identificados nas amostras de bio-óleo analisadas por cromatografia gasosa com espectrometria de massa.

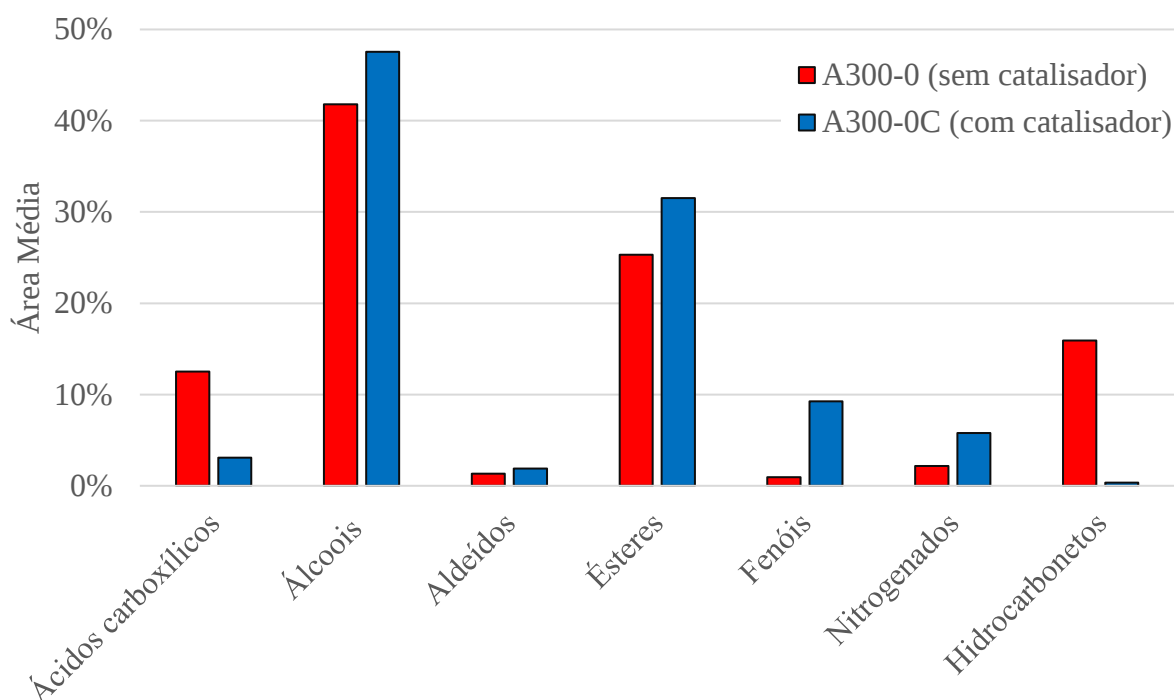


Fonte: O Autor (2022)

Observando as tabelas do Apêndice B, é possível notar que além dos dois silanos já citados, há vários outros compostos com silício no bio-óleo. Isso ocorreu devido à adição do composto derivatizante BSTFA às amostras analisadas, que possui silício em sua estrutura. De acordo com Valdez e Leif (2021), a sililação com BSTFA é uma das técnicas de derivatização mais empregadas nas análises de CG-EM, que consiste na adição de um grupo trimetilsilil (TMS) aos compostos da amostra, melhorando a capacidade de detecção destes analitos. Neste caso, a derivatização foi importante para que compostos polares do bio-óleo interagissem com a coluna, formada basicamente por compostos apolares, e assim pudessem ser identificados.

Devido à complexidade da composição do bio-óleo, os compostos químicos foram separados em classes, como hidrocarbonetos, nitrogenados e oxigenados (álcool, cetona, aldeído, ácido carboxílico, ésteres e fenóis), que reúnem as respectivas funções químicas e seus derivados, e assim como no trabalho de Kosinkova et al. (2015), os vários compostos que possuem mais de um grupo funcional foram classificados em apenas um grupo. A Figura 23 mostra a proporção entre as principais classes de compostos encontradas nestes bio-óleos, em que a área apresentada é a média entre as áreas obtidas no cromatograma de cada replicata.

Figura 23 – Composição dos bio-óleos analisados por CG-EM, evidenciando a proporção entre as áreas encontradas nos cromatogramas para cada classe de compostos químicos.



Fonte: O Autor (2022)

Observando o gráfico da Figura 23, é possível ver que os álcoois e seus derivados são os compostos mais abundantes em todas as amostras analisadas, com percentuais maiores que 40%, seguido pelos ésteres, que representam pelo menos 24% dos compostos identificados, e isso está de acordo com a interpretação dos resultados do FTIR para os bio-óleos da liquefação hidrotérmica. Esse resultado foi semelhante ao encontrado por Kosinkova et al. (2015), que também promoveu a liquefação de bagaço de cana-de-açúcar, porém, usou misturas de etanol e água como solvente. As duas maiores classes foram álcoois (32,6%) e aromáticos e heterocíclicos (34,7%) quando o solvente foi uma solução 50% de etanol em água, e quando a concentração de etanol aumentava, a quantidade de fenólicos também aumentavam, já que o etanol decompõe a lignina mais facilmente. Porém, outros autores apresentaram diferentes classes como majoritárias, a partir de diferentes biomassas, solventes e metodologias. Liu et al. (2013) obtiveram 18,55% de fenóis e 11,27% de cetonas, proporção semelhante à do óleo leve no trabalho de Jindal e Jha (2016b), porém, o percentual de cetonas se aproximou do de fenóis no óleo pesado. As cetonas e os aldeídos foram as classes mais frequentes no estudo de Li et al. (2015) com solvente água, enquanto que os ésteres predominaram quando o solvente usado foi o etanol, provavelmente por causa das reações entre o solvente e os ácidos carboxílicos. Já para Baloch et al. (2018), os compostos fenólicos constituíram a maior classe tanto nos bio-óleos

produzidos nas reações com água quanto nos produzidos com etanol, mesmo assim, a fração dos componentes foi significativamente afetada pelo solvente.

Comparando os dados dos experimentos realizados em diferentes condições, verifica-se que o uso do catalisador fez com que o percentual de fenóis aumentasse consideravelmente (de 0,9% a 9,2%, em média), como foi previsto na análise de componentes principais. De fato, como a lignina é degradada mais facilmente em um meio alcalino (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011; XUE et al., 2016), então é esperado que o bio-óleo resultante do processo com adição de K_2CO_3 contenha mais compostos fenólicos, derivados dos monômeros da lignina, enquanto que a falta de fenólicos no produto dos experimentos hidrotérmicos não catalíticos pode ser um sinal de que a lignina não foi completamente quebrada e provavelmente permaneceu no resíduo sólido (DEMIRKAYA; DAL; YÜKSEL, 2019). Um resultado semelhante foi obtido por Kaur et al. (2020) na liquefação hidrotérmica de folhas e galhos de mamona com dois catalisadores alcalinos diferentes (KOH e K_2CO_3), que observaram uma quantidade bem maior de compostos fenólicos quando o carbonato de potássio foi utilizado. Os mesmos autores também destacaram que estes compostos são formados por dois mecanismos principais: pela quebra das ligações aril-éter da lignina e pela ciclização de produtos da hidrólise da celulose e da hemicelulose.

Ainda comparando os ensaios feitos com carbonato de potássio e com água pura, o percentual de ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos diminuiu (em média, de 12,5% a 3,1% e de 15,9% a 0,3%, respectivamente) com a adição de catalisador no sistema. A maioria desses hidrocarbonetos encontrados são alcanos, há apenas um alcino e um aromático em pequenas proporções, um resultado semelhante ao encontrado por Li et al. (2015). Observando os alcanos encontrados nas amostras de bio-óleo proveniente das reações sem catalisador (Tabela B.1 do Apêndice B), nota-se que todos são compostos de cadeia longa, com pelo menos 18 átomos de carbono. Então, nas reações catalisadas, estes compostos provavelmente foram quebrados em moléculas menores solúveis em água, que permaneceram na fase aquosa após a separação dos produtos. Mathanker et al. (2020) realizaram liquefação hidrotérmica de palha de milho a 300°C e com um tempo de reação de 0 minutos e obtiveram um percentual de ácidos carboxílicos de 15%, bem próximo ao encontrado neste trabalho, e notaram que o aumento da temperatura e do tempo fizeram com que esse percentual diminuísse. Baloch et al. (2018) também identificaram uma quantidade significativa de hidrocarbonetos no bio-óleo de liquefação hidrotérmica não-catalítica de bagaço de cana-de-açúcar, em torno de 19%.

Considerando os compostos oxigenados, em média, 81,9% do bio-óleo produzido sem catalisador são de compostos pertencentes a esta classe, enquanto que no bio-óleo proveniente

da reação catalítica, esse percentual foi ainda maior, 93,3%. Este pode ser um entrave para a utilização deste produto como combustível, devido à baixa estabilidade e atividade corrosiva de alguns destes compostos, porém, este bio-óleo pode passar por um processo de hidrodesoxigenação para melhorar suas propriedades ou ainda servir como fonte de produtos químicos de maior valor agregado (DIMITRIADIS; BEZERGIANNI, 2017; BEIMS et al., 2020; KRUSE; DAHMEN, 2018). Esta predominância de compostos oxigenados nos bio-óleos de liquefação térmica também foi observada nos trabalhos já citados, inclusive no de Bi et al. (2017), porém, este autor mostrou que o uso de catalisadores a base de níquel pode favorecer a formação de hidrocarbonetos, já que usando este catalisador, eles conseguiram produzir de duas a sete vezes mais hidrocarbonetos quando comparado com reações com catalisadores alcalinos, como hidróxido ou carbonato de potássio.

5 CONCLUSÕES

Utilizando o aparato experimental apresentado neste trabalho, foi possível produzir bio-óleos a partir da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar. Para avaliar a influência dos parâmetros de operação no rendimento de bio-óleo, foram realizados 18 experimentos com água como solvente e 10 experimentos com etanol como solvente.

Nos experimentos com água, o rendimento de bio-óleo e a conversão foram bastante afetados pelas diferentes combinações de variáveis testadas. O parâmetro que mais influenciou os resultados foi a concentração de catalisador: a adição do K_2CO_3 fez com que a conversão aumentasse, mas o rendimento de bio-óleo acabou diminuindo, já que a maior parte da matéria orgânica no reator passou a compor a fase aquosa. O planejamento experimental mostrou que a temperatura e o tempo de reação não foram parâmetros significativos, porém, influenciaram o rendimento por meio dos efeitos de interação com a concentração de catalisador e com essas informações, foi possível escrever um modelo matemático para descrever o rendimento em função das três variáveis. Por fim, o melhor rendimento de bio-óleo obtido com este solvente foi de 36,15%, com a temperatura de 300°C, o tempo de reação de 0 minutos e na ausência de catalisador.

Já nos experimentos com etanol, o rendimento de bio-óleo aumentou consideravelmente em relação aos experimentos com água, mas por outro lado, a conversão diminuiu, implicando em um aumento na quantidade de resíduo sólido. O planejamento experimental mostrou que tanto a temperatura quanto o tempo de reação foram significativos, porém, não foi possível construir um modelo matemático, já que apesar de haver evidências de curvatura significativa, não havia graus de liberdade suficientes para testar a falta de ajuste. Neste caso, o maior rendimento de bio-óleo foi de 63,25%, obtido com uma temperatura de 300°C e um tempo de reação de 30 minutos.

As análises de FTIR mostraram que o bio-óleo produzido por liquefação hidrotérmica é rico em compostos oxigenados, como álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres, sendo que os produtos obtidos de reações catalisadas possuem uma maior quantidade de aromáticos. As análises de CG-EM de alguns destes bio-óleos confirmaram estas informações, indicando que os derivados de álcoois e ésteres representam mais da metade dos compostos identificados. Enquanto os bio-óleos produzidos na ausência de catalisador possuem mais hidrocarbonetos e ácidos orgânicos que os obtidos de reações catalisadas, eles também possuem menor quantidade de compostos fenólicos. Quanto aos óleos produzidos a partir da liquefação térmica com etanol, os espectros de FTIR indicaram que eles são ricos em aromáticos, mas

possuem menor quantidade de compostos com carbonila, além de apresentar fragmentos de polissacarídeos não processados.

Estes resultados mostram que o bagaço de cana-de-açúcar é uma boa opção de biomassa para liquefação térmica, principalmente quando levamos em consideração a sua alta disponibilidade e a possibilidade de implantação de uma planta de liquefação anexa à uma usina de açúcar e álcool, onde inclusive os solventes (água e etanol) podem ser obtidos da planta principal. Quanto ao bio-óleo, seu alto teor de compostos oxigenados faz com que sua conversão em combustíveis líquidos seja dificultada, necessitando de um processamento posterior para reduzir o teor de oxigênio e aumentar a estabilidade. Por outro lado, este bio-óleo pode ser usado como fonte de compostos orgânicos de alto valor agregado para as indústrias petroquímicas, farmacêuticas e alimentícias, contribuindo para a redução da dependência do petróleo nestes setores.

Por fim, algumas sugestões para continuidade deste trabalho foram recomendadas, com o objetivo de complementar estes resultados e esclarecer alguns questionamentos na área de liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar. As sugestões são:

- Avaliar a composição do bio-óleo produzido por liquefação térmica em etanol por CG-EM, para comparar com a composição do bio-óleo de liquefação hidrotérmica. Analisar também os bio-óleos em diferentes condições para verificar o efeito dos parâmetros de processo sobre a composição deste produto.
- Analisar os demais produtos da liquefação térmica com ambos os solventes para entender como a matéria orgânica da biomassa se distribui entre eles, ajudando a compreensão do mecanismo de reação. Analisar também outras propriedades do bio-óleo, como o poder calorífico, o teor de água e a composição elementar.
- Promover a recuperação do óleo leve através da extração líquido-líquido da fase aquosa com um solvente apropriado, com o objetivo de aumentar o rendimento da fase líquida orgânica na liquefação hidrotérmica.
- Realizar experimentos de liquefação térmica com etanol utilizando catalisadores apropriados, com o objetivo de melhorar a conversão do processo. Realizar também novos experimentos em níveis diferentes nas duas variáveis para tornar possível a elaboração de um modelo matemático que descreva o rendimento em função dos parâmetros de processo.
- Construir planejamentos experimentais mais robustos, como o planejamento composto central rotacional, alterando os níveis de algumas variáveis para

alcançar rendimentos maiores. Nas reações com água, a sugestão é reduzir a concentração de catalisador; nos testes com etanol, deve-se aumentar o tempo de reação.

- Promover a liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar usando como solvente misturas água-etanol em várias proporções.

REFERÊNCIAS

- AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1615–1624, 2011.
- ARTURI, K. R.; KUCHERYAVSKIY, S.; SØGAARD, E. G. Performance of hydrothermal liquefaction (HTL) of biomass by multivariate data analysis. **Fuel Processing Technology**, v. 150, p. 94–103, 2016.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Liquefaction of giant fennel (*Ferula orientalis* L.) in supercritical organic solvents: Effects of liquefaction parameters on product yields and character. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 83, p. 104–123, 2013.
- BALOGH, H. A.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; MUBARAK, N. M.; DUMBRE, D. K.; SRINIVASAN, M. P.; GRIFFIN, G. J. Sub-supercritical liquefaction of sugarcane bagasse for production of bio-oil and char: Effect of two solvents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6589–6601, 2018.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BEIMS, R. F.; HU, Y.; SHUI, H.; XU, C. (CHARLES). Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations. **Biomass and Bioenergy**, v. 135, n. February, p. 105510, 2020.
- BI, Z.; ZHANG, J.; PETERSON, E.; ZHU, Z.; XIA, C.; LIANG, Y.; WILTOWSKI, T. Biocrude from pretreated sorghum bagasse through catalytic hydrothermal liquefaction. **Fuel**, v. 188, p. 112–120, 2017.
- BONOMI, A.; CAVALETT, O.; CUNHA, M. P. DA; LIMA, M. A. P. **Virtual Biorefinery: An Optimization Strategy for Renewable Carbon Valorization**. [s.l.] Springer International Publishing, 2016.
- BRAND, S.; HARDI, F.; KIM, J.; SUH, D. J. Effect of heating rate on biomass liquefaction: Differences between subcritical water and supercritical ethanol. **Energy**, v. 68, p. 420–427, 2014.
- BRAND, S.; KIM, J. Liquefaction of major lignocellulosic biomass constituents in supercritical ethanol. **Energy**, v. 80, p. 64–74, 2015.
- BRAND, S.; SUSANTI, R. F.; KIM, S. K.; LEE, H. SHIK; KIM, J.; SANG, B. I. Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters. **Energy**, v. 59, p. 173–182, 2013.
- CAO, L.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. Bio-oil production from eight selected green landscaping wastes through hydrothermal liquefaction. **RSC Advances**, v. 6, p. 15260–15270, 2016.

CAO, L.; ZHANG, C.; CHEN, H.; TSANG, D. C. W.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects. **Bioresource Technology**, v. 245, n. August, p. 1184–1193, 2017.

CAPRARIIS, B.; FILIPPIS, P.; PETRULLO, A.; SCARSELLA, M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, v. 208, p. 618–625, 2017.

CASTELLO, D.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAHL, L. A. Continuous hydrothermal liquefaction of biomass: A critical review. **Energies**, v. 11, n. 11, 2018.

CHAN, Y. H. et al. An overview of biomass thermochemical conversion technologies in Malaysia. **Science of the Total Environment**, v. 680, p. 105–123, 2019.

CHEN, Y.; DONG, L.; MIAO, J.; WANG, J.; ZHU, C.; XU, Y.; CHEN, G. Y.; LIU, J. Hydrothermal liquefaction of corn straw with mixed catalysts for the production of bio-oil and aromatic compounds. **Bioresource Technology**, v. 294, n. August, p. 122148, 2019.

CHEN, Z.; LONG, J. Organosolv liquefaction of sugarcane bagasse catalyzed by acidic ionic liquids. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 16–23, 2016.

CHENG, S.; WEI, L.; JULSON, J.; KHAREL, P. R.; CAO, Y.; GU, Z. Catalytic liquefaction of pine sawdust for biofuel development on bifunctional Zn/HZSM-5 catalyst in supercritical ethanol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2017.

CHUMPOO, J.; PRASASSARAKICH, P. Bio-oil from hydro-liquefaction of bagasse in supercritical ethanol. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2071–2077, 2010.

DEMIRKAYA, E.; DAL, O.; YÜKSEL, A. Liquefaction of waste hazelnut shell by using sub- and supercritical solvents as a reaction medium. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 150, p. 11–20, 2019.

DEUBER, R. DE S.; FERNANDES, D. S.; BRESSANIN, J. M.; WATSON, J.; CHAGAS, M. F.; BONOMI, A.; FREGOLENTE, L. V.; WATANABE, M. D. B. Techno-economic assessment of HTL integration to the Brazilian sugarcane industry: An evaluation of different scenarios. **Industrial Crops and Products**, v. 173, n. March, 2021.

DIMITRIADIS, A.; BEZERGIANI, S. Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. May 2016, p. 113–125, 2017.

NOTE, Y.; SAWAYAMA, S.; INOUE, S.; MINOWA, T.; YOKOYAMA, S. YA. Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction. **Fuel**, v. 73, n. 12, p. 1855–1857, 1994.

DURAK, H.; GENEL, S. Catalytic hydrothermal liquefaction of lactuca scariola with a heterogeneous catalyst: The investigation of temperature, reaction time and synergistic effect of catalysts. **Bioresource Technology**, v. 309, p. 1–10, 2020.

ELLIOTT, D. C.; HART, T. R.; SCHMIDT, A. J.; NEUENSCHWANDER, G. G.; ROTNESS, L. J.; OLARTE, M. V.; ZACHER, A. H.; ALBRECHT, K. O.; HALLEN, R. T.; HOLLADAY, J. E. Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor. **Algal Research**, v. 2, n. 4, p. 445–454, 2013.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Hydrothermal liquefaction of algae and bio-oil upgrading into liquid fuels: Role of heterogeneous catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. July 2017, p. 1037–1048, 2018.

GAN, J.; YUAN, W. Operating condition optimization of corncob hydrothermal conversion for bio-oil production. **Applied Energy**, v. 103, p. 350–357, 2013.

GHATAK, H. R. Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4042–4052, 2011.

GOLI, A.; SHAMIRI, A.; TALAIEKHOZANI, A.; ESHTIAGHI, N.; AGHAMOHAMMADI, N.; AROUA, M. K. An overview of biological processes and their potential for CO₂ capture. **Journal of Environmental Management**, v. 183, p. 41–58, 2016.

GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. Jan 2018, p. 1378–1392, 2018.

GONÇALVES, E. V.; SEIXAS, F. L.; SANTANA, R. L. S. S.; SCALIANTE, M. H. N. O.; GIMENES, M. L. Economic trends for temperature of sugarcane bagasse pyrolysis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 7, p. 1269–1279, 2017.

GOVINDASAMY, G.; SHARMA, R.; SUBRAMANIAN, S. Studies on the effect of heterogeneous catalysts on the hydrothermal liquefaction of sugarcane bagasse to low-oxygen-containing bio-oil. **Biofuels**, v. 10, n. 5, p. 665–675, 2019.

_____. Effect of composition of iron-cobalt oxide catalyst and process parameters on the hydrothermal liquefaction of sugarcane bagasse. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 15, n. 1, p. 186–198, 2020.

GRIGORAS, I. F.; STROE, R. E.; SINTAMAREAN, I. M.; ROSENDAHL, L. A. Effect of biomass pretreatment on the product distribution and composition resulting from the hydrothermal liquefaction of short rotation coppice willow. **Bioresource Technology**, v. 231, p. 116–123, 2017.

GU, Y.; ZHANG, X.; DEAL, B.; HAN, L. Biological systems for treatment and valorization of wastewater generated from hydrothermal liquefaction of biomass and systems thinking: A review. **Bioresource Technology**, v. 278, n. November 2018, p. 329–345, 2019.

GUTIÉRREZ, C. D. B.; SERNA, D. L. R.; ALZATE, C. A. C. A comprehensive review on the implementation of the biorefinery concept in biodiesel production plants. **Biofuel Research Journal**, v. 4, n. 3, p. 691–703, 2017.

IEA. **Energy Statistics Data Browser**, Paris, 2022. Disponível em <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser>>. Acesso em 12 set. 2022.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K. Bio-oil valorization: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91-106, 2013.

JENSEN, C. U.; RODRIGUEZ GUERRERO, J. K.; KARATZOS, S.; OLOFSSON, G.; IVERSEN, S. B. Fundamentals of HydrofactionTM: Renewable crude oil from woody biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 7, n. 4, p. 495–509, 2017.

JINDAL, M. K.; JHA, M. K. Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 32, n. 4, p. 459–488, 2016a.

____. Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of waste furniture sawdust for bio-oil production. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 41772–41780, 2016b.

____. Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Waste Furniture Sawdust to Bio-oil. **Indian Chemical Engineer**, v. 58, n. 2, p. 157–171, 2016c.

KAUR, R.; BISWAS, B.; KUMAR, J.; JHA, M. K.; BHASKAR, T. Catalytic hydrothermal liquefaction of castor residue to bio-oil: Effect of alkali catalysts and optimization study. **Industrial Crops and Products**, v. 149, n. March, p. 112359, 2020.

KLEIN, B. C.; CHAGAS, M. F.; JUNQUEIRA, T. L.; REZENDE, M. C. A. F.; CARDOSO, T. DE F.; CAVALETT, O.; BONOMI, A. Techno-economic and environmental assessment of renewable jet fuel production in integrated Brazilian sugarcane biorefineries. **Applied Energy**, v. 209, n. October 2017, p. 290–305, 2018.

KOSINKOVA, J.; RAMIREZ, J. A.; NGUYEN, J.; RISTOVSKI, Z.; BROWN, R. Hydrothermal liquefaction of bagasse using ethanol and black liquor as solvents. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 9, n. 6, p. 630–638, 2015.

KOSINKOVA, J.; RAMIREZ, J. A.; RISTOVSKI, Z. D.; BROWN, R.; RAINEY, T. J. Physical and Chemical Stability of Bagasse Biocrude from Liquefaction Stored in Real Conditions. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 12, p. 10499–10504, 2016.

KRUSE, A.; DAHMEN, N. Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis? **Journal of Supercritical Fluids**, v. 134, n. November 2017, p. 114–123, 2018.

KUMAR, B.; BHARDWAJ, N.; AGRAWAL, K.; CHATURVEDI, V.; VERMA, P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, v. 199, n. July 2019, 2020.

LENG, L. J.; YUAN, X. Z.; HUANG, H. J.; WANG, H.; WU, Z. BIN; FU, L. H.; PENG, X.; CHEN, X. H.; ZENG, G. M. Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 8–14, 2015.

LEONARDIS, I.; CHIABERGE, S.; FIORANI, T.; SPERA, S.; BATTISTEL, E.; BOSETTI, A.; CESTI, P.; REALE, S.; ANGELIS, F.. Characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of organic waste by NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry. **ChemSusChem**, v. 6, n. 1, p. 160-167, 2013.

LI, R.; LI, B.; YANG, T.; XIE, Y. Liquefaction of rice stalk in sub-and supercritical ethanol. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 41, n. 12, p. 1459-1465, 2013.

LI, R.; LI, B.; YANG, T.; KAI, X.; WANG, W.; JIE, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, G. Sub-supercritical liquefaction of rice stalk for the production of bio-oil: Effect of solvents. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 94–100, 2015.

LIU, Y.; YUAN, X. Z.; HUANG, H. J.; WANG, X. L.; WANG, H.; ZENG, G. M. Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production in mixed solvent (ethanol-water). **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 93–99, 2013.

LIU, Z.; ZHANG, F. S. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 12, p. 3498–3504, 2008.

LONG, J.; LI, Y.; ZHANG, X.; TANG, L.; SONG, C.; WANG, F. Comparative investigation on hydrothermal and alkali catalytic liquefaction of bagasse: Process efficiency and product properties. **Fuel**, v. 186, p. 685–693, 2016.

MATHANKER, A.; PUDASAINEE, D.; KUMAR, A.; GUPTA, R. Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: Parametric study and products characterization. **Fuel**, v. 271, n. March, p. 117534, 2020.

MINOWA, T.; YOKOYAMA, S. YA; KISHIMOTO, M.; OKAKURA, T. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1735–1738, 1995.

MIRANDA, N. T.; MOTTA, I. L.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W. Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111394, 2021.

MONTOYA, J. I.; VALDÉS, C.; CHEJNE, F.; GÓMEZ, C. A.; BLANCO, A.; MARRUGO, G.; OSORIO, J.; CASTILLO, E.; ARISTÓBULO, J.; ACERO, J. Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 379-387, 2015.

MOSTEIRO-ROMERO, M.; VOGEL, F.; WOKAUN, A. Liquefaction of wood in hot compressed water Part 2-Modeling of particle dissolution. **Chemical Engineering Science**, v. 109, p. 220–235, 2014.

NUNES, V. O.; FRAGA, A. C.; SILVA, R. V. S.; PONTES, N. S.; PINHO, A. R.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; AZEVEDO, D. A.. Chemical characterisation of sugarcane bagasse bio-oils from hydrothermal liquefaction: Effect of reaction conditions on products distribution and composition. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106513, 2021.

ONG, H. C.; CHEN, W. H.; FAROOQ, A.; GAN, Y. Y.; LEE, K. T.; ASHOKKUMAR, V. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, n. August 2018, p. 109266, 2019.

OVEREND, R. P.; CHORNET, E.; GASCOIGNE, J. A. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 321, n. 1561, p. 523–536, 1987.

PARR. **4575/76 HP/HT Pressure Reactors: Operating Instruction Manual** Moline, IL, USA, 2013.

RAJAMANI, S.; SANTHOSH, R.; RAGHUNATH, R.; JADHAV, S. A. Value-added chemicals from sugarcane bagasse using ionic liquids. **Chemical Papers**, v. 75, n. 11, p. 5605–5622, 2021.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, n. 11241, p. 136–144, 2015.

RUIZ, H. A.; RODRÍGUEZ-JASSO, R. M.; FERNANDES, B. D.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 35–51, 2013.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARAES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SINGH, RAWEL; PRAKASH, A.; BALAGURUMURTHY, B.; SINGH, RAGHUVIR; SARAN, S.; BHASKAR, T. Hydrothermal liquefaction of agricultural and forest biomass residue: comparative study. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 17, n. 3, p. 442–452, 2015.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. VAN; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

SOLARIN, S. A.; AL-MULALI, U.; GAN, G. G. G.; SHAHBAZ, M. The impact of biomass energy consumption on pollution: evidence from 80 developed and developing countries. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 23, p. 22641–22657, 2018.

SUN, P.; HENG, M.; SUN, S.; CHEN, J. Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: Influence of catalysts. **Energy**, v. 35, n. 12, p. 5421–5429, 2010.

SUNDARRAJAN, P.; GOPINATH, K. P.; ARUN, J.; GRACEPAVITHRA, K.; ADITHYA JOSEPH, A.; MANASA, S. Insights into valuing the aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, n. May 2020, p. 111019, 2021.

TAGHIPOUR, A.; RAMIREZ, J. A.; BROWN, R. J.; RAINEY, T. J. A review of fractional distillation to improve hydrothermal liquefaction biocrude characteristics; future outlook and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, n. August, p. 109355, 2019.

TOOR, S. S.; REDDY, H.; DENG, S.; HOFFMANN, J.; SPANGSMARK, D.; MADSEN, L. B.; HOLM-NIELSEN, J. B.; ROSENDAHL, L. A. Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 413–419, 2013.

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, 2011.

VALDEZ, P. J.; DICKINSON, J. G.; SAVAGE, P. E. Characterization of product fractions from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. and the influence of solvents. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 7, p. 3235–3243, 2011.

VALDEZ, C. A.; LEIF, R. N. Analysis of organophosphorus-based nerve agent degradation products by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS): Current derivatization reactions in the analytical chemist's toolbox. **Molecules**, v. 26, n. 15, p. 4631, 2021.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704–717, 2017.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1–33, 2012.

VU, H. P.; NGUYEN, L. N.; VU, M. T.; JOHIR, M. A. H.; MCLAUGHLAN, R.; NGHIEM, L. D. A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. **Science of the Total Environment**, v. 743, p. 140630, 2020.

WANG, Y.; WANG, H.; LIN, H.; ZHENG, Y.; ZHAO, J.; PELLETIER, A.; LI, K. Effects of solvents and catalysts in liquefaction of pinewood sawdust for the production of bio-oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 158–167, 2013.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.

WANG, Y.; HAN, Y.; HU, W.; FU, D.; WANG, G. Analytical strategies for chemical characterization of bio-oil. **Journal of separation science**, v. 43, n. 1, p. 360–371, 2020.

WATSON, J.; LU, J.; SOUZA, R. DE; SI, B.; ZHANG, Y.; LIU, Z. Effects of the extraction solvents in hydrothermal liquefaction processes: Biocrude oil quality and energy conversion efficiency. **Energy**, v. 167, p. 189–197, 2019.

WU, X. F.; ZHANG, J. J.; LI, M. F.; BIAN, J.; PENG, F. Catalytic hydrothermal liquefaction of eucalyptus to prepare bio-oils and product properties. **Energy Conversion and Management**, v. 199, n. August, p. 111955, 2019.

XUE, Y.; CHEN, H.; ZHAO, W.; YANG, C.; MA, P.; HAN, S. A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass. **International Journal of Energy Research**, v. 40, n. January 2016, p. 865–877, 2016.

YAN, X.; MA, J.; WANG, W.; ZHAO, Y.; ZHOU, J. The effect of different catalysts and process parameters on the chemical content of bio-oils from hydrothermal liquefaction of sugarcane bagasse. **BioResources**, v. 13, n. 1, p. 997–1018, 2018.

YANG, J.; HE, Q. S.; YANG, L. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. **Applied Energy**, v. 250, n. May, p. 926–945, 2019.

YERRAYYA, A.; NIKUNJ, A.; PRASHANTH, P. F.; CHAKRAVARTHY, S. R.; NATARAJAN, U.; VINU, R. Optimization of bio-crude yield and its calorific value from hydrothermal liquefaction of bagasse using methanol as co-solvent. **Energy**, v. 244, p. 123192, 2022.

ZHENG, H.; YU, T.; QU, C.; LI, W.; WANG, Y. Basic Characteristics and Application Progress of Supercritical Water. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 555, n. 1, 2020.

ZHU, Z.; ROSENDAHL, L.; TOOR, S. S.; YU, D.; CHEN, G. Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation. **Applied Energy**, 2015.

APÊNDICE A – RENDIMENTOS E CONVERSÕES DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA

A Tabela A.1 a seguir mostra a conversão e os rendimentos de cada um dos quatro produtos obtidos nos experimentos de liquefação hidrotérmica. Já a Tabela A.2 mostra a conversão e o rendimento dos três produtos da liquefação térmica com etanol. Nas duas tabelas são reportados os resultados médios (média entre o resultado das replicatas) e seus respectivos desvios.

Tabela A.1 – Conversão e rendimentos dos produtos da liquefação hidrotérmica para cada experimento, reportados em valores médios e desvios padrão.

Experimento *	Rendimentos médios $\pm$ desvios (%)				Conversão $\pm$ desvio (%)
	Bio-óleo	Res. sólido	Fase gasosa	Fase aquosa	
A300-0	36,15 $\pm$ 1,05	17,30 $\pm$ 0,50	9,70 $\pm$ 0,10	36,85 $\pm$ 0,65	82,70 $\pm$ 0,50
A300-30	34,15 $\pm$ 1,05	19,70 $\pm$ 0,50	8,55 $\pm$ 0,75	37,60 $\pm$ 0,20	80,30 $\pm$ 0,50
A350-0	33,05 $\pm$ 0,75	17,40 $\pm$ 1,80	8,40 $\pm$ 0,80	41,15 $\pm$ 3,35	82,60 $\pm$ 1,80
A350-30	30,95 $\pm$ 1,75	16,80 $\pm$ 2,60	9,55 $\pm$ 0,85	42,70 $\pm$ 1,70	83,20 $\pm$ 2,60
A300-0C	16,95 $\pm$ 0,95	8,65 $\pm$ 0,85	3,10 $\pm$ 0,50	71,30 $\pm$ 2,30	91,35 $\pm$ 0,85
A300-30C	20,90 $\pm$ 0,30	8,15 $\pm$ 0,05	2,65 $\pm$ 0,55	68,30 $\pm$ 0,30	91,85 $\pm$ 0,05
A350-0C	21,40 $\pm$ 0,60	5,50 $\pm$ 0,30	4,25 $\pm$ 1,95	68,85 $\pm$ 1,65	94,50 $\pm$ 0,30
A350-30C	20,15 $\pm$ 0,75	6,75 $\pm$ 1,65	4,90 $\pm$ 0,30	68,20 $\pm$ 2,10	93,25 $\pm$ 1,65
A325-15C	25,85 $\pm$ 0,85	5,65 $\pm$ 0,45	7,60 $\pm$ 1,60	60,90 $\pm$ 1,20	94,35 $\pm$ 0,45

Fonte: O autor (2021) *AX-Y significa que o experimento foi realizado a temperatura X°C e tempo de reação de Y minutos. AX-YC significa que houve adição de catalisador.

Tabela A.2 – Conversão e rendimento dos produtos da liquefação térmica com etanol para cada experimento, reportados em valores médios e desvios padrão.

Experimento *	Rendimentos médios $\pm$ desvios (%)			Conversão $\pm$ desvio (%)
	Bio-óleo	Res. sólido	Fase gasosa	
E280-0	25,55 $\pm$ 0,05	68,55 $\pm$ 0,65	6,05 $\pm$ 0,85	31,45 $\pm$ 0,65
E280-30	42,85 $\pm$ 0,95	41,15 $\pm$ 3,15	16,00 $\pm$ 2,20	58,85 $\pm$ 3,15
E300-0	36,70 $\pm$ 0,90	50,55 $\pm$ 0,05	12,75 $\pm$ 0,95	49,45 $\pm$ 0,05
E300-30	63,25 $\pm$ 0,55	20,05 $\pm$ 0,85	16,70 $\pm$ 1,40	79,95 $\pm$ 0,85
E290-15	57,05 $\pm$ 0,25	34,20 $\pm$ 1,90	8,75 $\pm$ 2,15	65,80 $\pm$ 1,90

Fonte: O autor (2022) *EX-Y significa que o experimento foi realizado a temperatura X°C e tempo de reação de Y minutos.

APÊNDICE B – COMPOSTOS IDENTIFICADOS NA ANÁLISE DE CG-EM

As Tabelas B.1 e B.2 mostram, respectivamente, os compostos identificados nos bio-óleos provenientes dos experimentos hidrotérmicos com maior e menor rendimento neste produto, assim como seus respectivos tempos de retenção e classes químicas.

Tabela B.1 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo produzidas por liquefação hidrotérmica, em experimentos realizados a 300°C, tempo de reação de 0 minutos e sem adição de K₂CO₃. (continua)

Classe química	Composto	Replicata 1		Replicata 2	
		TR* (min)	Área (%)	TR* (min)	Área (%)
Hidrocarboneto - Alcano	10-Metileicosano	39,197	0,01	-	-
	Nonadecano	42,202	0,02	-	-
	7-hexildocosano	-	-	42,190	0,02
	Octadecano	45,036	0,01	45,025	0,01
	Henicosano	-	-	50,271	0,01
	Hexatriacontano	66,881	0,45	-	-
	Tetracontano	67,383	0,4	68,430	0,43
Hidrocarboneto - Alcino	(4-Trimetilsililbuta-1,3-diinil)trimetilsilano	26,805	0,05	26,793	0,05
Hidrocarboneto - Aromático	(1-Trimetilsililinden-1-il)trimetilsilano	15,133	0,01	15,150	0,01
Nitrogenado - Amina	N,N-bis(trimetilsilil)etanamina	14,949	0,07	14,989	0,07
Nitrogenado - Nitrofenol	(4-nitrofenoxi)trimetilsilano	32,881	0,03	32,870	0,03
Oxigenado - Ácido carboxílico	S-terc-butil butanetioato	12,451	0,06	-	-
	5-metil-3,4-bis(trimetilsililoxi)oxolan-2-ona	16,226	0,01	-	-
	[Terc-butil(dimetil)silil] 2-metilpropanoato	16,528	0,3	16,473	0,27
	Trimetilsilil 2-trimetilsililoxipropanoato	19,317	0,04	19,282	0,06

Tabela B.1 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo produzidas por liquefação hidrotérmica, em experimentos realizados a 300°C, tempo de reação de 0 minutos e sem adição de K₂CO₃. (continuação)

Classe química	Composto	Replicata 1		Replicata 2	
		TR* (min)	Área (%)	TR* (min)	Área (%)
Oxigenado - Ácido carboxílico	Trimetilsilil 2-trimetilsililoxiacetato	20,007	0,05	19,978	0,09
	Trimetilsilil 4-oxopentanoato	-	-	22,688	0,02
	Trimetilsilil (E)-3-(2-trimetilsililoxifenil)prop-2-enoato	-	-	43,218	0,02
	Metilhexadecanoato	48,538	0,02	48,524	0,03
	Etilhexadecanoato	50,236	0,03	-	-
	Trimetilsililhexadecanoato	51,337	0,02	51,323	0,02
	Trimetilsilil 2-(4-metilfenil)-2-trimetilsililoxiacetato	-	-	48,925	0,01
	Metil (Z)-octadec-9-enoato	52,969	0,05	-	-
	Metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato	-	-	52,847	0,06
Oxigenado - Álcool	2,3-Bis(trimetilsililoxi)propil hexadecanoato	62,874	0,02	-	-
	[(1-Propilpentil)oxi]trimetilsilano	13,872	1,74	13,896	1,90
	1,2-Bis(trimetilsiloxi)etano	15,761	0,09	15,707	0,10
	Trimetil-(3-metil-4-trimetilsililoxibutan-2-il)oxisilano	-	-	16,180	0,02
	Etoxitrimetilsilano	17,416	0,03	-	-
	Trimetil-[3-[2-(2-trimetilsililoxietoxi)etoxi]propoxi]silano	24,184	0,01	-	-
	Trimetil-(3-metilciclohexen-1-il)oxisilano	25,421	0,01	-	-

Tabela B.1 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo produzidas por liquefação hidrotérmica, em experimentos realizados a 300°C, tempo de reação de 0 minutos e sem adição de K₂CO₃. (conclusão)

Classe química	Composto	Replicata 1		Replicata 2	
		TR* (min)	Área (%)	TR* (min)	Área (%)
Oxygenado - Aldeído	4-Trimetilsililoxibenzaldeído	32,184	0,01	32,173	0,02
	3-Metoxi-4-trimetilsililoxibenzaldeído	32,537	0,03	32,529	0,03
	Trimetil-(3-metil-5-trimetilsililoxifenoxi)silano	34,604	0,01	34,594	0,01
	3-Metoxi-4-trimetilsililoxibenzaldeído	37,600	0,01	-	-
	3,5-Dimetoxi-4-trimetilsililoxibenzaldeído	42,658	0,01	42,650	0,01
Oxygenado - Éster	2-Etoxietil butirato	19,563	1,18	19,527	1,18
Oxygenado - Fenol	(2-Metoxifenoxi) trimetilsilano	26,409	0,02	26,398	0,02
	(2-Trimetilsililoxifenoxi)trimetilsilano	29,598	0,01	29,589	0,02

Fonte: O Autor (2022) *Tempo de retenção

Tabela B.2 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo produzidas por liquefação hidrotérmica, em experimentos realizados a 300°C, tempo de reação de 0 minutos e concentração de K₂CO₃ de 0,5 mol L⁻¹.

(continua)

Classe química	Composto	Replicata 1		Replicata 2	
		TR* (min)	Área (%)	TR* (min)	Área (%)
Hidrocarboneto - Aromático	(1-Trimetilsililinden-1-il)trimetilsilano	15,145	0,02	15,140	0,02
	[2,6-dimetil-3-(trimetilsililoximetil)piridin-4-il]metoxi-trimetilsilano	12,206	0,08	12,296	0,08
Nitrogenado	N,N-bis(trimetilsilil)metanamina	-	-	12,675	0,01
	N,N-bis(trimetilsilil)etanamina	14,975	0,07	14,977	0,08
	N-etil-N-trimetilsililetanamina	24,044	0,01	-	-
	P-nitrofenol	32,852	0,10	32,859	0,14
Oxigenado – Ácido Carboxílico	Trimetilsilil 2-metil-2-trimetilsililoxipropanoato	-	-	12,820	0,03
	Trimetilsilil 2-trimetilsililoxiprop-2-enoato	15,715	0,01	-	-
	[Terc-butil(dimetil)silil] 2-metilpropanoato	-	-	16,567	0,01
	Trimetilsilil 2-trimetilsililoxibutanoato	21,952	0,06	21,947	0,01
	Trimetilsilil 2-metil-2-trimetilsililoxibutanoato	22,287	0,01	-	-
	Trimetilsilil 2-trimetilsililoxipentanoato	24,760	0,01	-	-
	Ácido benzoico	32,142	0,02	32,151	0,02
	Trimetilsilil 2-(4-trimetilsililoxifenil)acetato	37,127	0,01	-	-
	Bis(trimetilsilil) nonanedioato	44,795	0,01	-	-
	Trimetilsilil 2-(3-etoxi-4-trimetilsililoxifenil)-2-trimetilsililoxiacetato	45,877	0,01	-	-
	Trimetilsilil hexadecanoato	51,305	0,02	51,312	0,02

Tabela B.2 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo produzidas por liquefação hidrotérmica, em experimentos realizados a 300°C, tempo de reação de 0 minutos e concentração de K₂CO₃ de 0,5 mol L⁻¹.
(continuação)

Classe química	Composto	Replicata 1		Replicata 2	
		TR* (min)	Área (%)	TR* (min)	Área (%)
Oxigenado – Ácido Carboxílico	Trimetilsilil oleato	55,395	0,01	55,401	0,01
	Trimetilsilil 2-(3,4-dimetoxifenil)-2-trimetilsiloxiacetato	62,990	0,01	62,997	0,01
Oxigenado - Álcool	(1,1-dimetilpropoxi)trimetilsilano	12,728	0,02	-	-
	2-Metileno ciclopentanol	-	-	13,350	0,01
	(3-metibutoxi)trimetilsilano	13,886	2,01	13,889	2,08
	Etilenoglicol	16,210	0,08	16,179	0,04
	2,2-Dimetilpropoxi-dimetil-propan-2-ilsilano	16,472	0,10	16,442	0,09
	(1-Trimetilsiloxipropan-2-iloxi)trimetilsilano	16,741	0,01	-	-
	Etoxitrimetilsilano	17,363	0,02	17,341	0,03
	(E)-5-[terc-butil(dimetil)silil]oxi-4-metilhex-2-en-1-ol	-	-	19,804	0,04
	Dimetil(trimetilsilil)metoxisilano	19,947	0,04	-	-
	4-Metilmanitol	21,118	0,03	-	-
	2-metil-1-trimetilsililoxibutan-2-il)oxisilano	23,432	0,03	-	-
	Trimetil-[(3Z)-9-trimetilsililoxiundeca-3,10-dien-6-in-5-il]oxisilano	24,221	0,01	-	-
	1,3-bis(trimetilsililoxi)propano-2-iloxi-trimetilsilano	27,540	0,01	-	-
	[(8-Trimetilsililoxi-7-biciclo[4.2.0]octa-3,7-dienil)oxi]trimetilsilano	34,675		-	-
Oxigenado - Aldeído	4-Metilhexanal	13,599	0,01	13,591	0,01
	Vanilina	32,503	0,07	32,510	0,06

Tabela B.2 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo produzidas por liquefação hidrotérmica, em experimentos realizados a 300°C, tempo de reação de 0 minutos e concentração de K₂CO₃ de 0,5 mol L⁻¹.
(conclusão)

Classe química	Composto	Replicata 1		Replicata 2	
		TR* (min)	Área (%)	TR* (min)	Área (%)
Oxigenado - Aldeído	3,5-Dimetoxi-4-trimetilsililoxibenzaldeído	-	-	37,717	0,05
Oxigenado - Cetona	2,3-Dimetilciclopent-2-en-1-ona	19,137	0,01	19,116	0,01
Oxigenado - Éster	2-Etoxietil butirato	19,532	1,36	19,516	1,58
	Metil 4-metoxi-3-trimetilsililoxibenzoato	37,709	0,05	-	-
	Metil 2-(4-metoxi-3-trimetilsililoxifenil)acetato	40,090	0,02	40,100	0,02
	Trimetilsilil 2-(4-metoxi-3-trimetilsililoxifenil)acetato	-	-	45,884	0,01
	Metilhexadecanoato	48,505	0,01	-	-
	3-Metoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]benzil 3-[(trimetilsilil)oxi]propanoato	60,455	0,01	60,461	0,01
Oxigenado - Fenol	O-cresol	19,349	0,22	19,344	0,15
	(2-metilfenoxi)trimetilsilano	22,530	0,01	22,528	0,01
	[(E)-4-trimetilsililoxibut-2-enoxi]trimetilsilano	23,132	0,03	23,131	0,02
	Guaiacol	26,382	0,12	26,384	0,12
	3,5-xilenol	26,775	0,05	26,780	0,05
	Catecol	29,571	0,03	29,577	0,03
	2-(O-Trimetilsililoxifenil)-1-trimetilsililoxietano	34,544	0,03	34,552	0,02
Oxigenado - Furano	Tetrahydro-2-metilfurano	12,583	0,04	-	-

Fonte: O Autor (2022) *Tempo de retenção