



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

ANDERSON JOSÉ ROCHA CARDOSO DE LIMA

**MODELAGEM DE UMA BIORREFINARIA PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS: ESTUDO DE CASO COM LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA
DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Recife
2024

ANDERSON JOSÉ ROCHA CARDOSO DE LIMA

**MODELAGEM DE UMA BIORREFINARIA PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS: ESTUDO DE CASO COM LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA
DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Danielski.

Coorientadora: Dra. Jéssica Marcon Bressanin.

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Lima, Anderson Jose Rocha Cardoso de.

Modelagem de uma biorrefinaria para produção de biocombustíveis: Estudo de caso com liquefação hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar / Anderson Jose Rocha Cardoso de Lima. - Recife, 2024.
121f.: il.

Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientação: Leandro Danieliski.

Coorientação: Jéssica Marcon Bressanin.

1. Bagaço de cana-de-açúcar; 2. Biocombustíveis; 3. Biorrefinaria; 4. Liquefação hidrotérmica; 5. Simulação. I. Danieliski, Leandro. II. Bressanin, Jéssica Marcon. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 660

ANDERSON JOSÉ ROCHA CARDOSO DE LIMA

**MODELAGEM DE UMA BIORREFINARIA PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS: ESTUDO DE CASO COM LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA
DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

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: 30 / 07 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade de Pernambuco

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

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre presente em minha vida, trazendo felicidades e vitórias ao longo da minha trajetória.

À minha esposa incrível, Elen e ao meu filho, Davi, por me proporcionarem felicidade e ficarem ao meu lado nos momentos bons e ruins, sempre me dando força para fazer conseguir alcançar meus objetivos.

Meus agradecimentos à minha família, especialmente aos meus pais, Fabiano e Edilene e minha irmã querida, Bárbara, por sempre me prestarem apoio nos momentos difíceis de minha vida e me motivarem a continuar sempre em frente.

Ao meu orientador, Professor Leandro e minha coorientadora, Doutora Jéssica por me guiarem e me auxiliarem neste trabalho, mostrando-me com simplicidade, a forma de se chegar ao melhor resultado.

Aos membros do projeto BioValue, especialmente a Raquel Santos e Raquel Deuber, pela disponibilização dos dados experimentais e pelo suporte às questões relacionadas ao trabalho.

Ao meu chefe, o professor Jorge Vinícius, por ter permitido a realização do mestrado, autorizando o meu trabalho em horário especial.

Aos professores que fizeram parte de toda a minha trajetória.

RESUMO

A crescente demanda global por energia tem levado muitos países a dependerem dos combustíveis fósseis, resultando em altos níveis de poluição ambiental. Para mitigar esses impactos, são necessários planos eficazes para reduzir a emissão de poluentes. Uma alternativa é a utilização de processos termoquímicos, como a liquefação hidrotérmica, que converte diferentes tipos de biomassa em bio-óleos. O estudo em questão utiliza dados experimentais do projeto BioValue para simular uma biorrefinaria. Foram elaborados seis cenários alternativos além do cenário base, com o objetivo de avaliar o impacto de modificações em parâmetros-chave (aplicados no cenário base) dos processos sobre a produção de subprodutos. No primeiro cenário, a água utilizada no processo foi recirculada para reaproveitar o recurso. No segundo cenário, as caldeiras operaram a 520 bar, em vez de 485 bar. O terceiro cenário modificou o fluxo do trocador de calor, mudando-o de concorrente para contracorrente, para melhorar a eficiência térmica. O quarto cenário integrou energeticamente a corrente de entrada no reator de liquefação hidrotérmica com a corrente de saída dos subprodutos, buscando maximizar o aproveitamento de energia. O quinto cenário combinou todas essas alterações para avaliar os efeitos cumulativos. Finalmente, o sexto cenário adicionou enxofre à biomassa, explorando novas variáveis na produção. O estudo de sensibilidade visou maximizar a produção de gasolina e óleo diesel. No cenário base, mesmo utilizando a fase gasosa e resíduos sólidos para gerar energia, cerca de 24% do bagaço precisou ser queimado para suprir toda a demanda térmica. Entre os cenários analisados, o cenário 2 apresentou o menor impacto na biomassa disponível, com um aumento de apenas 0,19% em relação ao cenário base. Os cenários 5 e 6 foram os mais eficientes, utilizando toda a biomassa e reduzindo o consumo de água em 83,86%. A análise de sensibilidade revelou um aumento de 15,58% na produção de gasolina e uma redução no número de estágios necessários nos destiladores. Além disso, os cenários com integração energética reduziram a produção de CO₂ em 15% em comparação com o cenário base.

Palavras-chave: bagaço de cana-de-açúcar; biocombustíveis; biorrefinaria; liquefação hidrotérmica; simulação.

ABSTRACT

The growing global demand for energy has led many countries to rely on fossil fuels, resulting in high levels of environmental pollution. To mitigate these impacts, effective plans are needed to reduce pollutant emissions. One alternative is the use of thermo-chemical processes, such as hydrothermal liquefaction, which converts different types of biomass into bio-oils. The study in question uses experimental data from the BioValue project to simulate a biorefinery. Six alternative scenarios were developed in addition to the base scenario, with the aim of evaluating the impact of modifications in key parameters (applied in the base scenario) of the processes on the production of by-products. In the first scenario, the water used in the process was recirculated to reuse the resource. In the second scenario, the boilers operated at 520 bar instead of 485 bar. The third scenario modified the heat exchanger flow, changing it from countercurrent to concurrent, to improve thermal efficiency. The fourth scenario integrated energetically the input stream to the hydrothermal liquefaction reactor with the output stream of the by-products, aiming to maximize energy utilization. The fifth scenario combined all these changes to assess the cumulative effects. Finally, the sixth scenario added sulfur to the biomass, exploring new variables in production. The sensitivity analysis aimed to maximize gasoline and diesel production. In the base scenario, even using the gas phase and solid residues to generate energy, about 24% of the bagasse needed to be burned to meet the entire thermal demand. Among the scenarios analyzed, scenario 2 had the least impact on the available biomass, with an increase of only 0.19% compared to the base scenario. Scenarios 5 and 6 were the most efficient, using all the biomass and reducing water consumption by 83.86%. The sensitivity analysis showed a 15.58% increase in gasoline production and a reduction in the number of stages required in the distillers. Additionally, the scenarios with energy integration reduced CO₂ production by 15% compared to the base scenario.

Keywords: sugarcane bagasse; biofuels; biorefinery; hydrothermal liquefaction; simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Consumo de energia primária nos anos de 2000 e 2021	21
Figura 2 –	Esquema simplificado de liquefação hidrotérmica da biomassa	32
Figura 3 –	Fluxograma do processo	51
Figura 4 –	Fluxograma da hierarquia FEED-BIO	51
Figura 5 –	Fluxograma da hierarquia HTL	53
Figura 6 –	Fluxograma de processo de hidrotratamento do bio-óleo	57
Figura 7 –	Fluxograma do refino do bio-óleo hidrotratado	62
Figura 8 –	Fluxograma do tratamento da fase gasosa	63
Figura 9 –	Fluxograma do tratamento do resíduo sólido	65
Figura 10 –	Representação do processo de cogeração	67
Figura 11 –	Representação do processo de HTL com integração energética	70
Figura 12 –	Representação do processo de tratamento do H ₂ S	72
Figura 13 –	Valores mássicos do bagaço seco utilizado cenário base	78
Figura 14 –	Energia térmica requerida para aquecimento no cenário base	79
Figura 15 –	Energia elétrica requerida no cenário base	79
Figura 16 –	Energia térmica requerida para resfriamento no cenário base	80
Figura 17 –	Quantidade água necessária para o processo no cenário base	80
Figura 18 –	Valores mássicos do bagaço seco dos cenários base, 1, 2 e 3	81
Figura 19 –	Energia térmica requerida para aquecimento nos cenários base, 1, 2 e 3	83
Figura 20 –	Energia elétrica requerida nos cenários base, 1, 2 e 3	83
Figura 21 –	Quantidade água necessária para o processo nos cenários base, 1, 2 e 3	84
Figura 22 –	Calor gerado pelas correntes F-CALOR1 e F-CALOR2 nos cenários base, 1, 2 e 3	85
Figura 23 –	Valores mássicos do bagaço seco utilizado nos cenários base, 4, 5 e 6	86
Figura 24 –	Fluxograma da hierarquia OFFGAS dos cenários 4, 5 e 6	86
Figura 25 –	Fluxograma da hierarquia RES-SOL dos cenários 4, 5 e 6	87
Figura 26 –	Energia térmica requerida para aquecimento nos cenários base, 4, 5 e 6	87

Figura 27 – Energia elétrica requerida nos cenários base, 4, 5 e 6	88
Figura 28 – Energias térmica e elétrica geradas nos cenários base, 4,5 e 6	89
Figura 29 – Quantidade água necessária para o processo nos cenários base, 4, 5 e 6	90
Figura 30 – Rendimentos obtidos na hierarquia BIOCRUDE	91
Figura 31 – Influência da pressão no FLASH ao butano e à corrente de topo	94
Figura 32 – Influência da temperatura no FLASH ao butano e à corrente de topo	95
Figura 33 – Influência do número de estágios no DEST1 ao 2,2-dimetil propano e ao 2-metil butano	96
Figura 34 – Influência do estágio de alimentação no DEST1 ao 2,2-dimetil propano e ao 2-metil butano	97
Figura 35 – Influência do distillate to feed ratio no DEST1 ao 2,2-dimetil propano e ao 2-metil butano	97
Figura 36 – Influência do número de estágios no DEST2 ao hidrindano e ao hexadecano	99
Figura 37 – Influência do estágio de alimentação no DEST2 ao hidrindano e ao hexadecano	99
Figura 38 – Influência do distillate to feed ratio no DEST2 ao hidrindano e ao hexadecano	100
Figura 39 – Influência do número de estágios no DEST3 ao n-nonacosano e ao eicosano, 10-metil-	101
Figura 40 – Influência do estágio de alimentação no DEST3 ao n-nonacosano e ao eicosano, 10-metil-	101
Figura 41 – Influência do distillate to feed ratio no DEST3 ao n-nonacosano e ao eicosano, 10-metil-	102
Figura 42 – Avaliação dos rendimentos na hierarquia BIOCRUDE antes e após a otimização dos parâmetros dos destiladores	104
Figura 43 – Produção de dióxido de carbono em cada cenário	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos obtidos no refino do bio-óleo	36
Tabela 2 – Principais blocos existentes no Aspen Plus®	42
Tabela 3 – Análise imediata e elementar do bagaço de cana	47
Tabela 4 – Componentes utilizados na simulação do processo	48
Tabela 5 – Parâmetros de entrada do bagaço de cana-de-açúcar e do processo	52
Tabela 6 – Rendimento dos produtos de HTL	53
Tabela 7 – Componentes do bio-óleo e da fase gás	54
Tabela 8 – Composições elementares do bio-óleo e do resíduo sólido	56
Tabela 9 – Parâmetros adotados na hierarquia HTL	57
Tabela 10 – Reações consideradas no hidrotratamento do bio-óleo	58
Tabela 11 – Produtos do bio-óleo hidrotratado	59
Tabela 12 – Condições operacionais do processo de hidrotratamento	60
Tabela 13 – Reações dos gases gerados ocorridas na combustão	63
Tabela 14 – Condições operacionais na cogeração no cenário base	68
Tabela 15 – Condições operacionais alteradas das caldeiras	69
Tabela 16 – Parâmetros adotados na simulação do processo	70
Tabela 17 – Componentes do bio-óleo com o enxofre presente na composição	71
Tabela 18 – Parâmetros adotados no processo Thiopaq®	73
Tabela 19 – Erros relativos de cada elemento dos experimentos	75
Tabela 20 – Composições elementares dos componentes da liquefação hidrotérmica nos cenários sem e com enxofre	76
Tabela 21 – Dados comparativos de poder calorífico superior dos NC	77
Tabela 22 – Dados comparativos de poder calorífico inferior dos NC	77
Tabela 23 – Resultados obtidos no tratamento de H ₂ S	91
Tabela 24 – Poder calorífico inferior dos combustíveis obtidos	93
Tabela 25 – Resultados obtidos no bloco FLASH antes e após análise de sensibilidade	95
Tabela 26 – Resultados obtidos no DEST1 antes e após análise de sensibilidade	98

Tabela 27 – Resultados obtidos no DEST2 antes e após análise de sensibilidade 100

Tabela 28 – Resultados obtidos no DEST3 antes e após análise de sensibilidade 102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APR	<i>Aqueous Phase Reforming</i>
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CF	Carbono fixo
CZ	Cinzas
DQO	Demanda química de oxigênio
DTL	<i>Direct Thermochemical Liquefaction</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
GEE	Gases de efeito estufa
HHV	<i>Higher Heating Value</i>
HTL	<i>Hydrothermal Liquefaction</i>
IEA	International Energy Agency
IPCC	<i>International Panel on Climate Change</i>
LHV	<i>Lower Heating Value</i>
MV	Material volátil
NC	<i>Nonconventional</i>
NRTL	<i>Nonrandom two-liquid</i>
OMM	Organização Meteorológica Mundial
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
RK	Redlich-Kwong
SAF	<i>Sustainable Aviation Fuels</i>
SRK	Soave-Redlich-Kwong
WTW	<i>Well-to-Wheel</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Teor de Cinzas
A_d	Teor de cinzas em base seca
a_h	Composição molar atômica de Hidrogênio
b_o	Composição molar atômica de oxigênio
C	Teor de carbono
C_{CO_2}	Coeficiente empírico de dióxido de carbono
C_{H_2O}	Coeficiente empírico de água
C_{NO_2}	Coeficiente empírico de dióxido de nitrogênio
C_{SO_2}	Coeficiente empírico de dióxido de enxofre
C_{O_2}	Coeficiente empírico de gás oxigênio
$CH_{a_h}O_{b_o}$	Fórmula química empírica
H	Teor de hidrogênio
HHV_d	Poder calorífico superior em base seca
HHV_{daf}	Poder calorífico superior em base seca e livre de cinzas
LHV_d	Poder calorífico inferior em base seca
LHV_{daf}	Poder calorífico inferior em base seca e livre de cinzas
kJ	QuiloJoule
kg	Quilograma
kW	Quilowatts
$\dot{m}$	Vazão mássica do bagaço
M_{daf}	Umidade em base seca e livre de cinzas
MM_C	Massa molar do carbono
MM_H	Massa molar do hidrogênio
MM_N	Massa molar do nitrogênio
MM_S	Massa molar do enxofre
MM_{O_2}	Massa molar do gás oxigênio
$Mton$	Megatoneladas
MW	Megawatts
N	Teor de nitrogênio
O	Teor de oxigênio
R_C	Rendimento do carbono

R_H	Rendimento do hidrogênio
R_N	Rendimento do nitrogênio
R_S	Rendimento do enxofre
Q	Fluxo de calor
S	Teor de enxofre
Ton	Toneladas
ν_{O_2}	Quantidade de mol de ar requerido para combustão estequiométrica
W	Watts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	CENÁRIO MUNDIAL DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	20
2.2	MUDANÇA DO CLIMA	21
2.2.1	Emissões de CO₂	22
2.3	ALTERNATIVAS AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	23
2.3.1	Energias renováveis	23
2.3.2	Armazenamento de carbono em formações geológicas subterrâneas	23
2.3.3	Biocombustíveis	23
2.4	BIOMASSA	24
2.4.1	Elementos da biomassa vegetal	25
2.4.2	Classes da biomassa vegetal	25
2.4.2.1	Biomassa lignocelulósica	25
2.4.3	Componentes da biomassa lignocelulósica	26
2.4.4	Bagaço de cana-de-açúcar	27
2.4.5	Poder calorífico	28
2.4.6	Conversão da biomassa	29
2.5	LIQUEFAÇÃO TÉRMICA	29
2.5.1	Liquefação hidrotérmica	31
2.5.1.1	Processo em batelada	32
2.5.1.2	Processo contínuo	33
2.5.1.2	Impactos ambientais	33
2.6	PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA	34
2.6.1	Bio-óleo	34
2.6.1.1	Estabilização	35
2.6.1.2	Hidrotratamento catalítico	35
2.6.2	Fase gasosa	37
2.6.2.1	Aplicações da fase gasosa	37
2.6.3	Fase aquosa	38
2.6.3.1	Aplicações da fase aquosa	38
2.6.4	Resíduos sólidos	39

2.6.4.1	Aplicação dos resíduos sólidos	39
2.7	Cogeração	40
2.8	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO	40
2.8.1	Aspen Plus®	41
2.8.1.1	Pacotes termodinâmicos	41
2.8.1.2	Blocos	42
2.8.1.3	Ferramentas do Aspen Plus®: Calculator, Design Specs e Utility	43
2.8.1.4	Estratégia de aplicação da biomassa no simulador Aspen Plus®	43
2.8.1.5	Estratégia para superar a limitação na modelagem cinética da liquefação hidrotérmica	44
3	METODOLOGIA	46
3.1	DADOS DOS PROCESSOS	46
3.2	COMPONENTES	47
3.3	MODELOS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO	50
3.4	ESQUEMA GERAL DO PROCESSO	50
3.4.1	Hierarquia FEED-BIO	51
3.4.2	Hierarquia HTL	53
3.4.3	Hierarquia BIOCRUDE	57
3.4.3.1	Design Specs no hidrotratamento	61
3.4.4	Hierarquia REFINO	61
3.4.5	Hierarquia OFFGAS	63
3.4.5.1	Design Specs na combustão	65
3.4.6	Hierarquia RES-SOL	65
3.4.7	Hierarquia COGERACA	67
3.5	CENÁRIOS PROPOSTOS PARA O PROCESSO GERAL	68
3.5.1	Cenário 1	68
3.5.2	Cenário 2	69
3.5.3	Cenário 3	69
3.5.4	Cenário 4	70
3.5.5	Cenário 5	71
3.5.6	Cenário 6	71
3.6	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75

4.1	COMPOSIÇÕES ELEMENTARES DAS FASES DA HTL	75
4.2	PODER CALORÍFICO DOS COMPONENTES NÃO-CONVENCIONAIS	76
4.3	CENÁRIO BASE	78
4.4	CENÁRIOS 1 2 E 3	81
4.5	CENÁRIOS 4 5 E 6	85
4.5.1	Tratamento do H₂S	90
4.6	RESULTADOS DO HIDROTRATAMENTO E REFINO DO BIO-ÓLEO	91
4.7	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	93
4.7.1	Análise do bloco FLASH	94
4.7.2	Análise do destilador DEST1	96
4.7.3	Análise do destilador DEST2	98
4.7.4	Análise do destilador DEST3	101
4.7.5	Hierarquia OFFGAS após a análise de sensibilidade	103
4.8	PRODUÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO	104
5	CONCLUSÕES	106
	REFERÊNCIAS	108
	APÊNDICE A – Resultados das simulações da biorrefinaria	118

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis estão presentes na sociedade, como um recurso importante para diversos setores intrínsecos à sobrevivência, tanto setores agrícolas, como na geração de energia e transportes. Com a globalização, a dependência desses combustíveis fez com que, desde o século XIX, ocorresse o aumento da demanda, tanto para permitir o crescimento econômico acelerado, quanto o desenvolvimento dos países (Solarin *et al.*, 2018). Em 2021, houve um consumo de aproximadamente 490 exajoules (10^{18} Joules) oriundos de combustíveis fósseis, com a utilização de cerca de 23 barris de derivados de petróleo por pessoa anualmente (Visual Capitalist, 2022). Esse consumo resulta em altas cargas de poluentes na atmosfera, além de serem recursos não-renováveis. Em resposta a esses problemas, estão sendo estudadas alternativas focadas na avaliação de potenciais combustíveis renováveis. (Song, Wang, Guo, 2015).

Neste cenário, a biomassa é uma excelente fonte renovável para a síntese dos biocombustíveis, pois o dióxido de carbono (CO_2) é capturado da atmosfera por plantas durante a fotossíntese, reduzindo as emissões de CO_2 para o ambiente, comparativamente aos combustíveis fósseis (Rocha *et al.*, 2016). No entanto, devido a problemas como a competição entre a produção energética e o consumo humano, a escolha da biomassa pode ser considerada complexa. Um exemplo significativo é a produção de etanol a partir do milho, que é amplamente utilizada nos Estados Unidos. Neste processo, o milho é moído e fermentado para produzir etanol, um tipo de álcool que pode ser utilizado como combustível renovável. Esta abordagem pode acarretar em problemas ambientais, como a degradação do solo e a redução da biodiversidade, além de afetar os mercados de alimentos que dependem do milho como matéria-prima para uma variedade de produtos (Souza; Queiroz, 2023).

Com isso, a aplicação de biomassa não comestível, e de baixo custo de obtenção vem ganhando atenção para a produção dos biocombustíveis (Wit; Faaij, 2009; Rocha *et al.*, 2016). Nesta ótica, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar são importantes materiais residuais, podendo ser empregados na produção de biocombustível, devido à sua alta disponibilidade no Brasil, na qual a cadeia produtiva da cana-de-açúcar já está bem estabelecida (Deuber *et al.*, 2023).

A conversão termoquímica pode ser empregada para a conversão da biomassa em biocombustível. Um tipo de técnica associada a esta conversão é a liquefação

hidrotérmica (HTL, do inglês *Hydrothermal Liquefaction*). A liquefação hidrotérmica é um processo que visa principalmente a obtenção de um óleo bruto líquido. Neste processo, a partir do uso de água em condição subcrítica, as frações orgânicas da biomassa são convertidas em fontes de energia (Obeid *et al.*, 2021).

Para otimização do processo de obtenção do biocombustível, várias etapas podem ser necessárias até o resultado final. Para isso, testes em laboratório e em plantas-piloto são utilizados no decorrer das experimentações para permitir também a validação da pesquisa realizada. No entanto, essas análises demandam material e tempo, podendo, por vezes, inviabilizar sua aplicação prática. Para superar esse desafio, o uso de simuladores computacionais oferece uma solução eficaz, permitindo obter uma aproximação adequada por meio de modelagem detalhada. Com os simuladores, é possível manipular e inserir novas variáveis nos processos para analisar seu comportamento e explorar formas de otimização, sem a necessidade de gastar grandes quantidades de recursos na prática. A prática é realizada somente após a simulação indicar viabilidade; se a simulação demonstrar que a abordagem não é viável, a etapa prática pode ser evitada, economizando assim recursos e tempo. (Velázquez-Hernández; Aguillón-Martínez, 2023).

A disponibilidade de trabalhos envolvendo simulações, que reproduzem dados experimentais de ensaios de liquefação hidrotérmica e a inserem em um contexto de biorrefinaria, considerando todo o processo produtivo, é limitada na literatura. Muitos desses estudos se baseiam em uma variedade de experimentos conduzidos por diferentes autores, o que resulta em uma tendência à generalização dos dados, potencialmente interferindo os resultados almejados (Silva, 2016; Deuber *et al.*, 2023).

Tradicionalmente, os estudos que abordam a liquefação hidrotérmica empregam materiais como madeira, algas ou lodos de esgoto como fontes de biomassa. Porém, é notável a escassez de trabalhos que mencionam o bagaço de cana como matéria-prima para a liquefação (Deuber *et al.*, 2023; Moser; Penke; Batteiger, 2021, 2021; Ranganathan, 2023; Silva, 2016; Simasatitkul *et al.*, 2023; Tews *et al.*, 2014).

Esta ausência de uma abordagem sistemática do bagaço de cana, como uma possível fonte de biomassa para a liquefação hidrotérmica, destaca uma lacuna significativa na literatura atual sobre o tema.

Desta maneira, o objetivo principal do presente trabalho é modelar e analisar o comportamento de uma biorrefinaria, que converte o bagaço da cana-de-açúcar a

biocombustíveis, por meio do processo de liquefação hidrotérmica no *software* Aspen Plus®. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Propor fluxogramas para simulação de unidade de HTL;
- Avaliar as condições configuracionais mais adequadas para a HTL de bagaço, buscando a melhoria de eficiência do processo;
- Propor destinos aos subprodutos da HTL, como a fase gasosa e os resíduos sólidos;
- Realizar simulações de hidrotratamento e de refino do bio-óleo, a fim de observar o rendimento em produtos, como gasolina e óleo diesel;
- Desenvolver análises de sensibilidade da destilação do bio-óleo com a variação dos parâmetros e avaliação das variáveis de saída (produtos);
- Avaliar cenários com vistas de melhorar o desempenho do processo;
- Analisar a produção de CO₂ nos processos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentado um estudo relacionado ao emprego da liquefação hidrotérmica para a produção de biocombustíveis, além de suas definições, aplicações e vantagens, como um possíveis substitutos do petróleo.

2.1 CENÁRIO MUNDIAL DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

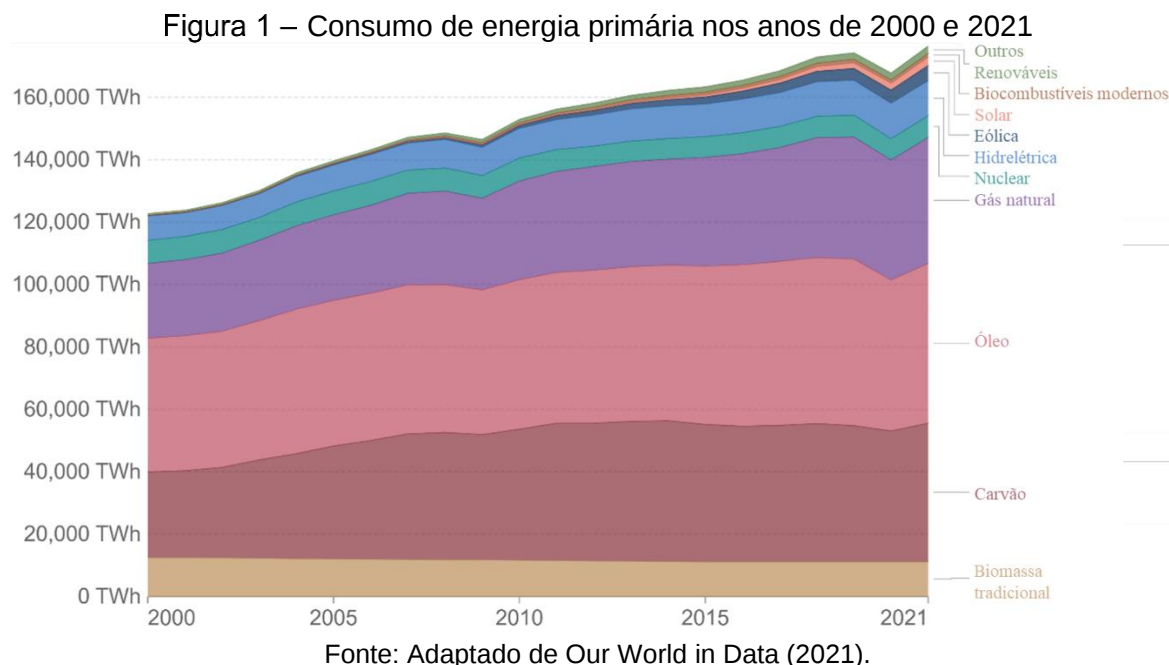
Os combustíveis fósseis são essenciais para a produção de energia, porém devido a sua natureza não renovável, além da alta carga de poluentes e emissão dos gases de efeito estufa (GEE), eles se tornaram um problema grave para o meio ambiente, carecendo de rápida substituição (Massarweh *et al.*, 2023; Hoang *et al.*, 2021).

Com a globalização e o aumento populacional, a demanda por energia está em um crescimento altamente acelerado, trazendo impactos tanto diretos, quanto indiretos, como na expansão de indústrias para suprir as necessidades da população (DÍAZ-CRUZ *et al.*, 2023). Em 2021, com a reabertura da economia global, a demanda dos combustíveis fósseis aumentou, chegando a patamares acima dos consumidos em 2019, de 6% do consumo de carvão, e crescimento de 5,8% da energia primária, com os combustíveis fósseis tendo a participação em 82% do total (Visual Capitalist, 2022).

Segundo relatórios da International Energy Agency (IEA, 2022), em 2022, as emissões de CO₂ cresceram em 0,9%, chegando a um novo valor máximo de 36,8 Gton, com a contribuição de 423 milhões de toneladas (Mton) provenientes da combustão. Em relação aos combustíveis fósseis, com os efeitos provocados pela invasão da Ucrânia pela Rússia, as emissões de CO₂ provenientes do gás natural diminuíram em 1,6%, ou 118 Mton. No entanto, devido à crise energética, as emissões de carvão aumentaram também em 1,6%, representando 243 Mton, alcançando assim seu patamar mais alto, de 15,5 Gton.

Em relação ao petróleo, houve um aumento de 2,5%, correspondendo a 268 Mton, tendo como o principal contribuinte, a retomada das viagens aéreas, chegando a valores próximos de 80% aos níveis comparados antes da pandemia, em 2019 (IEA, 2022).

A Figura 1 mostra o consumo de diversos combustíveis, em um gráfico de coluna empilhada, fazendo uma comparação de valores entre as fontes de energia, de 2000 a 2021.



É visto pela Figura 1, o consumo de biocombustíveis representar ainda uma parcela ínfima, em relação às outras fontes de energia, principalmente, os combustíveis fósseis.

2.2 MUDANÇA DO CLIMA

Diante dos impactos negativos ao meio ambiente provocados pelos combustíveis fósseis, cientistas alertam sobre os possíveis riscos a longo prazo do seu uso indiscriminado. Um meio empregado para a comunicação com as entidades mundiais, é por meio de painéis que reúnem cientistas de diversas áreas para discussão sobre os impactos ambientais. Um dos painéis de destaque é o Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (do inglês, *International Panel on Climate Change*, IPCC).

Segundo o Climate Science 2030 (2023a) e a The Nature Conservancy (2023), o IPCC foi criado em 1988 pela Organização Meteorológica Mundial (OMM) e pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Ele envolve um grupo de

cientistas estabelecido pelas Nações Unidas, com a finalidade de monitorar, de informar e disponibilizar a base científica para a política do clima.

Desde a sua implantação, houve seis relatórios de avaliação, no qual o último relatório, publicado no dia 20 de março de 2023, serviu como uma síntese das informações dos outros relatórios, além da inserção das descobertas encontradas no 6º Ciclo de Avaliação do IPCC.

2.2.1 Emissões de CO₂

Segundo o último relatório do IPCC, os índices de concentração de CO₂ chegaram em 410 partes por milhão (ppm) na atmosfera. Considerando os períodos da Terra, os valores estão próximos aos do período Pliocênico, um período que compreende entre 2,6 e 5,3 milhões de anos atrás. Nesse período, devido a altas temperaturas, na Antártida prosperavam árvores e densa vegetação, enquanto os oceanos alcançavam níveis de 15 a 20 metros acima dos níveis atuais (Kunzig, 2023; Greenme, 2023).

Associado à dependência dos combustíveis fósseis, o consumo de petróleo, carvão e gás natural contribuíram com mais de 80% das emissões de dióxido de carbono, devido às atividades humanas (Moreira, 2023). E, segundo dados de 2020 da Climate Watch (2020), o Brasil estaria em sexto lugar com a emissão de aproximadamente 1,5 Gton de CO₂ ao ano (Climate Watch, 2020).

Para mitigar o problema e reduzir a possibilidade da extinção total de ecossistemas nas regiões polares, costeiras e montanhosas, pesquisas foram feitas para avaliar o valor máximo tolerável de aquecimento da atmosfera até o final desse século. Com isso, foi observado que seria necessário manter um limite de aquecimento de até 1,5°C para a diminuição destes possíveis impactos ambientais (Climate Science, 2023b). A partir disso, foi estipulado um orçamento de carbono, sendo um dos parâmetros analisados é a quantidade restante que pode ser emitida de dióxido de carbono. Considerando um cenário de aumento de 1,5 °C, ainda há um limite de emissão de 380 Gton, o que equivale a aproximadamente 9 anos de emissões anuais registradas em 2022. (Climate Science, 2023c).

2.3 ALTERNATIVAS AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Influenciado pelo uso indiscriminado de combustíveis fósseis, estudos são realizados constantemente, em busca de alternativas para mitigar o aquecimento global.

2.3.1 Energias renováveis

A utilização de uma fonte de energia renovável permite aproveitar fontes naturais, como vento e energia solar, sem a necessidade do emprego dos combustíveis fósseis. No entanto, esse tipo de energia sofre algumas limitações, como a dependência do clima para favorecer um fornecimento de energia constante (Raza *et al.*, 2023).

2.3.2 Armazenamento de carbono em formações geológicas subterrâneas

Esta técnica, também chamada de captura e armazenamento de CO₂ (do inglês, *carbon capture and storage*, CCS) consiste em injetar o CO₂ em formação geológica, que apresenta em sua composição rochas de xisto compactas com baixa permeabilidade. Geralmente, essas formações estão localizadas em altas profundidades (aproximadamente 800 metros), garantindo que o dióxido esteja como um fluido supercrítico para que seu armazenamento seja maximizado (Gholami *et al.*, 2023; Murugesu; Joewondo; Prasad, 2023).

Apesar de estudos promissores quanto aos benefícios do armazenamento do CO₂, a captação de recursos financeiros para a implantação dos projetos de CCS é um desafio a ser superado, por ser uma tecnologia complexa e de custos imprevistos para o seu desenvolvimento (Netto *et al.*, 2021).

2.3.3 Biocombustíveis

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2020), os biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa, uma fonte de energia renovável, e têm a capacidade de substituir, de forma parcial ou completa, os combustíveis originados do petróleo e gás natural, tanto em motores de combustão, como em outras formas de produção de energia.

Além de promover a mitigação dos gases do efeito estufa e ter como matéria-prima um produto renovável e de obtenção relativamente fácil, os biocombustíveis oferecem a vantagem de se apresentarem em diferentes estados: na forma de sólido (biocarvão), de líquido (bio-óleo, etanol), ou na forma de gás (biometano) (Panwar; Paul, 2020).

Grande atenção tem sido direcionada para a obtenção de bio-óleo, devido a sua capacidade de substituir os produtos originados do petróleo, como gasolina, óleo diesel e o combustível de aviação (*jet fuel*). No entanto, esses bio-óleos obtidos diretamente da biomassa contêm um alto teor de água e alta corrosividade. Devido a este problema, eles devem passar por uma etapa extra (como o hidrotratamento catalítico) que permite a sua melhoria antes de serem utilizados como combustíveis de transporte (Panwar; Paul, 2020; Zhang *et al.*, 2021).

2.4 BIOMASSA

A biomassa é toda massa de matéria viva sem componentes orgânicos de origem fóssil presentes em sua composição, sendo considerada uma fração biodegradável de produtos e resíduos de origem biológica. Ela é oriunda de matéria orgânica, de origem tanto animal quanto vegetal (Marafon *et al.*, 2016; Santana; Durães, 2013).

De origem animal, ela pode ser obtida das fezes de animais. De origem vegetal, pode ser obtida através da fotossíntese realizada pelas plantas, que convertem o dióxido de carbono da atmosfera em açúcares. Esses açúcares são então transformados em polímeros estruturais, como amido, celulose, hemicelulose e lignina (Marafon *et al.*, 2016; Santana; Durães, 2013).

A biomassa representa uma excelente opção como matéria-prima para a produção de energia renovável, devido aos seus impactos ambientais reduzidos em comparação com a produção de combustíveis fósseis. (Rocha *et al.*, 2016). Dentre suas vantagens, estão a redução de GEE associados aos biocombustíveis, uso de biomassa não comestível, possibilidade de uso de resíduos dos processos de produção, e diminuição de emissões, consideradas perigosas.

2.4.1 Elementos da biomassa vegetal

A biomassa vegetal é composta por cinco componentes básicos, os quais os seus teores conferem propriedades diferentes para cada biocombustível (Gollakota; Kishore; Gu, 2017), sendo elas:

- O carbono (C), que representa a maior parcela de importância da biomassa, resultante da fotossíntese. A sua combustão incompleta acarreta na geração de gases altamente tóxicos à atmosfera, como o monóxido de carbono;
- O hidrogênio (H), que durante a combustão, se converte em H_2O , que possibilita no aumento do poder calorífico geral;
- O nitrogênio (N), que representa o nutriente vital das plantas. O seu teor tende a aumentar devido a aplicação de fertilizantes, contribuindo assim, com a degradação em processos bioquímicos;
- O enxofre (S), que também representa um importante nutriente para as plantas, presente nos aminoácidos, proteínas e enzimas. No entanto, a sua emissão como gás de sulfeto de hidrogênio (H_2S), é prejudicial ao meio ambiente;
- O oxigênio (O), que é o elemento vital da biomassa, cujo teor permite o controle do poder calorífico.

2.4.2 Classes da biomassa vegetal

Existem quatro classes de biomassa vegetal que podem ser utilizadas como matérias-primas renováveis: as oleaginosas (utilizadas, principalmente na produção de biodiesel), as amiláceas (utilizadas para a obtenção de amido), as sacarídeas (utilizadas para a obtenção da sacarose) e as lignocelulósicas (formadas por celulose, hemicelulose e lignina, constituindo a parede celular das plantas). A biomassa lignocelulósica se destaca devido ao seu potencial econômico, pela sua disponibilidade, baixo custo e diversidade de matérias-primas (Marafon *et al.*, 2016).

2.4.2.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica envolve um grupo de biomassas não comestíveis, sendo uma fonte de energia renovável, como madeira, palhas, entre outros. A escolha desses insumos deve ser baseada na análise de suas características e

disponibilidade, uma vez que um dos objetivos é que esses insumos sirvam como uma alternativa viável de combustível. (Gollakota; Kishore; Gu, 2017).

A biomassa pode apresentar composições variadas, uma vez que ela pode ser encontrada em diferentes tipos de ambientes, com variações genéticas. Além disso, as mutações nas espécies também contribuem para a diversidade dos grupos funcionais encontrados na biomassa.

2.4.3 Componentes da biomassa lignocelulósica

A biomassa vegetal é composta por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose é um polímero natural que tem como constituinte a D-glicose. Ela apresenta ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares que permitem a estabilização da molécula (Pereira; Anjos; Magnago, 2019). Sua cadeia é linear não-ramificada, sendo constituída por ligações β (1 $\rightarrow$ 4) (Shimizu, 2018).

A celulose, nos processos de conversão termoquímica, é convertida em oligossacarídeos e monossacarídeos, no qual os monossacarídeos são transformados em derivados de furano a temperaturas altas. Na sua conversão pode haver reações indesejadas que podem ser depositadas na celulose, impedindo a sua reação adequada (Cao *et al.*, 2017).

De acordo com Zhou *et al.* (2017), a hemicelulose é uma mistura complexa de polissacarídeos que apresentam estruturas e propriedades físico-químicas distintas. Essa substância pode ser subdividida em quatro grupos para melhor identificação: xilanas, mananos, xiloglucanos e β -1,3;1,4-glucanos. As xilanas são polissacarídeos predominantes em madeiras duras e biomassas herbáceas, enquanto os mananos são mais comuns em madeiras macias. Os xiloglucanos são encontrados principalmente na parede celular das plantas, como estrutura primária, e os β -1,3;1,4-glucanos consistem em um homopolímero não ramificado de glicose, sendo predominantes nas paredes celulares de gramíneas, correspondendo a cerca de 2% a 15% da composição (Zhou *et al.*, 2017).

A lignina é um heteropolímero amorfo, constituindo-se essencialmente de três moléculas de fenilpropano. Ela tem como função primordial conferir rigidez à planta, além de agregar a impermeabilidade aos tecidos e criar barreiras para evitar ataques microbianos (Lima *et al.*, 2019). De acordo com Abdelnur e Rodrigues (2013), a lignina

é composta por monômeros de fenilpropanóides, a partir de uma catálise enzimática (via peroxidase/H₂O₂), com a polimerização dos monolignóis: o *p*-hidroxifenil, originado da polimerização álcool *p*-cumarílico; o guaiacil, do álcool coniferílico; e o siringil, álcool sinapílico.

A lignina representa cerca de 30% do carbono orgânico na biosfera, sendo considerado o segundo polímero terrestre mais abundante no planeta. Durante sua degradação térmica, insumos ricos em lignina tendem a formar fenóis e alquilfenóis, que apresentam o anel aromático estável. No entanto, no processo de liquefação hidrotérmica, devido à alta quantidade de resíduos sólidos formados, torna-se difícil a quebra de sua cadeia molecular (Cecílio *et al.*, 2023; Mathanker *et al.*, 2021).

2.4.4 Bagaço de cana-de-açúcar

O uso da biomassa é uma excelente alternativa para mitigar os problemas ambientais, além de fornecer energia limpa para o mundo. No entanto, o uso da biomassa como fonte de energia sustentável, por vezes, levanta uma questão importante que deve ser considerada: a concorrência entre a produção dos combustíveis e a indústria alimentar (Zheng; Xia, 2023).

Segundo Piroli, Ciaian e Kanacs (2012), a utilização da biomassa na produção de biocombustíveis pode provocar um aumento nos preços dos alimentos, devido a competição entre a terra, água e os insumos utilizados nas terras agrícolas. Então, a escolha de uma biomassa não-comestível se torna crucial para a produção energética. Outra vantagem decorrente da utilização de resíduos não comestíveis é a capacidade de proporcionar um destino a esses materiais, considerando que mais de 40 milhões de toneladas destes são descartadas por ano (Baloch *et al.*, 2018).

O bagaço da cana-de-açúcar é um excelente insumo para a produção dos biocombustíveis. Em 2022, a produção global de cana-de-açúcar chegou a 1,9 bilhões de toneladas métricas. Desse montante, o Brasil liderou com a produção de cerca de 724 milhões de toneladas métricas por ano (FAO, 2023). A cada tonelada de cana-de-açúcar resulta, aproximadamente, um terço de bagaço de cana-de-açúcar, logo, há a produção de cerca de 241,3 milhões de toneladas de bagaço ao ano (Neves; Kalaki, 2020).

2.4.5 Poder calorífico

Uma propriedade termodinâmica importante para avaliar a eficiência energética dos componentes é o poder calorífico. Ele é uma medida da quantidade de energia liberada durante a combustão de uma substância, indicando a capacidade de se gerar calor quando queimado.

Ele pode ser dividido em dois tipos: o Poder Calorífico Superior (PCS), que é a quantidade total de calor liberada, incluindo o calor latente de vaporização da água; e o Poder Calorífico Inferior (PCI), que exclui o calor latente de vaporização da água (Monteiro *et al.*, 2019). No PCS, o vapor de água é condensado, no resfriamento dos gases de descarga da combustão. Normalmente, o PCI é o valor utilizado para avaliar a eficiência do combustível ou substância, pois na combustão, a água presente também estará no estado gasoso.

Tanto o PCS, quanto o PCI podem ser determinados por equipamentos. No entanto, existem correlações que permitem encontrar os seus valores, a partir de sua composição elementar e de algumas características do produto. Uma das correlações utilizadas (Equação 1), foi elaborada por Channiwala e Parikh (2002), que calcula o PCS em base seca (ou seja, sem umidade):

$$\text{HHV}_d = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A \quad (1)$$

Na qual HHV_d é o poder calorífico superior em base seca, em MJ/kg (do inglês *Higher Heating Value*); C, H, S, O e N, são os teores de carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio, respectivamente; e A é a cinza. Para os combustíveis, o valor utilizado é o PCI, devido que a combustão nos motores está em temperatura elevada, no qual, a água sempre estará em estado de vapor. Neste caso, podem ser utilizadas as Equações 2, 3 e 4, desenvolvidas por Quaak, Knoef e Stassen (1999), com o auxílio da Equação 1, para encontrar o valor do PCI:

$$\text{LHV}_d = \text{LHV}_{\text{daf}} * (1 - A_d) \quad (2)$$

$$\text{LHV}_{\text{daf}} = \text{HHV}_{\text{daf}} - H_{\text{daf}} * 20300 - M_{\text{daf}} * 2260 \quad (3)$$

$$\text{HHV}_{\text{daf}} = \frac{\text{HHV}_d}{1 - A_d} \quad (4)$$

Onde LHV_d é o poder calorífico inferior em base seca, em kJ/kg (do inglês, *Lower Heating Value*); o subscrito *daf* significa em base seca e livre de cinzas; M é a umidade do material.

2.4.6 Conversão da biomassa

Para que a biomassa sólida seja convertida em produtos líquidos, é necessária que seja promovida a destruição de seus componentes (macromoléculas). Essa conversão pode ser realizada em três tipos de conversões: a conversão química, bioquímica e termoquímica (Sadhukhan; Ng; Hernandez, 2014).

A conversão química envolve reações que visam alterar a estrutura do substrato, como é o caso da hidrólise. Já a bioquímica envolve reações a partir de microorganismos, bactérias e enzimas para a decomposição da biomassa em combustíveis, como é o caso da fermentação para a produção do etanol. A conversão termoquímica, por sua vez, envolve a aplicação de altas temperaturas (com ou sem o uso de catalisadores), permitindo a conversão de diferentes compostos orgânicos (Sadhukhan; Ng; Hernandez, 2014).

A conversão termoquímica pode ser desenvolvida a partir do uso da liquefação, que é dividida em dois tipos: a indireta e a direta. Na liquefação indireta, as macromoléculas são quebradas em produtos majoritariamente gasosos, como CO e H₂. Na liquefação direta, a conversão permite a produção de bio-óleo, um líquido viscoso precursor dos combustíveis de transporte (Funke; Dahmen, 2020). Exemplos de rotas termoquímicas são a gaseificação (liquefação indireta), a pirólise e a liquefação térmica.

2.5 LIQUEFAÇÃO TÉRMICA

A liquefação térmica, também chamada de liquefação solvotérmica, faz parte do grupo da Liquefação Termoquímica Direta (DTL, do inglês *Direct Thermochemical Liquefaction*). Nesse tipo são empregados solventes para promover a quebra dos polímeros existentes, convertendo-os em líquidos (Zhang *et al.*, 2019).

Além de promover a quebra, o solvente influencia no rendimento da liquefação, devido às diferentes reações de solvólise que pode ocorrer com a biomassa (Cecílio *et al.*, 2023). De acordo com Isa, Abdullah e Ali (2018), geralmente os solventes

doadores de hidrogênio apresentam uma maior taxa de conversão do produto e melhor qualidade do bio-óleo, devido à melhoria das reações de hidrogenação e hidrocrackeamento, inibindo a policondensação.

No entanto, para que as reações ocorram, é necessário que a pressão do sistema esteja acima da pressão de vapor do solvente, possibilitando que ele esteja líquido e participe das reações de degradação da biomassa. Podem estar tanto na forma de um fluido subcrítico, quanto na forma de um fluido supercrítico (Ghalandari *et al.*, 2022). Para uma operação ideal do reator, o ajuste correto dos parâmetros de operação, como a temperatura e a pressão, na liquefação é essencial para se obter melhores rendimentos em bio-óleo.

Com o aumento da temperatura, há uma melhoria no rendimento do bio-óleo. Isso ocorre, pois a despolimerização da biomassa acontece quando a temperatura de reação é superior às energias de ativação necessárias para o rompimento das ligações. No entanto, um crescimento excessivo dessa temperatura também provocará um aumento na concentração de radicais livres, aumentando a probabilidade da polimerização dessas espécies, além de elevar o rendimento da fase gasosa. Portanto, a temperatura adequada de reação é uma relação de competição entre a hidrólise da biomassa, a fragmentação e a polimerização dos radicais livres (Mathanker *et al.*, 2021).

A elevação da pressão para níveis superiores aos da pressão crítica do solvente, proporciona que o caminho da reação seja no sentido de produção de combustíveis líquidos. A alta pressão permite que a densidade do solvente aumente, possibilitando que haja uma melhor penetração dos componentes da biomassa, melhorando em sua extração (Mathanker *et al.*, 2021). Normalmente, a liquefação térmica emprega dois tipos de solventes para a biomassa lignocelulósica: a água e o etanol.

A água, por ser um solvente barato, em comparação aos outros solventes, tem recebido atenção quanto ao seu uso (Shafizadeh *et al.*, 2022). Além da economicidade, ela apresenta também a capacidade de gerar ligações de hidrogênio fortes e alta polaridade, promovendo com isso as reações de hidrólise e participando, simultaneamente, como catalisador. Durante o processo de liquefação, a água tende a liberar cada vez mais íons H_3O^+ e OH^- , aumentando assim, a sua concentração e permitindo que haja uma aceleração de algumas reações com a biomassa (Shafizadeh *et al.*, 2022).

A liquefação térmica, quando é usada água como solvente, é chamada de liquefação hidrotérmica.

2.5.1 Liquefação hidrotérmica

A HTL consiste em um processo de degradação térmica, convertendo a biomassa em bio-óleo, em temperaturas moderadas de 200 a 400°C, sob pressões de 50 a 270 bar. Com a degradação, além do bio-óleo, é possível formar outros produtos, como o biocarvão, gases e componentes solúveis em água (Cabrera; Patra; Rodriguez-Torres, 2023).

Normalmente, o processo de liquefação ocorre com a água em condições próximas da região crítica (374,14 °C e 221 bar). Na região subcrítica, ela apresenta várias propriedades benéficas à liquefação. Uma delas é a diminuição da constante dielétrica da água, promovendo um aumento na solubilidade das substâncias orgânicas e facilitando a decomposição das macromoléculas de biomassa em bio-óleo. Também, a água pode atuar como catalisador solúvel em solventes apolares. Dessa forma, devido a sua baixa viscosidade e alta solubilidade, permite que ela se torne um meio para reações rápidas e eficientes (Isa; Abdullah; Ali, 2018; Mathanker *et al.*, 2021).

A HTL é um processo altamente eficiente para a produção de biocombustíveis devido a uma série de vantagens em relação a outros métodos. Um desses benefícios é a não necessidade de secar a matéria prima, possibilitando uma redução nos custos de secagem, como acontece na pirólise e na gaseificação (Mathanker *et al.*, 2021). Também, os biocombustíveis produzidos pela HTL contêm menores teores de oxigênio, o que resulta em um percentual de energia mais elevado e maior quantidade de alcanos, tornando-os uma excelente alternativa aos combustíveis fósseis (Jindal; Jha, 2016).

Além disso, a HTL pode ser aplicada a uma variedade de matérias-primas, incluindo resíduos agrícolas, tais como o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, que têm se mostrado como uma fonte promissora de biocombustíveis sustentáveis. Esses resíduos são abundantes, de baixo custo e têm um alto teor de celulose e hemicelulose, tornando-os ideais para esse processo (Silva Júnior, 2022).

O processo de Liquefação Hidrotérmica ainda é alvo de estudos, como análises de eficiência de biomassa, as condições de operação, além de estudos econômicos

para verificar a viabilidade de sua implantação. Para isso, são utilizadas, para melhor entendimento do processo, tanto os reatores em batelada, quanto os reatores de fluxo contínuo.

2.5.1.1 Processo em batelada

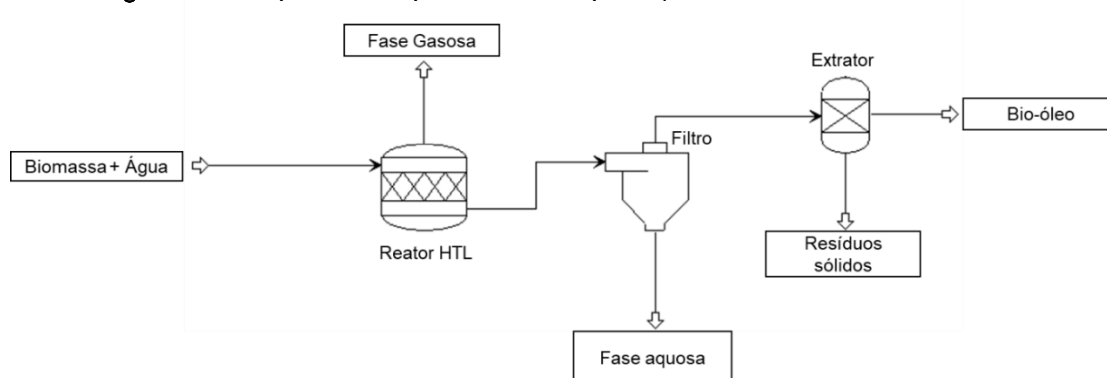
No processo de HTL, a biomassa é inserida junto com o solvente (com ou sem catalisador), em uma razão biomassa/solvente de aproximadamente 10 a 20% dentro do reator. Esta razão permite que seja possível aumentar a quantidade de bio-óleo, diminuindo os rendimentos das outras fases (Zhang *et al.*, 2019).

De forma estrutural, o reator, com volumes variando entre 100 a 1000 mL, é cilíndrico e fabricado em aço inoxidável para suportar altas temperaturas e pressões. Na operação em batelada é usado um agitador, um sistema de aquecimento e resfriamento, além de válvulas de controle de pressão (Mathanker *et al.*, 2021).

Dentro do reator, a pasta (biomassa e a água) é aquecida e, com auxílio de um gás (nitrogênio ou hélio) é purgado o ar existente do seu interior, posteriormente pressurizado até uma pressão inicial determinada, para minimizar a evaporação do solvente. Após a finalização do processo, há o resfriamento do reator e a despressurização, com a coleta da fase gasosa. Na despressurização, para não haver a entrada de ar, o interior é mantido a uma pressão de 2 bar, antes de coletar a fase gasosa. Em seguida, com auxílio de um sistema a vácuo e um extrator, são obtidos a fase aquosa, os resíduos sólidos e o bio-óleo (Leucci, 2022; Silva Júnior, 2022).

A Figura 2 mostra um esquema simplificado de conversão da biomassa em batelada.

Figura 2 –Esquema simplificado de liquefação hidrotérmica da biomassa



Fonte: Adaptado de Funke e Dahmen (2020).

Um problema associado aos reatores em batelada convencionais é o longo tempo necessário para atingir a temperatura final e, posteriormente, para resfriar o sistema. Esse fenômeno é indesejável, devido às reações secundárias ocorridas, provocando na diminuição do rendimento total em óleo. Segundo Brand *et al.* (2014), um melhor rendimento em bio-óleo é obtido com o emprego de uma rápida taxa de aquecimento e de um imediato resfriamento.

Um outro problema está associado à mistura inadequada da suspensão (biomassa e água), pois, no reator operando em batelada, os produtos são adicionados de uma vez. Com isso, poderá haver uma distribuição desigual da biomassa no solvente, levando a formação de zonas mortas, o qual resulta em uma conversão incompleta (Mathanker *et al.*, 2021).

2.5.1.2 Processo contínuo

Em relação aos reatores que operam em batelada, os reatores contínuos permitem o uso de altas taxas de aquecimento, melhorando as reações de hidrólise e decomposição da biomassa e, assim, reduzindo as reações indesejadas (Mathanker *et al.*, 2021).

No entanto, esse processo exige um sistema de alimentação que permita a entrada de suspensões de biomassa em altas pressões, tornando isso um desafio para o desenvolvimento do processo. Além de ser resistente a altas pressões, o sistema de tubulações deve ser projetado adequadamente para não ocorrer entupimentos por longas horas de uso, gerando prejuízos financeiros (Cheng *et al.*, 2019; Mathanker *et al.*, 2021).

Apesar destes problemas, estudos recentes mostram que é possível obter rendimentos melhores em bio-óleo, e com a construção de unidades próximas aos locais da biomassa, há uma redução dos custos totais na produção do bio-óleo, favorecendo a produção em larga escala (Aierzhati *et al.*, 2021).

2.5.1.2 Impactos ambientais

No tocante dos impactos ambientais, pesquisas são realizadas para análise das emissões de CO₂ no ambiente. Segundo Bennion *et al.* (2015), a partir de uma análise de produção de biodiesel *Well-to-Wheel* (WTW, que se refere à análise das

emissões de GEE ao longo do ciclo de vida completo de um combustível), foi visto que as emissões de GEE foram de 62,7 g CO₂ eq/MJ na HTL e 210 g CO₂ eq/MJ na pirólise. Outra pesquisa voltada para o ciclo de vida dos combustíveis de transporte, conduzida por Tews *et al.* (2014), mostrou que as emissões de GEE da HTL foram menores que na pirólise, devido ao menor consumo de eletricidade na produção de combustíveis requerendo, assim, menor quantidade de hidrogênio para tratamento, por unidade de energia elétrica (Gemechu *et al.*, 2019).

No trabalho de Deuber *et al.* (2023), foi mostrada a eficiência da liquefação hidrotérmica na produção de Combustíveis de Aviação Sustentáveis (do inglês, *Sustainable Aviation Fuels*, SAF) com uma instalação integrada com destilarias de etanol, frente ao combustível fóssil de aviação. Quanto às emissões de GEE, foi visto uma redução de aproximadamente 82% em relação ao combustível fóssil equivalente.

2.6 PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

Como mencionado anteriormente, a liquefação hidrotérmica da biomassa permite a separação dos produtos em quatro categorias distintas. São elas: O bio-óleo, a fase gasosa, a fase aquosa e os resíduos sólidos.

2.6.1 Bio-óleo

O bio-óleo bruto (líquido viscoso de cor marrom escura) é o principal produto da HTL e apresenta em sua composição química, ácidos, álcoois, cetonas e outros componentes multifuncionais (Panwar; Paul, 2020).

O bio-óleo bruto era utilizado em caldeiras, como substituição de óleo combustível. Como combustível, o bio-óleo bruto não é utilizado, devido às suas propriedades, que o torna um produto instável (tornando suscetível a reações de condensação), com problemas de alta acidez e alta corrosividade (Albrecht; Olarte; Wang, 2019).

Fazendo uma comparação com o petróleo, o bio-óleo bruto apresenta desvantagens consideráveis. Em termos de PCS, em média, o bio-óleo apresenta entre 30,8 e 42,2 MJ kg⁻¹, enquanto o petróleo, 42,9 MJ kg⁻¹. Uma das causas para o valor inferior no biocombustível, é devido ao fato da quantidade considerável de água, além de altos teores de oxigênio, nitrogênio e enxofre (Yang *et al.*, 2020).

Outros problemas no bio-óleo bruto, estão em sua viscosidade e na sua alta acidez. Devido a sua alta viscosidade, é necessário um alto custo energético em seu bombeamento, prejudicando em seu transporte para a realização do seu refino, por exemplo. Quanto a acidez, a presença de grandes quantidades de ácidos orgânicos, acarretam problemas de corrosão durante seu armazenamento, transporte e processamento (Yang *et al.*, 2020).

Além disso, os compostos oxigenados presentes no bio-óleo contribuem para sua baixa estabilidade química, sendo caracterizado pela separação de fases e alterações em suas propriedades físicas. Dentre as reações ocorridas que provocam a sua instabilidade, estão a condensação de aldeídos e cetona e a conversão de açúcares em huminas, um subproduto sólido indesejável que provoca alterações nas propriedades físicas no bio-óleo (Albrecht; Olarte; Wang, 2019).

Diante dos problemas apontados, para a aplicação deste bio-óleo como combustível, é necessário que sejam feitos alguns tratamentos para permitir seu uso. Os principais tratamentos realizados são a estabilização e o hidrotratamento catalítico (Albrecht; Olarte; Wang, 2019).

2.6.1.1 Estabilização

Antes de realizar o refino do bio-óleo, é necessário que este esteja estabilizado para que não ocorram reações indesejadas, além de evitar o seu rápido envelhecimento. Nesta etapa, algumas técnicas podem ser utilizadas. Uma delas é a filtração, que possibilita a remoção de carvão e componentes inorgânicos, importantes catalisadores da polimerização dos bio-óleos. Outra técnica é o fracionamento, no qual, a partir do controle de temperatura, é possível separar componentes, como água e ácidos, que beneficiam o envelhecimento (Albrecht; Olarte; Wang, 2019).

2.6.1.2 Hidrotratamento catalítico

O hidrotratamento é realizado em temperaturas moderadas, entre 300 e 450 °C com o hidrogênio em alta pressão de 20,3 MPa. A partir deste tratamento, é possível remover os átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, presentes nos compostos, formando água, amônia e sulfeto de hidrogênio, respectivamente (Zhang *et al.*, 2021).

Devido a sua quantidade considerável, a remoção de oxigênio se torna essencial para permitir que o bio-óleo tenha suas propriedades próximas as do

petróleo. Um dos processos de remoção é conhecido como hidrodesoxigenação (HDO) (Seibel *et al.*, 2021). Além da HDO, a remoção do oxigênio pode ocorrer também com a descarboxilação, produzindo CO₂ ou descarbonilação, produzindo CO.

Normalmente, o hidrotratamento é separado em dois estágios. O primeiro estágio serve para estabilizar o bio-óleo em temperaturas elevadas, através do emprego de catalisadores, como o Ru/C, evitando reações de condensação e a formação de polímeros indesejados; o segundo é o tratamento propriamente dito, sendo comumente empregados catalisadores sulfetados à base de molibdênio. Com isso, o bio-óleo ganha as características próximas as do petróleo, podendo ser aplicado como um substituto (Albrecht; Olarte; Wang, 2019).

Normalmente o bio-óleo apresenta enxofre em sua composição. Nesse contexto, durante as reações de hidrotratamento, o enxofre reage com o hidrogênio para formar o H₂S, um composto tóxico que necessita ser removido do processo. Uma das formas empregadas para a eliminação desse composto é utilizando a tecnologia Thiopaq®, criada pela empresa holandesa Paques. Essa técnica permite remover mais de 99,5% do sulfeto de enxofre presente no gás (Paques, 2020).

Após o hidrotratamento, o bio-óleo pode ser enviado para uma refinaria, na qual será feita a destilação de seus componentes. Nisso, permitirá a obtenção de componentes de grande utilidade para o mercado internacional, como a gasolina, o óleo diesel, o combustível de aviação, o gás liquefeito, entre outros.

Poucos resultados estão disponíveis do refino do bio-óleo, a partir da modelagem do processo liquefação hidrotérmica. Um dos motivos vem diante da complexidade das reações de hidrotratamento do bio-óleo, por envolver uma série de reações secundárias. Outro motivo é a falta de dados disponíveis para dimensionar adequadamente os destiladores utilizados no processo de refino (Jones *et al.*, 2014; Tews *et al.*, 2014; Ranganathan, 2023). A Tabela 1 mostra alguns resultados obtidos no refino do bio-óleo, utilizando biomassas diversas.

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos obtidos no refino do bio-óleo

Matéria-prima	Rendimentos (% em massa)			
	Gás	Gasolina	Óleo diesel	Resíduos pesados
Algas ¹	11,36	11,57	67,39	9,68
Madeira ²	8,99	41,59	35,78	13,64
Lama de esgoto ³	16,06	10,05	25,94	47,95

Fonte: Adaptado de ¹Jones *et al.* (2014), ²Tews *et al.* (2014), ³Ranganathan (2023).

2.6.2 Fase gasosa

A fase gasosa representa um rendimento, em massa, de aproximadamente 5 a 10% dos compostos presentes na matéria-prima (Cao *et al.*, 2017).

Com o aumento da temperatura, próximo ou superior a temperatura crítica da água, o rendimento do gás tende a aumentar significativamente. Segundo estudos realizados, em temperaturas próximas de 200 °C, o rendimento em gás se tornou negligenciável, ao passo que, a 450 °C, seu rendimento atingiu valores próximos de 47%, provocando a diminuição das outras frações de produtos (Mathanker *et al.*, 2021).

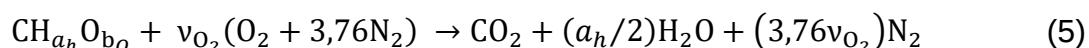
Os principais produtos desta fase são o CO₂, H₂, CO e CH₄. Dentre estes produtos, o CO₂ e o CO são os majoritários, sendo formados a partir das reações de descarboxilação e descarbonilação. O CH₄ é formado a partir da decomposição de um grupo metóxi presente na biomassa (Mathanker *et al.*, 2021).

2.6.2.1 Aplicações da fase gasosa

Os gases formados podem ser aplicados dentro do processo de obtenção dos biocombustíveis, além de serem empregados nos processos de cogeração, para o fornecimento de energia elétrica (Broer; Peterson, 2019).

O gás hidrogênio produzido pode ser aplicado para o processo de hidrotratamento do bio-óleo, permitindo a desoxigenação dos componentes. Dessa forma, a razão H/C aumenta, proporcionando em uma melhoria do poder calorífico do bio-óleo.

Os outros componentes do gás, como também o H₂, podem ser queimados para produzir CO₂ e H₂O, sendo aplicados em caldeiras para a produção de vapor de água (Alamo *et al.*, 2023). Uma reação adaptada de Alamo *et al.* (2023) de combustão pode ser representada pela equação 5:



Na qual CH_{a_h}O_{b_o} representa a fórmula química empírica para cada componente da fase gasosa; os índices a_h, b_o representam composição molar atômica de H e O,

respectivamente, relativo a C, e $\nu_{O_2} = 1 + b/2 - a/4$ representa a quantidade de mol de ar requerido para a combustão estequiométrica de cada espécie.

2.6.3 Fase aquosa

A fase aquosa é outro subproduto da liquefação, representando cerca de 20% a 50% da biomassa total, a depender das condições de operação do processo (Cao et al., 2017). Deste total, aproximadamente de 20% a 50% do carbono presente na biomassa total pode ser destinado a esta fase.. Esses valores destacam não apenas a importância de valorizar os compostos orgânicos presentes, mas também a necessidade de reciclar a fase no processo, o que ajuda a reduzir os custos com água fresca na liquefação. (Pipitone et al., 2019).

Além disso, pesquisa feita por Panisko et al. (2015) observaram que a demanda química de oxigênio (DQO) da fase aquosa apresentou um alto valor, ficando entre 41.000 e 77.000 mg/L. Isso mostra que essa água residual não pode ser liberada ao meio ambiente, sem um tratamento adequado, devido à de uma alta carga orgânica presente em seu meio.

A fase aquosa é composta principalmente por quantidades significativas de carbono e de nitrogênio, como açúcares, ácidos, cetonas, furanos, álcoois, compostos N-heterocíclicos e hidrocarbonetos cíclicos (Swetha et al., 2021).

2.6.3.1 Aplicações da fase aquosa

Existem algumas técnicas de aplicação da fase aquosa no processo, como a digestão anaeróbia, a gaseificação, a reforma da fase aquosa (APR do inglês, *Aqueous Phase Reforming*), ou a própria recirculação da fase (Swetha et al., 2021).

Na digestão anaeróbica, as matérias orgânicas existentes são convertidas em biogás, a partir de micro-organismos anaeróbicos. No entanto, esse processo apresenta algumas desvantagens, como um longo tempo de reação, variando de 7 dias a 5 semanas de fermentação, além de ser exigido grandes terrenos (Pipitone et al., 2019; Fan; Hornung; Dahmen, 2022)

A gaseificação também pode ser aplicada na fase aquosa com o intuito de aproveitar a matéria orgânica retida na fase. Seus componentes inorgânicos atuam como catalisadores, aumentando a eficiência da gaseificação e na produção de

hidrogênio e metano. (Swetha *et al.*, 2021). Entretanto, este processo tem o problema de demandar energia para o aquecimento da água a 350-400 °C para que se obtenha uma fase gasosa rica em metano, o que elevaria os custos (Pipitone *et al.*, 2019).

A APR se concentra na reação de reforma dos compostos oxigenados a uma temperatura por volta de 220 a 270°C e pressão de 15 a 50 bar para a produção de hidrogênio, com auxílio de catalisadores. Ela tem como vantagem, ser uma tecnologia ambientalmente amigável, já que o CO₂ liberado pode ser consumida pela fotossíntese das plantas. Também, o seu processo de reação pode ser realizado em um único reator, sem a necessidade de equipamentos externos, como gerador de ar. No entanto, a sua baixa estabilidade sob condições hidrotermais e a degradação dos suportes de catalisadores limitam a reatividade (Pipitone *et al.*, 2019; Tian *et al.*, 2023).

A recirculação da fase aquosa pode ser aplicada para melhorar o rendimento do bio-óleo. Ela consiste em realizar uma mistura com o sistema de solvente existente no reator de HTL e fazer reciclo, melhorando na eficiência do processo. É considerado como um dos métodos que pode ser empregado no futuro, por ser economicamente eficiente e com fácil incorporação no processo. Além de que, nos próximos dez anos, os recursos hídricos terão custos mais elevados para a sua utilização (Swetha *et al.*, 2021).

2.6.4 Resíduos sólidos

Os resíduos sólidos são os produtos secundários da liquefação com uma fração orgânica de carvão e outros nutrientes. Seu rendimento é cerca de 17 a 45%. Diferentemente do *hydrochar*, termo comum para descrever os sólidos oriundos da carbonização hidrotérmica, os resíduos sólidos podem apresentar altas concentrações de substâncias inorgânicas valiosas, como fósforo e cálcio, importantes na aplicação como fertilizantes (Saner *et al.*, 2022).

2.6.4.1 Aplicação dos resíduos sólidos

Os resíduos sólidos, devido à carga de nutrientes presentes em sua composição, podem ser aplicados como fertilizante devido a quantidade de nitrogênio presente (cerca de 10%), na forma de N-quaternário, N-pirrol e N-piridina (Fan; Hornung; Dahmen, 2022).

Recentemente, algumas pesquisas foram focadas na análise dos resíduos e nas formas de aplicação. Uma delas consiste na produção de carvão poroso, após a extração dos nutrientes, sendo utilizado como fertilizante ou como material de captura dióxido de carbono (Jayathilake *et al.*, 2021). Ou seja, também podem ser aplicados como adsorventes naturais, conhecidos também como carvões ativados, para a remoção de poluentes de águas contaminadas (Saner *et al.*, 2022). Além disso, eles também podem ser queimados para produzir energia requerida ao reator da liquefação hidrotérmica, reduzindo assim, os gastos energéticos (Tews *et al.*, 2014).

2.7 COGERAÇÃO

A cogeração pode ser definida como a uma produção combinada de energia térmica e energia elétrica, em que a eletricidade é produzida pelos gases de combustão a temperaturas elevadas, utilizando-se caldeiras a vapor (Morais *et al.*, 2016).

No Brasil, as caldeiras convencionais operavam a uma pressão de 22 bar e temperatura de 300 °C, pois eram utilizados apenas como fornecimento de energia para o seu processo. No entanto, com a permissão de venda do excedente de energia, essas caldeiras estão sendo substituídas por outras mais eficientes, operando a pressões de 65 bar e temperatura de 485 °C. Além das caldeiras mencionadas, há expectativas de uso de caldeiras ainda mais eficientes que possam ser aplicáveis em usinas, devido a avanços na eficiência energética. Estas caldeiras seriam capazes de operar em pressões de vapor mais elevadas e temperaturas mais altas do que as convencionais (Dias *et al.*, 2012).

2.8 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Os processos voltados no uso da HTL são vistos como promissores para a redução dos GEE. No entanto, é importante destacar que, a implementação desse processo em escala industrial exige um alto investimento para projetar uma abordagem mais eficiente na obtenção dos produtos.

Para superar esses desafios, os simuladores podem ser utilizados para modelar processos produtivos e ajustar parâmetros, buscando-se no fim, a validação dos resultados. Isso permite avaliar diferentes cenários e o desempenho do processo,

e consequentemente, reduzir custos e otimizar a produção em larga escala (Apenburg, 2001). Os simuladores de processos industriais são ferramentas importantes para a predição do comportamento dos processos (Al-Malah, 2017).

Os *softwares* de simulação apresentam diferentes funções, como balanços de massa e energia, dimensionamento de equipamentos e avaliação econômica. Porém, é importante conhecer o processo e empregar os componentes adequados, junto com um pacote termodinâmico apropriado para que haja comportamentos lógicos destes componentes (Silva Júnior, 2022). Para garantir sua viabilidade, é essencial que os simuladores disponham de modelos precisos, proporcionando um maior grau de precisão e confiabilidade para as indústrias. (Apenburg, 2001).

Um simulador que permite uma modelagem em escala industrial é o Aspen Plus® (Al-Malah, 2017).

2.8.1 Aspen Plus®

O Aspen Plus® é um simulador de fluxograma de processo criado pela AspenTech® que permite modelar quantitativamente uma planta de processamento químico, partindo da matéria-prima até o produto final (Al-Malah, 2017).

Devido a vasta quantidade de dados experimentais em seu banco de dados, ele também é utilizado para prever comportamentos de um processo, tornando-os mais eficientes e otimizados, permitindo a redução de custos (Velázquez-Hernández; Aguillón-Martínez; 2023).

2.8.1.1 Pacotes termodinâmicos

A modelagem termodinâmica traz uma grande relevância aos processos, envolvendo o equilíbrio de fases. Ela pode ser alcançada por meio de cálculos, que exigem um conhecimento aprofundado. Uma escolha inadequada do modelo pode causar problemas em todo o processo, resultando em resultados imprecisos. (Al-Malah, 2017).

Para os processos de liquefação hidrotérmica, por vezes, a escolha de um único modelo não satisfaz o sistema por completo, por destinar os produtos da liquefação a diferentes unidades de produção, como por exemplo, a cogeração.

O modelo NRTL (do inglês, *Nonrandom two-liquid*) está intimamente ligado aos coeficientes de atividades na fase líquida, oferecendo diversos dados de parâmetros binários líquido-líquido dos componentes (Dutta *et al.*, 2022).

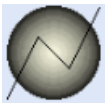
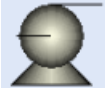
O modelo Redlich-Kwong (RK) é uma equação de estado aplicada para a caracterização da fase vapor que é normalmente usado em misturas de hidrocarbonetos. Em algumas pesquisas, envolvendo algas e lodos de esgotos, são aplicados o modelo modificado Soave-Redlich-Kwong (SRK) para a simulação dos processos (Ranganathan, 2023; Simasatitkul *et al.*, 2023).

Com isso, em simulações envolvendo a liquefação hidrotérmica e aos demais processos envolvendo os seus produtos, o modelo integrado NRTL-RK é normalmente utilizado, uma vez que a matéria-prima é uma biomassa lignocelulósica (Cecílio *et al.*, 2023; Dutta *et al.*, 2022; Silva, 2016).

2.8.1.2 Blocos

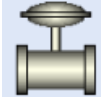
O Aspen Plus® oferece blocos capazes de simular operações unitárias, como o caso da destilação, a partir do uso de equações e correlações. Dentre os blocos existentes no simulador, os comumente utilizados estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais blocos existentes no Aspen Plus®

Continua		
Blocos	Nome	Descrição
	<i>Heater</i>	É um trocador de calor simples, responsável por fornecer a energia necessária para que o fluido alcance a temperatura desejada.
	<i>HeatX</i>	É um trocador de calor mais complexo, sendo necessários dois fluxos de entrada (corrente fria e quente).
	<i>Mixer</i>	Combina os fluxos do processo em um único fluxo.
	<i>Pump</i>	Representa uma bomba, responsável por bombear um fluido até uma pressão especificada, fornecendo a potência requerida.

Fonte: Adaptado de Schefflan (2011) e Al Malah (2017).

Tabela 2 – Principais blocos existentes no Aspen Plus®

		Conclusão
Blocos	Nome	Descrição
	<i>RadFrac</i>	É uma coluna de destilação rigorosa, na qual são necessários inserir alguns parâmetros do processo, como o número de pratos e a razão de refluxo, por exemplo.
	<i>RStoic</i>	É um reator estequiométrico simples que não precisa de dados cinéticos da reação.
	<i>Sep</i>	Permite a separação dos produtos, pela distribuição dos fluxos ou pelas frações de cada componente.
	<i>Valve</i>	Permite alterar a pressão do fluido para um valor especificado.

Fonte: Adaptado de Schefflan (2011) e Al Malah (2017).

2.8.1.3 Ferramentas do Aspen Plus®: *Calculator*, *Design Specs* e *Utility*

Além de oferecer os blocos, o Aspen Plus® permite automatizar algumas etapas da simulação, inserindo valores aos dados de entrada do processo, mediante o cumprimento das condições aplicadas. O *Calculator* é uma ferramenta que permite calcular um dado desejado do processo, a partir de outras variáveis do processo, utilizando a linguagem Fortran (Schefflan, 2011). O *Design Specs* é outra ferramenta importante do *software*, pois permite, a partir de uma estimativa inicial, encontrar o melhor valor da variável independente. Para isso, é necessário inserir como argumento, as variáveis dependentes que afetarão o dado de entrada, bem como especificar a condição que se deseja obter com essas variáveis (Al-Malah, 2017).

O *Utility* é uma ferramenta do Aspen Plus® que permite calcular a quantidade necessária de fluxo de um fluido específico, seja de massa ou energia, para a execução de um processo. Por exemplo, permite determinar a quantidade de fluido necessária para aquecer o refeedor de um destilador. (Al-Malah, 2017).

2.8.1.4 Estratégia de aplicação da biomassa no simulador Aspen Plus®

A biomassa lignocelulósica apresenta em sua composição, majoritariamente, celulose, hemicelulose e lignina. No entanto, por serem polímeros, esses

componentes apresentam um grande número de estruturas presentes, sendo um problema na discriminação de cada uma delas no *software*. Um exemplo é a estrutura da lignina que apresenta uma estrutura irregular (Fabbri *et al.*, 2023).

Normalmente, duas soluções são utilizadas para a resolução do problema. A primeira abordagem consiste em selecionar os principais componentes de cada polímero, como discutido nos estudos de Cecílio *et al.* (2023) e Moser, Penke e Batteiger (2021). Porém, para seguir com essa separação de componentes, é importante conhecer suas devidas reações para a obtenção dos produtos (Cecílio *et al.*, 2023, Moser; Penke; Batteiger, 2021).

A segunda solução, mais utilizada nos trabalhos, consiste em adotar a própria biomassa como um componente não-convencional no programa. No entanto, é necessário conhecer duas informações importantes da biomassa: a composição imediata e a composição elementar (Simasatitkul *et al.*, 2023).

A composição imediata consiste em três parâmetros: o teor de cinzas (CZ), o teor de materiais voláteis (MV) e o teor de carbono fixo (CF). O CZ avalia a quantidade de massa inerte e que não é suscetível à degradação térmica. O MV, teor majoritário da biomassa, é composto por hidrocarbonetos leves, monóxido e dióxido de carbono, além do hidrogênio. O carbono fixo é um parâmetro importante na avaliação da qualidade da biomassa, pois afeta diretamente seu poder calorífico. Quanto maior o teor de carbono fixo, maior a capacidade da biomassa de gerar energia durante a queima (Silva, 1989 *apud* Silva, 2019).

A composição elementar determina a composição da biomassa, em relação aos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre.

2.8.1.5 Estratégia para superar a limitação na modelagem cinética da liquefação hidrotérmica

Para concretizar os resultados obtidos pelos simuladores, é necessário que existam dados experimentais que auxiliem em sua validação. Um dos problemas associados à liquefação hidrotérmica, devido à natureza complexa dos componentes da biomassa e também dos produtos associados, é a dificuldade de realizar simulações em reatores complexos, que exijam como entrada, parâmetros cinéticos da reação (Obeid, 2020).

Segundo Obeid (2020), foi mostrado que os parâmetros cinéticos estão intimamente ligados com a natureza da matéria-prima, além de estarem limitados às condições operacionais utilizados para os experimentos. Um outro problema na liquefação hidrotérmica é que, apesar de ter um conhecimento do próprio processo, dos produtos e das influências dos parâmetros do processo, ainda há deficiências significativas no entendimento da cinética, como a interação entre as partículas de alimentação e as suas inúmeras reações intermediárias (Mishra *et al.*, 2022).

Diante da insuficiência de dados cinéticos, alguns autores optam em utilizar reatores simplificados existentes no simulador. Neles são feitos apenas a inserção dos rendimentos dos produtos obtidos experimentalmente, para a análise do processo (Cecílio *et al.*, 2023; Ranganathan, 2023; Silva, 2016; Simasatitkul *et al.*, 2023). Um dos reatores que pode ser empregado é o estequiométrico que permite simular uma reação ou uma “pseudo-reação” formando os produtos a partir da biomassa (Al-Malah, 2017).

3 METODOLOGIA

Nesta seção será abordada as etapas de simulação do processo de liquefação hidrotérmica do bagaço da cana-de-açúcar. No Aspen Plus® 12, as unidades físicas presentes na METCHEM foram utilizadas no processo. A METCHEM é uma biblioteca que inclui as unidades métricas de engenharia, os quais, foram escolhidas as seguintes unidades: para vazões mássicas foi utilizada kg/h; para temperatura, °C; para pressão, bar; para energias térmica e elétrica, kW; e para as entalpias mássicas, kJ/kg.

A simulação foi desenvolvida com base em dados empíricos, priorizando a reprodução de dados experimentais para avaliar o funcionamento de uma biorrefinaria, considerando a unidade de HTL de maneira integrada com outras unidades, como tratamento do bio-óleo e geração de energia.

O objetivo principal foi integrar o reator de liquefação hidrotérmica em um contexto mais amplo de biorrefinaria, considerando seus subprodutos e seu impacto na produção de energia. A modelagem desenvolvida foi baseada nos dados empíricos obtidos de experimentos piloto, ao invés de se centrar em aspectos cinéticos, uma vez que o intuito era simular o comportamento operacional do sistema em um cenário realístico de produção. Essa escolha metodológica foi motivada pela necessidade de contextualizar o reator de HTL dentro de um ambiente de biorrefinaria, visando sua integração com outras unidades de produção, como cogeração e refino, em vez de simplesmente modelar o comportamento individual do reator.

3.1 DADOS DOS PROCESSOS

Os dados obtidos da biomassa empregada e os resultados da liquefação hidrotérmica foram originadas em trabalhos realizados no âmbito do Projeto BioValue.

O projeto tem como principal finalidade a valorização da cadeia produtiva descentralizada de biomassa, visando a produção de biocombustíveis avançados, através do desenvolvimento e avaliação de rotas termoquímicas integradas à produção de biomassa e as rotas bioquímicas. Tal projeto engloba a participação de quatro empresas (Petrobras, Fibria, Klabin e Embraer) e onze instituições de pesquisa brasileiras, além de um consórcio-espelho (BECool) formado por catorze instituições de pesquisa de sete países europeus.

A Tabela 3 mostra as análises elementar e imediata do bagaço de cana-de-açúcar utilizado nas simulações.

Tabela 3 – Análise imediata e elementar do bagaço de cana		
Análise elementar (% em peso)	Carbono	47,92
	Hidrogênio	6,21
	Nitrogênio	0,67
	Oxigênio	42,26
Análise Imediata (% em peso)	Umidade	9,66
	CF	14,37
	MV	73,32
	CZ	2,65

Fonte: Adaptado do Projeto BioValue (2023).

Um dos desafios enfrentados na simulação deste processo é a escassez de dados essenciais, especialmente da análise elementar dos produtos resultantes da liquefação. Para superar essas dificuldades, adotaram-se estratégias alternativas, como o uso de dados da literatura ou resultados de outras análises, para estimar os dados em falta.

3.2 COMPONENTES

Os componentes utilizados no processo foram divididos em dois tipos, *Mixed* e *Nonconventional* (NC). No *Mixed*, os componentes são as próprias moléculas convencionais, tais como o dióxido de carbono e gás nitrogênio, apresentando suas propriedades características. Já os definidos como NC, são compostos que, por sua natureza complexa, não teriam como rotulá-los como convencionais, como é o caso do bagaço da cana-de-açúcar.

Os componentes NC foram a biomassa, cinzas, fase aquosa e resíduos sólidos. Para esses componentes, foi necessário indicar quais modelos preditivos de entalpia e de densidade que seriam escolhidos para determinar as suas propriedades. Nesse sentido, foram utilizados os modelos *HCOALGEN* e *DCOALIGT*, requerendo assim, a inserção de dados em três atributos: *Proxanal* que é a análise imediata; a *Ultanal* que é a análise elementar; e o *Sulfanal* que é uma análise em composições de enxofre.

Os componentes empregados no presente trabalho estão descritos na Tabela 4. Nela, estão àqueles presentes no processo de liquefação hidrotérmica, no hidrotratamento e no refino do bio-óleo. Também estão incluídos os componentes obtidos pelo projeto BioValue, referentes ao bio-óleo e ao gás. Outros componentes, como o NO₂, foram incluídos por serem produtos de reações.

Tabela 4 – Componentes utilizados na simulação do processo

Continua

Tipo	Nome do componente	Componente ID
Não convencional	Biomassa	BIOMASSA
Não convencional	Cinza	ASH
Não convencional	Fase Aquosa	AQ-P
Não convencional	Resíduos Sólidos	CHAR
Convencional	Oxigênio	O2
Convencional	Hidrogênio	H2
Convencional	Nitrogênio	N2
Convencional	Água	H2O
Convencional	Monóxido de carbono	CO
Convencional	Amônia	NH3
Convencional	Dióxido de nitrogênio	NO2
Convencional	Dióxido de carbono	CO2
Convencional	Dióxido de enxofre	SO2
Convencional	Sulfeto de hidrogênio	H2S
Convencional	Ácido sulfúrico	H2SO4
Convencional	Sulfato de sódio	NA2SO4
Convencional	Hidróxido de sódio	NAOH
Convencional	Íon hidrossulfeto	HS-
Convencional	Íon sódio	NA+
Convencional	Metano	CH4
Convencional	Etano	C2H6
Convencional	Propano	C3H8
Convencional	N-butano	N-C4H10
Convencional	Isobutano	ISOBUT-01
Convencional	N-pentano	C5H12
Convencional	2,2-dimetil-propano	2:2-D-02
Convencional	2-metil-butano	2-MET-01
Convencional	Ciclohexano	C6H12
Convencional	Metilciclohexano	C7H14
Convencional	Cis-hexa-hidro-indano	CIS-H-01
Convencional	N-hexadecano	C16H34
Convencional	N-octadecano	C18H38
Convencional	3-metil-1-butanol	3-MET-01
Convencional	Butirato de 2-etoxietila	ETOXYBUT
Convencional	N-dotriacontano	N-DOT-01
Convencional	N-tetracontano	N-TET-01
Convencional	2,2-dimetil-1-propanol	2:2-D-01
Convencional	Etilenoglicol	ETHYL-01
Convencional	Etilamina	ETHYL-02

Fonte: O autor (2024).

Tabela 4 – Componentes utilizados na simulação do processo

		Conclusão
Tipo	Nome do componente	Componente ID
Convencional	Ácido butanotióico, éster S-(1,1-dimetiletílico)	S-ACID
Convencional	Ácido glicólico	GLYCO-01
Convencional	1,3-butadiino	BUTADIIN
Convencional	Ácido 9-octadecenoico (z)-, éster metílico	METHY-01
Convencional	Ácido láctico	LACTI-01
Convencional	N-nonacosano	N-NON-01
Convencional	N-hexatriacontano	N-HEX-01
Convencional	Ácido hexadecanoico, éster de etila	ETHYL-03
Convencional	P-nitrofenol	P-NIT-01
Convencional	Etanol	ETHAN-01
Convencional	Vanilina	VANIL-01
Convencional	Guaiacol	GUAIA-01
Convencional	Ácido hexadecanóico, éster metílico	METHY-02
Convencional	N-heptadecano	N-HEP-01
Convencional	Ácido (e)-9-octadecenoico, éster de etila	ETHYL-04
Convencional	Monopalmitina	1-MON-01
Convencional	Ácido palmítico	N-HEX-02
Convencional	Eicosano, 10-metil-	EICOS-01
Convencional	P-hidroxibenzaldeído	P-HYD-01
Convencional	Indeno	INDEN-01
Convencional	Catecol	1:2-B-01
Convencional	Trans-2-buten-1,4-diol	TRANS-01
Convencional	1,2,3-butanotriol	1:2:3-01
Convencional	Orcinol	1:3-D-01
Convencional	Siringaldeído	SYRIN-01

Fonte: O autor (2024).

Conforme observado na Tabela 4, na simulação foram considerados os componentes presentes na biomassa, incluindo aqueles relacionados ao enxofre. Para abordar a possível presença de enxofre na biomassa, realizou-se um estudo de cenário, adotando-se um valor de referência de 0,10%, em massa de biomassa, alinhado com a média apresentada no relatório da Sugarcane Renewable Electricity (Leal; Hernandez, 2020). Essa estratégia possibilitou uma análise mais abrangente e realista dos processos.

Os componentes ácido butanotióico, éster S-(1,1-dimetiletílico) e butirato de 2-etoxietila não estavam presentes no Aspen Plus®, então foi utilizado o método de contribuição dos grupos, inserindo a geometria molecular, para que o próprio *software* estimasse algumas de suas propriedades.

3.3 MODELOS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO

Na simulação, foram utilizados quatro modelos termodinâmicos para todo o processo, escolhidos com o auxílio do próprio *software*, que oferece uma ferramenta de ajuda para a escolha adequada do pacote termodinâmico. São elas:

- NRTL-RK: Para o processo que envolvia a liquefação hidrotérmica e no hidrotratamento;
- IDEAL: Para os processos que envolviam os gases de combustão;
- RKS-BM: Para os processos que envolviam os reatores de combustão;
- STEAMNBS: Para os processos que envolviam o uso de água pura e vapor, a pressões de até 10.000 bar e em temperaturas entre 0 °C e 1726,85 °C, como em caldeiras a vapor e em trabalhos de compressão e expansão.

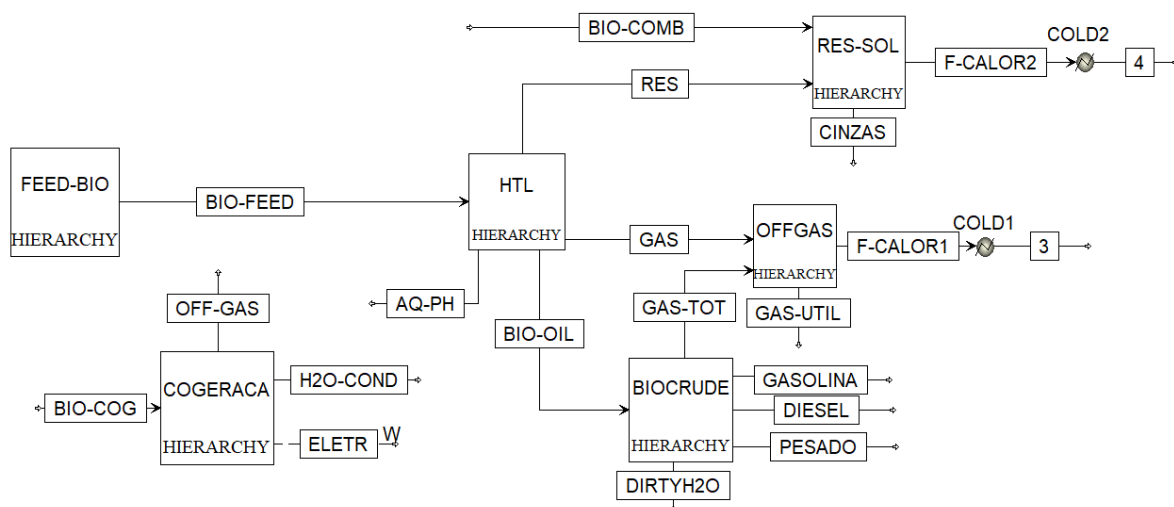
3.4 ESQUEMA GERAL DO PROCESSO

Em processos que envolvem o uso do bagaço de cana-de-açúcar na liquefação hidrotérmica, a conversão da biomassa alcança um patamar acima de 80%. Com isso, por efeito de simplificação, foi considerado que todo o bagaço iria ser convertido em seus subprodutos (Silva *et al.*, 2023). Também, outras considerações foram feitas para a simplificação da simulação:

- Todas as cinzas geradas foram consideradas presentes nos resíduos sólidos;
- O catalisador empregado no hidrotratamento do bio-óleo converteu todo o nitrogênio em NH_3 , e o enxofre em H_2S ;
- Todo o H_2S é convertido aos seus devidos subprodutos no seu processo de tratamento;
- Não foi considerado a umidade existente nos resíduos sólidos;
- Combustão completa dos componentes.

A Figura 3 mostra o fluxograma completo do processo de liquefação hidrotérmica, desde a sua alimentação com o bagaço até a produção dos combustíveis. No total, são oito hierarquias, as quais duas delas se encontram na hierarquia do *BIOCRUDE*, que são respectivamente, o refino e o tratamento do sulfeto de hidrogênio.

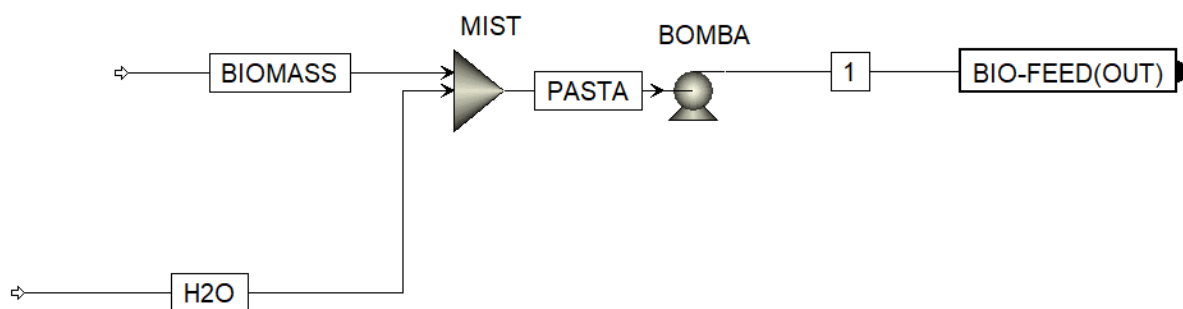
Figura 3 –Fluxograma do processo



Fonte: O autor (2024).

3.4.1 Hierarquia *FEED-BIO*

Na hierarquia *FEED-BIO* (Figura 4), o bagaço de cana foi misturado com a água na proporção de 1:9 (Silva *et al.*, 2023).

Figura 4 –Fluxograma da hierarquia *FEED-BIO*

Fonte: O autor (2024).

A vazão de entrada do bagaço de cana foi calculada a partir dos dados disponibilizados por Moraes *et al.* (2016), conforme consta na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros de entrada do bagaço de cana-de-açúcar e do processo

Parâmetros	Valores
Produção de Cana de açúcar ¹	4.000.000 t/ano
Safra ¹	200 dias
Entressafra ¹	130 dias
Operação ¹	330 dias
Taxa de produção de bagaço ²	1/3 do total de cana-de-açúcar
Produção de bagaço ³	168.350,17 kg/h
Teor de umidade do bagaço ¹	50%
Corrente de Bagaço seco ³	84.175,08 kg/h
Corrente de umidade ³	84.175,08 kg/h
Proporção biomassa seca:água ⁴	1:9 kg/kg
Temperatura da biomassa/água ⁵	25 °C
Pressão da bomba ⁴	180 bar

Fonte: ¹Morais et al. (2016); ²Neves e Kalaki (2020); ³Calculado;
⁴Projeto BioValue (2024); ⁵O autor (2024).

Como a biomassa entrou *in natura*, foi considerado também a água presente em sua estrutura, 50% de umidade, sendo necessário aplicar a ferramenta *Design Specs* para ajustar a corrente de água de entrada.

No *Design Specs* é necessário preencher três colunas: o *Define*, *Spec* e o *Vary*. Na coluna *Define*, foram inseridas as variáveis dependentes, que foram a corrente de água total (umidade da biomassa somada com a água inserida no processo) e a corrente da biomassa na fase de entrada. Na coluna *Spec*, foi aplicado uma equação, relacionando as variáveis dependentes com o objetivo de alcançar o alvo (ou *Target*). Neste caso, 90% da corrente total seria de água. Para ser possível alcançar o valor do *Target*, foi inserido uma variável independente na coluna *Vary*, no caso a água da corrente de entrada, escolhendo uma variação que permitisse a convergência do alvo escolhido.

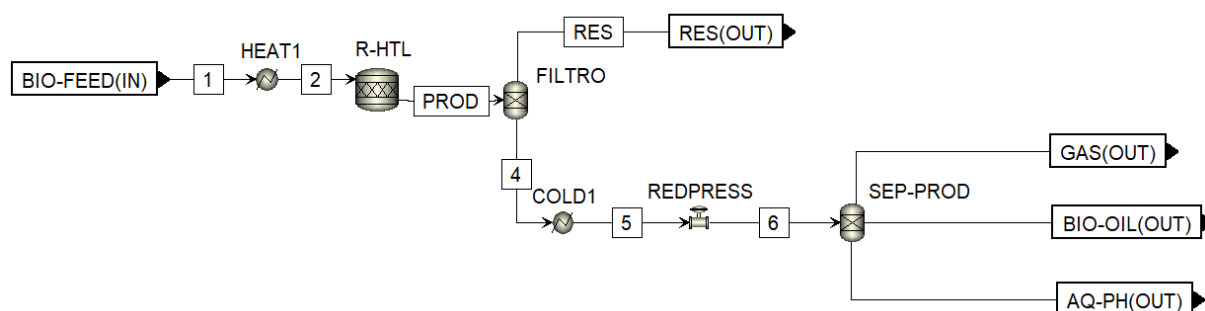
Além de inserir as vazões da biomassa e da umidade na corrente *BIOMASSA*, foi necessário preencher os atributos *Proxanal* e *Ultanal*, por ser um componente NC, de acordo com a Tabela 3. O *Sulfanal* teve seus valores zerados, por não ter a presença de enxofre na composição da biomassa.

Na etapa seguinte, a pasta formada pela água e o bagaço passou por uma bomba, para alcançar a pressão de operação da liquefação hidrotérmica, no caso, 180 bar e encaminhada para a hierarquia *HTL*.

3.4.2 Hierarquia HTL

Na hierarquia HTL (Figura 5) ocorreu a liquefação hidrotérmica, formando assim, os produtos da HTL.

Figura 5 – Fluxograma da hierarquia HTL



Fonte: Autor (2024).

A pasta formada de biomassa e água passou por um trocador de calor, *HEAT1* para alcançar a temperatura de 300 °C.

No reator estequiométrico, *R-HTL*, foi necessário inserir os rendimentos dos produtos à temperatura e pressão do experimento realizado por Silva *et al.* (2023). A condição de melhor rendimento do bio-óleo, foi a temperatura de 300 °C e pressão de 180 bar, sendo estes parâmetros adotados na simulação. A Tabela 6 mostra os valores dos rendimentos dos produtos. Para o bio-óleo e a fase gás, o rendimento foi dividido pelos componentes presentes, de acordo com os dados obtidos experimentalmente (Tabela 7).

Tabela 6 – Rendimento dos produtos de HTL

Fases	Rendimentos (%)
Bio-óleo	35,106
Gás	9,358
Aquoso	35,858
Resíduos sólidos	16,745
Cinzas	2,933

Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2023).

Tabela 7 – Componentes do bio-óleo e da fase gás

Componentes do bio-óleo	Composição mássica (%)	Componente elementar				
		C	H	O	N	S
3-metil-1-butanol	36,08	5	12	1		
Butirato de 2-etoxietila	24,39	8	16	3		
N-dotriacontano	9,42	32	66			
N-tetracontano	8,01	40	82			
2,2-dimetil-1-propanol	6,21	5	12	1		
Etilenoglicol	1,78	2	6	2		
Etilamina	1,43	2	7		1	
Ácido glicólico	1,11	2	4	3		
1,3-butadiino	1,08	4	2			
Ácido 9-octadecenoico (z)-, éster metílico	0,96	19	36	2		
Ácido láctico	0,85	3	6	3		
N-nonacosano	0,76	29	60			
N-hexatriacontano	0,64	36	74			
Ácido hexadecanóico, éster de etila	0,60	18	36	2		
P-nitrofenol	0,56	6	5	3	1	
Etanol	0,53	2	6	1		
Vanilina	0,78	8	8	3		
Guaiacol	0,50	7	8	2		
Ácido hexadecanóico, éster metílico	0,49	17	34	2		
N-heptadecano	0,49	17	36			
Ácido (e)-9-octadecenóico, éster de etila	0,38	20	38	2		
Monopalmitina	0,36	19	38	4		
Ácido palmítico	0,33	16	32	2		
Eicosano, 10-metil-	0,29	21	44			
P-hidroxibenzaldeído	0,29	7	6	2		
Indeno	0,29	9	8			
N-octadecano	0,27	18	38			
Catecol	0,26	6	6	2		
Trans-2-buteno-1,4-diol	0,24	4	8	2		
1,2,3-butanotriol	0,22	4	10	3		
Orcinol	0,21	7	8	2		
Siringaldeído	0,19	9	10	4		

Componentes do gás	Composição mássica (%)	Componente elementar				
		C	H	O	N	S
Dióxido de carbono	71,22	1		2		
Monóxido de carbono	26,52	1		1		
Metano	2,27	1	4			

Fonte: Adaptado de Projeto BioValue (2024).

Além desses componentes, o bio-óleo apresentou 5,7% de umidade presente em sua estrutura. Com os componentes e os rendimentos de cada fase foi possível

calcular os valores de cada composição em relação ao rendimento do produto, utilizando a ferramenta *Calculator*.

Para os componentes NC foi necessário inserir também uma análise imediata e a análise elementar. Como não havia dados dessas análises, foram feitos cálculos e estimativas para os componentes.

Na análise imediata, para a fase aquosa foi considerado que 100% dos componentes seriam materiais voláteis. Essa estimativa foi escolhida diante da constatação na literatura, que o valor do material volátil no bio-óleo representa cerca de 60% a 99%. Como a fase aquosa apresenta componentes orgânicos mais leves que o bio-óleo, quer dizer que o material volátil desta fase seria aproximadamente 100%, diante do motivo abordado acima. (Fridolfsson, 2022; Luz *et al.*, 2023; Nizamuddin *et al.*, 2019; Picone *et al.*, 2022). No que diz respeito ao resíduo sólido, foi assumido que toda a cinza contida no bagaço seria transferida para esta fase do processo. Com isso, a partir dos dados de literatura, foi visto que, geralmente, os valores de CF e MV são aproximadamente iguais (Güleç *et al.*, 2024; Picone *et al.*, 2022; Zafeer *et al.*, 2024).

Para a composição elementar das fases não foi realizada a detecção dos elementos por analisadores elementares. No entanto, foram utilizados os resultados dos componentes para estimar os elementos da fase gasosa e do bio-óleo. Para os resíduos sólidos, foram utilizados dados de literatura para encontrar valores coerentes para a simulação, mediante a ausência de dados que poderiam ser utilizados ao trabalho. Para isso, foram utilizados os dados de Yerrayya *et al.* (2022), que consistia em composições elementares de bio-óleo e de resíduos sólidos em diferentes experimentos, de acordo com a Tabela 8. Assim, permitiu-se fazer uma comparação da composição do bio-óleo com àquelas obtidas pelo autor, selecionando assim a melhor composição para os resíduos sólidos, avaliando o erro relativo para cada elemento.

Tabela 8 – Composições elementares do bio-óleo e do resíduo sólido

Experimentos	Bio-óleo (% base seca)				Resíduo sólido (% base seca)			
	C	H	N	O	C	H	N	O
1	65,1	5,7	0,7	28,5	61,0	3,9	1,6	27,5
2	71,5	6,1	1,9	20,5	53,4	4,5	2,2	33,9
3	70,6	6,9	0,7	21,8	60,9	4,3	1,6	27,2
4	67,7	4,8	0,6	26,9	57,4	4,8	0,9	30,9
5	71,4	6,3	0,3	22,0	61,1	4,1	1,5	27,3
6	71,7	6,0	0,9	21,4	57,7	4,2	1,1	31,0
7	69,3	6,9	0,9	22,9	61,3	3,8	1,7	27,2
8	71,8	4,6	1,3	22,3	50,0	4,0	2,0	37,0
9	70,2	6,5	0,7	22,6	62,4	3,5	1,5	26,6
10	84,9	5,2	1,5	8,4	50,1	4,2	1,4	38,3
11	79,6	4,3	0,5	15,6	58,3	3,9	1,2	30,6
12	68,7	6,5	0,5	24,3	60,2	4,9	1,6	27,3

Fonte: Adaptado de Yerrayya *et al.* (2022).

A composição da fase aquosa foi determinada com base na diferença entre os resultados das composições da fase gasosa, dos resíduos sólidos e do bio-óleo.

Para verificar se as análises imediatas e elementares foram satisfatórias, foi utilizado a correlação de Channiwala e Parikh (2002), e de Quaak, Knoef e Stassen (1999), para determinar o poder calorífico superior e inferior, respectivamente, comparando posteriormente com o resultado obtido pelo simulador.

Os parâmetros *Proxanal* e *Ultanal* foram inseridos na aba *Component Attr.* no próprio reator *R-HTL*.

Em seguida foi simulado um filtro para separar os resíduos sólidos e as cinzas existentes, utilizando-se o bloco *FILTRO*. O fluido quente foi resfriado até a temperatura de 144,2 °C e, posteriormente, despressurizado no bloco *REDPRES* até a pressão de 2 bar (Leucci, 2022; Tews *et al.*, 2014).

O fluido passou-se por um separador de três fases, *SEP-PROD*, e foi separado na fase gás, aquosa e bio-óleo. Para o separador foi necessário utilizar a ferramenta *Calculator* para ajustar a quantidade de água presente no o bio-óleo. Como o bio-óleo apresentou 5,7% de água, então foi feito a razão da vazão de água na fase pela sua vazão total no processo. Os parâmetros de operação do processo de HTL se encontram na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros adotados na hierarquia *HTL*

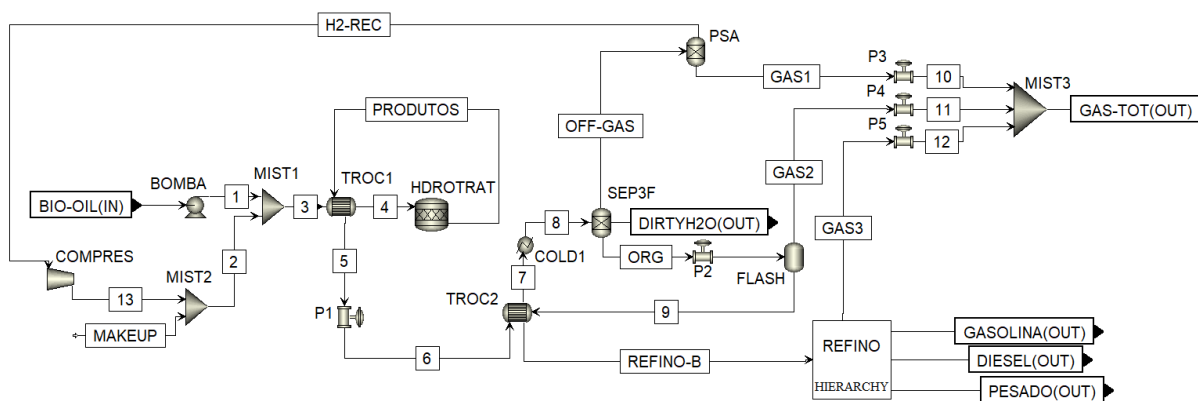
Parâmetro	Valores
Pressão do reator <i>R-HTL</i> ¹	180 bar
Temperatura do trocador <i>HEAT1</i> ¹	300 °C
Temperatura do trocador <i>COLD1</i> ²	144,2 °C
Pressão do fluido quente pós despressurização ³	2 bar

Fonte: ¹Silva *et al.* (2023); ²Tews *et al.* (2014); ³Leucci (2022).

3.4.3 Hierarquia *BIOCRUDE*

O bio-óleo obtido na liquefação hidrotérmica foi encaminhado para a hierarquia *BIOCRUDE* e foi submetido a um hidrotratamento catalítico para aumentar seu poder calorífico e aumentar a relação H/C, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma de processo de hidrotratamento do bio-óleo



Fonte: O autor (2024).

Primeiramente, o bio-óleo passou por uma bomba para adquirir a pressão adequada para o hidrotratamento, que foi misturado com o hidrogênio na mesma pressão de operação. Em seguida, para reduzir os custos energéticos, a mistura trocou calor, no trocador *TROC1* com o produto resultante do hidrotratamento, alcançando assim, a temperatura desejada (165,6 °C). Devido ao baixo teor de oxigênio, o hidrotratamento foi feito empregando um único estágio com o catalisador NiMo para auxiliar na incorporação do H₂ (Tews *et al.*, 2014).

A decisão de não quantificar detalhadamente o catalisador na modelagem tem como base o objetivo de simular o comportamento operacional do sistema em um cenário de produção real, onde a ênfase estava na análise do impacto dos subprodutos na produção de energia.

Assim, a escolha de não introduzir a quantidade de catalisador na modelagem foi justificada pela necessidade de contextualizar o reator de HTL dentro de um ambiente prático de biorrefinaria, alinhando-se ao objetivo de avaliar o sistema de forma abrangente.

As reações do hidrotratamento são complexas, podendo ocorrer reações simultâneas de HDO, descarboxilação e descarbonilação para o mesmo componente. Por simplificação, optou-se por aplicar em todos os componentes, apenas a reação de HDO para ter uma expectativa do resultado no processo de refino.

A Tabela 10 apresenta as reações catalíticas consideradas no hidrotratamento com o hidrogênio.

Tabela 10 – Reações consideradas no hidrotratamento do bio-óleo

Componentes	Reações
3-metil-1-butanol	$C_5H_{12}O + H_2 \rightarrow C_5H_{12}-1 + H_2O$
Butirato de 2-etoxietila	$C_8H_{16}O_3 + 6H_2 \rightarrow C_4H_{10}-1 + 2C_2H_6 + 3H_2O$
2,2-dimetil-1-propanol	$C_5H_{12}O + H_2 \rightarrow C_5H_{12}-2 + H_2O$
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$
Etilamina	$C_2H_7N + H_2 \rightarrow C_2H_6 + NH_3$
Ácido glicólico	$C_2H_4O_3 + 4H_2 \rightarrow C_2H_6 + 3H_2O$
1,3-Butadieno	$C_4H_2 + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10}-1$
Ácido 9-octadecenoico (z)-, éster metílico	$C_{19}H_{36}O_2 + 5H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + CH_4 + 2H_2O$
Ácido láctico	$C_3H_6O_3 + 4H_2 \rightarrow C_3H_8 + 3H_2O$
Ácido hexadecanóico, éster de etila	$C_{18}H_{36}O_2 + 4H_2 \rightarrow C_{16}H_{34} + C_2H_6 + 2H_2O$
P-Nitrofenol	$C_6H_5O_3N + 8H_2 \rightarrow C_6H_{12} + 3H_2O + NH_3$
Etanol	$C_2H_6O + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$
Vanilina	$C_8H_8O_3 + 8H_2 \rightarrow C_7H_{14} + CH_4 + 3H_2O$
Guaiacol	$C_7H_8O_2 + 6H_2 \rightarrow C_6H_{12} + CH_4 + 2H_2O$
Ácido hexadecanóico, éster metílico	$C_{17}H_{34}O_2 + 4H_2 \rightarrow C_{16}H_{34} + CH_4 + 2H_2O$
Ácido (e)-9-octadecenóico, éster de etila	$C_{20}H_{38}O_2 + 5H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + C_2H_6 + 2H_2O$
Monopalmitina	$C_{19}H_{38}O_4 + 6H_2 \rightarrow C_{16}H_{34} + C_3H_8 + 4H_2O$
Ácido palmítico	$C_{16}H_{32}O_2 + 3H_2 \rightarrow C_{16}H_{34} + 2H_2O$
P-Hidroxibenzaldeído	$C_7H_6O_2 + 6H_2 \rightarrow C_7H_{14} + 2H_2O$
Indeno	$C_9H_8 + 4H_2 \rightarrow C_9H_{16}$
Catecol	$C_6H_6O_2 + 5H_2 \rightarrow C_6H_{12} + 2H_2O$
Trans-2-buteno-1,4-diol	$C_4H_8O_2 + 3H_2 \rightarrow C_4H_{10}-1 + 2H_2O$
1,2,3-Butanotriol	$C_4H_{10}O_3 + 3H_2 \rightarrow C_4H_{10}-1 + 3H_2O$
Orcinol	$C_7H_8O_2 + 5H_2 \rightarrow C_7H_{14} + 2H_2O$
Siringaldeído	$C_9H_{10}O_4 + 10H_2 \rightarrow C_7H_{14} + 2CH_4 + 4H_2O$

Fonte: O autor (2024).

Alguns dos componentes do bio-óleo não estão presentes nas reações da Tabela 10, por não haver heteroátomos presentes em sua cadeia, como é o caso do 1,3-butadiino. Os produtos obtidos no hidrotratamento estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11 – Produtos do bio-óleo hidrotratado

Componentes	Produtos
3-metil-1-butanol	2-metil butano
Butirato de 2-etoxietila	n-butano e etano
2,2-dimetil-1-propanol	2,2-dimetil propano
Etilenoglicol	Etano
Etilamina	Etano e amônia
Ácido glicólico	Etano
1,3-Butadiino	N-butano
Ácido 9-octadecenoico (z)-, éster metílico	Octadecano e metano
Ácido láctico	N-Propano
Ácido hexadecanóico, éster de etila	Hexadecano e etano
P-Nitrofenol	Ciclo-hexano e amônia
Etanol	Etano
Vanilina	Ciclo-heptano e metano
Guaiacol	Ciclo-hexano e metano
Ácido hexadecanóico, éster metílico	Hexadecano e metano
Ácido (e)-9-octadecenóico, éster de etila	Octadecano e etano
Monopalmitina	Hexadecano e n-propano
Ácido palmítico	Hexadecano
P-Hidroxibenzaldeído	Ciclo-heptano
Indeno	Hidrindano
Catecol	Ciclo-hexano
Trans-2-buten-1,4-diol	N-Butano
1,2,3-Butanotriol	N-Butano
Orcinol	Ciclo-heptano
Siringaldeído	Ciclo-heptano e metano

Fonte: O autor (2024).

O produto resultante, após a troca de calor, passou por uma válvula para reduzir sua pressão e, em seguida, passou por outro trocador de calor (*TROC2*) para uma integração energética com a corrente destinada ao refino do bio-óleo, *REFINO-B*.

Em seguida, houve seu resfriamento no *COLD1*, utilizando água, para promover a condensação das frações dos hidrocarbonetos e da água, e o produto foi

levado para um separador de três fases *SEP3F*. Para fazer uma recuperação do hidrogênio residual, a fase gás passou por uma etapa de adsorção por variação de pressão (PSA, do inglês *pressure swing adsorption*), onde, foi estipulado que 80% de hidrogênio seria recuperado (Silva, 2016).

O hidrogênio recuperado foi inserido de volta ao processo, com a injeção do hidrogênio restante por meio da corrente *MAKEUP*. Esta corrente foi obtida usando um *Calculator*, que a partir dos dados de entrada e de saída do hidrogênio, calculava o montante que faltava para a reação.

A fase *DIRTYH2O* seria àquela que apresentou a água residual formada no processo de hidrotratamento.

Na outra fase, denominada *ORG*, estavam presentes os compostos que fazem parte do refino do bio-óleo. Antes de realizar a destilação, a corrente foi despressurizada a aproximadamente 3,8 bar para a formação de duas fases, permitindo a separação dos gases leves. Com isso, foi aplicado um destilador de uma fase (*FLASH*) para separá-las. A fase líquida trocou calor com o produto do hidrotratamento, no *TROC2*, para haver uma melhoria na eficiência no processo de refino, permitindo ajustar o ponto de ebulição inicial da gasolina na destilação.

A Tabela 12 mostra as condições operacionais do processo de hidrotratamento até a preparação dos produtos para o refino.

Tabela 12 – Condições operacionais do processo de hidrotratamento	
Parâmetro	Valores
Pressão de entrada do bio-óleo ¹	137,413 bar
Temp. de saída fluído frio do <i>TROC1</i> ¹	165,6 °C
Pressão do reator <i>HDROTRAT</i> ¹	137,413 bar
Pressão da válvula <i>P1</i> ¹	49,987 bar
Temperatura de resfriamento <i>COLD1</i> ¹	43,3 °C
H ₂ reagido no hidrotratamento ¹	47%
Consumo de H ₂ ²	0,035 kg H ₂ / kg bio-óleo
Recuperação de H ₂ no <i>PSA</i> ³	80%
Temperatura do <i>FLASH</i> ¹	66,1 °C
Temp. de saída fluído frio do <i>TROC2</i> ¹	93,3 °C

Fonte: ¹Tews et al. (2014); ²Calculado; ³Jones et al. (2013).

3.4.3.1 *Design Specs* no hidrotratamento

No processo de hidrotratamento foram atribuídas duas *Design Specs*. Uma foi aplicada para ajustar a vazão de entrada de hidrogênio no reator e a outra para ajustar a fração de vapor que sairia no *FLASH*, para obter aproximadamente 80% de butano pela corrente de topo (um valor empírico assumido por observar a sua forte interação com os outros componentes).

Para a corrente de hidrogênio foi utilizada como variável o seu próprio valor, até que a razão entre a corrente de saída e a corrente total fosse de 47%.

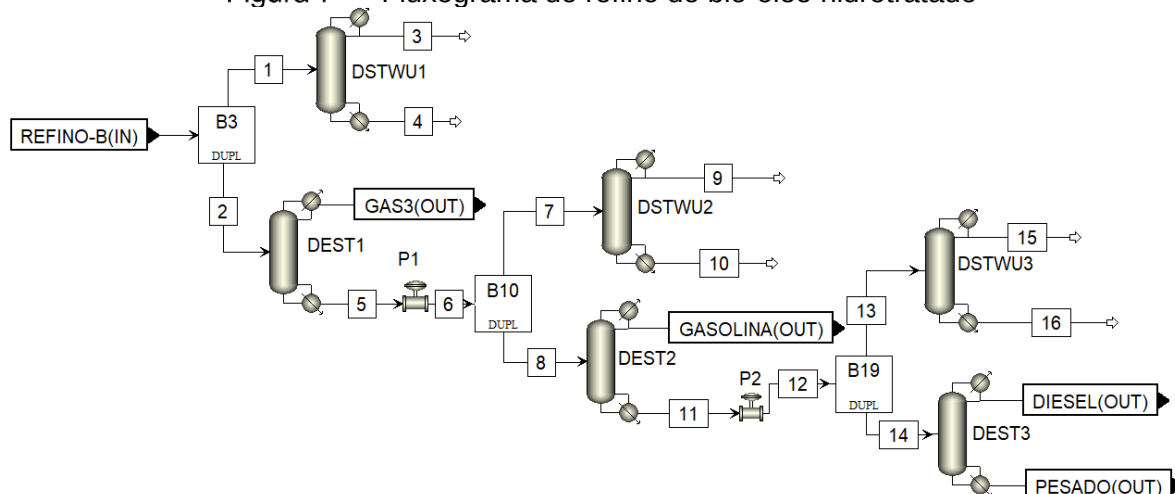
Para a obtenção dos 80% de butano, foi ajustado o bloco *FLASH* para que os parâmetros a serem empregados fossem a temperatura e a pressão de vapor. Nesse caso, a variável manipulada para permitir a convergência do resultado que era desejado, foi a pressão de vapor.

Para avaliar a energia necessária para alimentar o trocador de calor *COLD1*, foi empregado um *Utility*. No *Utility* empregado no *COLD1*, foi usada água a temperatura de 25 °C a pressão de 1 bar como parâmetro de entrada e, como critério de saída, a água estaria a 99,62 °C, ou seja, próxima da temperatura de ebulição, na mesma pressão. Esse mesmo *Utility* foi empregado no trocador de calor que resfriava a corrente que tinha as três fases da liquefação hidrotérmica da hierarquia *HTL*.

3.4.4 Hierarquia *REFINO*

A corrente *REFINO-B*, presente na hierarquia *BIOCRUDE*, foi enviada para a hierarquia *REFINO*, na qual estava conectada a uma série de destiladores (Figura 7), para que as correntes fossem separadas de acordo com a faixa de ebulição característica dos produtos desejados: hidrocarbonetos leves (C1-C4), gasolina (C5-C12), óleo diesel (C13-C28) e o resíduo pesado (C29+).

Figura 7 – Fluxograma do refino do bio-óleo hidrotratado



Fonte: O autor (2024).

Por falta de dados de literatura, e também pela complexidade da inserção de parâmetros que permitam convergir os resultados, foram simuladas três colunas *DSTWU* para encontrar os dados adequados para o processo. O bloco *DSTWU* permite que, a partir de poucas informações, sejam encontrados parâmetros, como a taxa de refluxo, número de pratos teóricos e o prato de alimentação. Com isso, os dados obtidos foram inseridos em uma coluna mais complexa, o *RADFRAC* (*DEST1*, *DEST2*, *DEST3*) para haver resultados condizentes.

Na coluna *DSTWU1* foram inseridos como componentes-chaves, o 2,2-dimetil propano (fração leve) e 2-metil butano (fração pesada). A escolha destes componentes foi devido ao fato de que o 2,2-dimetil propano apresentou um ponto de ebulição de 9,5 °C (mediante valores obtidos pelo *software*), que é um ponto de ebulição relativamente baixo, comparado com o 2-metil butano (27,8 °C). o valor escolhido para a fração leve foi de 0,8. Como estimativa inicial, foram escolhidos 10 pratos teóricos para a destilação à pressão de 2,89665 bar (Tews *et al.*, 2014).

Na coluna *DSTWU2*, para a separação da gasolina e do óleo diesel, foi inserida como componentes-chaves o hidrindano (com extração de 99,9% na corrente do topo) e o hexadecano (com extração de 99,9% pela corrente de fundo), como a leve e pesada, respectivamente. Como estimativa inicial, foram escolhidos 10 pratos teóricos à pressão de 1,358 bar (Tews *et al.*, 2014).

Na coluna *DSTWU3*, a separação entre o óleo diesel e o resíduo pesado foi feita a partir da inserção de 10-metil-eicosano (extração de 99,9% na componente-chave leve) e n-nonacosano (extração de 99,9% na componente-chave pesada).

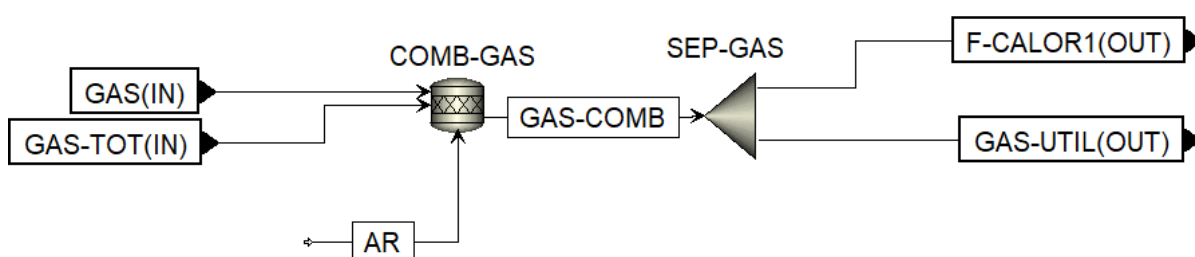
Novamente foram escolhidos 10 pratos teóricos, como estimativa inicial com pressão de 1,082 bar (Tews *et al.*, 2014).

Uma *Utility* foi adicionada para avaliar a quantidade de energia requerida nos refeedores dos destiladores *DEST1*, *DEST2*, *DEST3* e o vaso *FLASH*. Para isso, foram utilizados os gases gerados pela combustão dos produtos da liquefação hidrotérmica, bem como os gases originados diretamente do processo de hidrotratamento. Como critério de saída foi adotada a temperatura de 500 °C, escolhida a partir da temperatura alcançada no último refeedor.

3.4.5 Hierarquia *OFFGAS*

Os gases obtidos no hidrotratamento e no refino (*GAS1*, *GAS2*, *GAS3*) foram misturados a 1 bar e encaminhados para a hierarquia *OFFGAS*, junto com aqueles obtidos na fase de liquefação hidrotérmica, conforme a Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma do tratamento da fase gasosa



Fonte: O autor (2024).

Como visto na Figura 8, os gases foram inseridos em um reator de combustão *COMB-GAS* e, com a injeção de ar a 25 °C, foi liberado calor para o processo. O reator foi configurado como adiabático, para aproveitar todo o calor liberado pelos gases de combustão, operando a pressão constante. A Tabela 13 mostra as reações de combustão dos gases.

Tabela 13 – Reações dos gases gerados ocorridas na combustão

Continua

Componentes	Reações
Metano	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$
N-Propano	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
N-butano	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 13/2 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$

Fonte: O autor (2024).

Tabela 13 – Reações dos gases gerados ocorridas na combustão
Conclusão

Componentes	Reações
2,2-dimetil propano	$C_5H_{12} + 8 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 6 H_2O$
2-metil butano	$C_5H_{12} + 8 O_2 \rightarrow 5 CO_2 + 6 H_2O$
Ciclo-hexano	$C_6H_{12} + 9 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$
Ciclo-heptano	$C_7H_{14} + 21/2 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 7 H_2O$
Hidríndano	$C_9H_{16} + 13 O_2 \rightarrow 9 CO_2 + 8 H_2O$
Amônia	$2 NH_3 + 7/2 O_2 \rightarrow 2 NO_2 + 3 H_2O$
Gás hidrogênio	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
Monóxido de carbono	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$

Fonte: O autor (2024).

Os gases de combustão foram separados em duas correntes. A primeira corrente, a *F-CALOR1*, foi empregada para fornecer calor para o processo de liquefação hidrotérmica. Já a segunda corrente, o *GAS-UTIL*, foi empregado para fornecer calor para os refeedores dos destiladores.

A energia requerida pelo reator de liquefação hidrotérmica foi calculada, a partir do valor disponibilizado pelo trocador de calor *HEAT1* da hierarquia *HTL* e também pela energia que o reator precisaria, para manter a temperatura isotermicamente a 300 °C. O Aspen Plus® fornece o valor de fluxo de calor que é liberado, no entanto, como o reator *R-HTL* é um reator estequiométrico, no qual ocorrem reações com componentes não convencionais, o valor estimado por ele é arbitrário. Portanto, foi utilizada a Equação 6, a partir de um *Calculator*, para determinar o fluxo de calor necessário para manter esta temperatura (Li *et al.*, 2020).

$$Q = \dot{m} * 123,8 \quad (6)$$

Na qual *Q* é o fluxo de calor, em kJ/h, *m* é a vazão mássica do bagaço, em kg/h e 123,8 é o calor de reação, em kJ/kg.

Para descobrir o quanto de energia poderia produzir com os gases liberados na combustão, a corrente *F-CALOR1* foi inserida no trocador de calor *COLD1* (no fluxograma geral). Como critério, foi adotado que o trocador teria um ΔT_{Min} de 30 °C na temperatura de saída, devido a uma abordagem mais conservadora para garantir uma operação mais segura e estável do sistema. Um valor mais alto para o ΔT_{Min} ajuda a minimizar os riscos associados a variações nas condições de operação e potenciais problemas de eficiência. Essa escolha é particularmente relevante em cenários onde a robustez e a confiabilidade do sistema são prioritárias, e uma margem

adicional pode ser benéfica para compensar variações inesperadas nas cargas térmicas e garantir uma operação contínua e eficiente (MAGDELDIN, 2020).

Logo, se o desejado seria 300 °C, foi adotado um resfriamento de até 330 °C dos gases de combustão. Neste caso, foi considerado que o trocador de calor estivesse operando em regime concorrente, adotando uma forma mais conservadora no sistema, já que no presente trabalho foi desconsiderado o projeto dos trocadores.

O calor liberado pela combustão dos gases na hierarquia *OFFGAS* não foi suficiente para suprir a energia requerida pelo reator *R-HTL*, sendo necessária também, a queima dos resíduos sólidos (*biochar*) para alcançar a energia desejada.

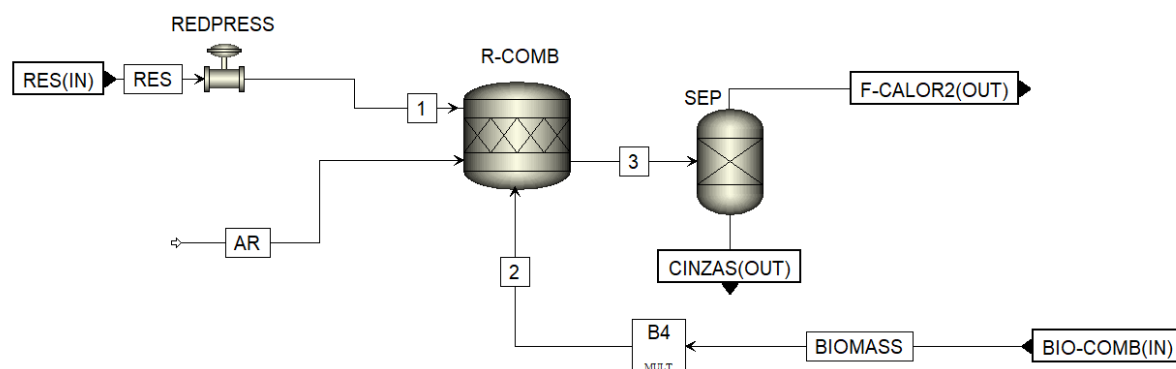
3.4.5.1 *Design Specs* na combustão

No processo de combustão, foi aplicado um *Design Specs* para calcular a vazão de ar necessária no reator. Para a vazão de ar, foi estipulado um valor mínimo para saída do oxigênio, já que este estaria em excesso. Com isso, foi escolhido um valor de 0,01 kg/h para garantir que o oxigênio estivesse em excesso. Com isso, a variável independente foi a vazão de ar injetado para a combustão.

3.4.6 Hierarquia *RES-SOL*

Após a filtração, os resíduos sólidos foram inseridos na hierarquia *RES-SOL* para suprir o restante da energia requerida no reator. A Figura 9 mostra a representação do processo de combustão do resíduo para gerar energia.

Figura 9 – Fluxograma do tratamento do resíduo sólido



Fonte: O autor (2024).

Antes de encaminhar o resíduo sólido para a combustão, a corrente foi despressurizada para 1 bar. O reator de combustão *R-COMB* foi configurado como um reator adiabático, operando a pressão constante.

O resíduo reagiu com o oxigênio, e dióxido de carbono, vapor de água e dióxido de nitrogênio foram obtidos como produtos.

Como observado pela Figura 9, foi necessária a utilização de parte do bagaço de cana para alcançar o calor necessário para o reator. Com isso, foi inserido o bloco *B4* que permitiu utilizar um fator de aumento de biomassa requerida. Inicialmente, foi aplicado como alimentação 1000 kg/h de bagaço e de água (simulando a umidade de 50%).

Para o cálculo dos coeficientes estequiométricos dos produtos foi utilizado o *Calculator*. As Equações 7, 8, 9, 10 e 11 foram baseadas em cálculos dos seus componentes elementares pelas suas massas molares, uma vez que o oxigênio presente estaria em excesso:

$$C_{CO_2} = \frac{R_C}{MM_C} \quad (7)$$

$$C_{H_2O} = \frac{R_H}{MM_H} \quad (8)$$

$$C_{NO_2} = \frac{R_N}{MM_N} \quad (9)$$

$$C_{SO_2} = \frac{R_S}{MM_S} \quad (10)$$

$$C_{O_2} = - \left(\frac{\sum_i (C_i * MM_i) - 1}{MM_{O_2}} \right) \quad (11)$$

Nas quais C_{CO_2} , C_{H_2O} , C_{NO_2} , C_{SO_2} e C_{O_2} seriam os coeficientes empíricos dos gases formados no processo de combustão inseridos no Aspen Plus®; R_C , R_H , R_N e R_S seriam os rendimentos, em gramas, dos elementos que constituem os resíduos sólidos, considerando 100 gramas do produto; e MM_C , MM_H , MM_N , MM_S e MM_{O_2} seriam as massas molares do carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e do gás oxigênio, respectivamente. O dióxido de enxofre foi gerado apenas nos cenários em que foi levado em conta o teor de enxofre presente na biomassa.

Para os cálculos da vazão de ar para a combustão, foi utilizada *Design Specs*, semelhante ao aplicado no tratamento da fase gasosa. Para calcular o fator de bagaço

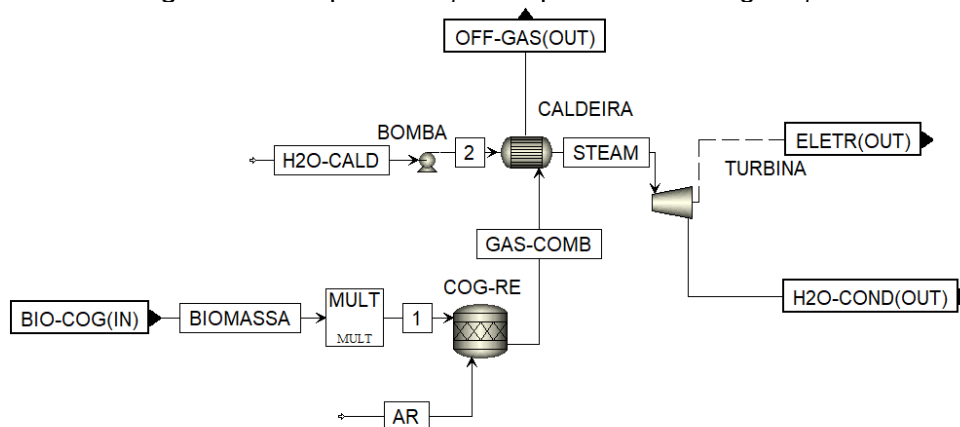
que seria necessário para injeção no reator de combustão, utilizou uma *Design Specs* e um *Calculator*. Com o *Calculator*, foi determinada a quantidade de energia restante requerida no processo, ou seja, a diferença da energia dispendida no *HEAT1* e energia requerida para manter o reator isotermicamente em 300 °C, usando os gases de combustão. Com a *Design Specs*, foi variado o fator de alimentação do bagaço até que a temperatura de saída do trocador *COLD2* (presente no fluxograma geral) fosse de 330 °C, diante do mesmo critério adotado na hierarquia *OFFGAS*.

Os gases de combustão foram separados das cinzas, no bloco *SEP*, e encaminhados para o trocador *COLD2*.

3.4.7 Hierarquia *COGERACA*

A hierarquia *COGERACA* (Figura 10) foi utilizada para suprir a demanda de energia elétrica no sistema. Foi utilizada uma parte do bagaço de cana para realizar a sua queima para liberar os gases de combustão.

Figura 10 – Representação do processo de cogeração



Fonte: O autor (2024).

O processo de queima se deu de maneira similar ao processo de queima da biomassa na hierarquia *RES-SOL*. Os gases foram injetados em uma caldeira a vapor, na qual, a partir de água pressurizada, foi gerado o vapor. Este vapor passou por uma turbina, produzindo assim eletricidade (Bressanin *et al.*, 2021).

A eletricidade foi utilizada para suprir as energias das bombas usadas na pressurização da água na caldeira, da pasta formada pelo bagaço e água, para a pressurização do bio-óleo no hidrotreatamento, e do compressor para pressurizar o hidrogênio reciclado.

Para isso, foi utilizado um *Design Specs* que usava todas as energias e, a partir da variação da quantidade de água utilizada na caldeira, foi encontrado um valor que convergiu com a saída da corrente *ELETR* da turbina. A Tabela 14 mostra as condições operacionais do processo de cogeração.

Tabela 14 – Condições operacionais na cogeração no cenário base	
Parâmetro	Valores
Pressão do reator de combustão ¹	1 bar
Temperatura do ar ¹	25 °C
Temperatura da água ¹	25 °C
Temperatura de saída do fluido frio <i>CALDEIRA</i> ²	485 °C
Temperatura dos gases de combustão ²	160 °C
Pressão da água ²	65 bar
Pressão de descarga da turbina ³	0,11 bar
Eficiência isentrópica da turbina ²	0,85
Eficiência mecânica da turbina ²	0,98

Fonte: ¹O autor (2024); ²Morais *et al.* (2016), ³Bressanin *et al.* (2021).

3.5 CENÁRIOS PROPOSTOS PARA O PROCESSO GERAL

Algumas mudanças foram realizadas no cenário base do processo de liquefação hidrotérmica. Estas foram propostas para permitir uma melhoria na obtenção dos produtos e possibilitar uma maior mitigação na produção de gases de efeito estufa.

No total, seis cenários foram elaborados para uma comparação com o processo geral.

3.5.1 Cenário 1

No primeiro cenário foi proposto que, ao invés de injetar continuamente água ao processo, a própria água utilizada fosse reciclada e misturada com a biomassa. Nesse cenário foi considerado a hipótese de recuperação da água na fase aquosa e a sua possível reutilização. Assim, como a temperatura da água reciclada é maior que a temperatura da água pura, a pasta estava em temperatura maior, e, consequentemente, reduzindo a demanda energética no processo de liquefação.

Com o reciclo, foi previsto que houvesse a diminuição da demanda dos gases de combustão, reduzindo assim a produção de dióxido de carbono, aumentando consequentemente a economia do consumo de água combustão. Com isso, a demanda de gases de combustão diminuiu, possibilitando a redução de dióxido de carbono, além da economia do consumo de água.

Para a inserção do reciclo, foi aplicado o mesmo conceito do reciclo de H_2 no hidrotratamento, com a diferença de que não foi necessária a reposição, já que no sistema houve água suficiente para suprir toda a demanda.

3.5.2 Cenário 2

No segundo cenário foi melhorada a eficiência do processo de cogeração. Para tanto, foram alteradas as condições operacionais da caldeira, na tentativa de aumentar a eficiência energética do sistema de condensação para produção de eletricidade, conforme mostra a Tabela 15.

Tabela 15 – Condições operacionais alteradas das caldeiras	
Parâmetro	Valores
Temperatura da água ¹	25 °C
Temperatura de saída do fluído frio <i>CALDEIR1</i> ²	520 °C
Temperatura dos gases de combustão ²	160 °C
Pressão da água ²	90 bar
Pressão de descarga da turbina ³	0,11 bar
Eficiência isentrópica da turbina ²	0,85
Eficiência mecânica da turbina ²	0,98

Fonte: ¹O autor (2024); ²Morais *et al.* (2016), ³Bressanin *et al.* (2021).

3.5.3 Cenário 3

Para avaliar o desempenho do trocador de calor no regime contracorrente, foram simulados os blocos *F-CALOR1* e *F-CALOR2* adotando este tipo de regime.

Para isto, foi alterada a temperatura de saída dos trocadores de calor, ou seja, ao invés de considerar 330 °C, como empregado no concorrente, foi considerado a temperatura de saída de 60 °C, com o $\Delta T_{\text{Mín}}$ de aproximadamente 33°C. Foi feita essa escolha de temperatura de saída, mediante justificativa da Seção 3.4.5, pois como foi

3.5.5 Cenário 5

No cenário 5 foi considerando como o somatório dos cenários anteriores (1 ao 4), visando a avaliação da eficiência total do sistema, com a melhoria de obtenção dos produtos, com todas mudanças ocorridas.

3.5.6 Cenário 6

Neste cenário, considerou-se a presença de enxofre na composição do bagaço de cana-de-açúcar. Como mencionado na Seção 3.1, o teor utilizado foi de 0,10% (em massa) em relação à composição total da biomassa.

Diante da presença de enxofre, algumas alterações foram realizadas, como as reações ocorridas e a necessidade de um tratamento de H_2S gerado no hidrotreatamento. No caso, a reação do ácido butanotióico, éster S-(1,1-dimetiletílico) foi adicionada no hidrotreatamento, produzindo metil-propano, n-butano, água e H_2S . A unidade de tratamento do H_2S foi inserida na hierarquia *BIOCRUDE*, que era alimentada com os gases da corrente *OFF-GAS*, como observado na Figura 9. Outra alteração foi a inserção de enxofre também nos resíduos sólidos, em teor mínimo de 0,0465%, obtido pelas análises feitas no projeto BioValue.

Com a adição do ácido butanotióico, éster S-(1,1-dimetiletílico), os valores das composições foram alterados, sendo as novas composições mostradas pela Tabela 17. Esse ácido já estava presente nos experimentos obtidos do projeto BioValue, no entanto, no esquema geral mostrado na Seção 3.4, este valor foi desconsiderado.

Tabela 17 – Componentes do bio-óleo com o enxofre presente na composição
Continua

Componentes do bio-óleo	Composição mássica (%)
3-metil-1-butanol	33,63
Butirato de 2-etoxietila	22,73
N-dotriacontano	8,78
N-tetracontano	7,47
2,2-dimetil-1-propanol	5,79
Etilenoglicol	1,66
Etilamina	1,33
Ácido butanotióico, éster S-(1,1-dimetiletílico)	1,11
Ácido glicólico	1,03
1,3-butadiino	1,01
Ácido 9-octadecenoico (z)-, éster metílico	0,89
Ácido láctico	0,79

Fonte: Projeto BioValue (2024).

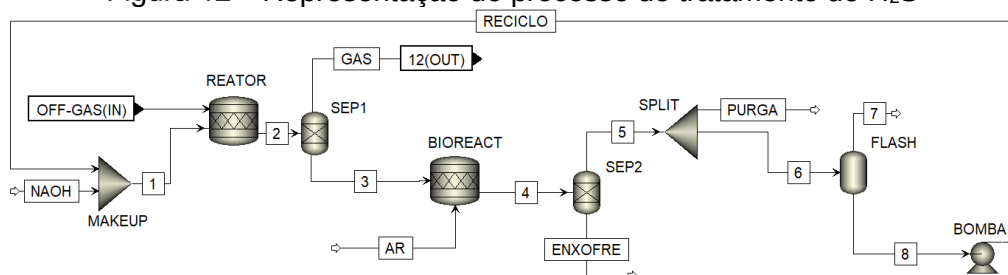
Tabela 17 – Componentes do bio-óleo com o enxofre presente na composição
Conclusão

Componentes do bio-óleo	Composição mássica (%)
N-nonacosano	0,71
N-hexatriacontano	0,59
Ácido hexadecanóico, éster de etila	0,56
P-nitrofenol	0,52
Etanol	0,50
Vanilina	0,73
Guaiacol	0,46
Ácido hexadecanóico, éster metílico	0,46
N-heptadecano	0,46
Ácido (e)-9-octadecenóico, éster de etila	0,35
Monopalmitina	0,34
Ácido palmítico	0,31
Eicosano, 10-metil-	0,27
P-hidroxibenzaldeído	0,27
Indeno	0,27
N-octadecano	0,25
Catecol	0,24
Trans-2-buteno-1,4-diol	0,22
1,2,3-butanotriol	0,20
Orcinol	0,19
Siringaldeído	0,18
Água	5,70

Fonte: Projeto BioValue (2024).

Para o tratamento, foi adotado o processo Thiopaq®, desenvolvido pela empresa Paques. Sua configuração foi baseada no trabalho realizado por Heo *et al.* (2018) e Elihimas (2021), conforme mostrado pela Figura 12.

Figura 12 – Representação do processo de tratamento do H₂S



Fonte: Adaptado de Heo *et al.* (2018) e Elihimas (2021).

Neste processo, os gases são lavados com hidróxido de sódio com concentração de 18,4%, em base molar com taxa de consumo de 0,44kg de NaOH por kg de enxofre. Isto promove a absorção de 99,8% de sulfeto de hidrogênio, formando assim NaHS (Kirchgeßner, 2004).

No presente trabalho, foi considerado que 100 % do H₂S foi convertido, conforme simplificações apresentadas na Seção 3.3.

O NaHS foi separado dos outros gases no *SEP1*, posteriormente encaminhados novamente ao processo de hidrotratamento. Em seguida o NaHS foi enviado a um reator biológico, produzindo 96,5% de enxofre elementar (*ENXOFRE*) e 3,5% de Na₂SO₄ (Corrente 5). Na corrente *ENXOFRE*, além do enxofre elementar, uma parte da água formada no tratamento, migrou para a corrente, considerando a mesma massa do enxofre elementar obtido. Posteriormente, foi aplicada uma purga na Corrente 5, sendo o restante da corrente recirculado com o uso de uma bomba (HEO *et al.*, 2018). As reações ocorridas no processo estão apresentadas nas Equações 12, 13 e 14. A Tabela 18 mostra as condições operacionais do processo Thiopaq®.

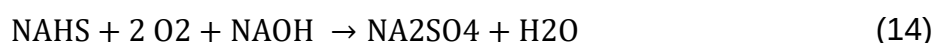


Tabela 18 – Parâmetros adotados no processo Thiopaq®

Continua	
Parâmetro	Valores
Taxa de NaOH:S ¹	0,44 kg/kg
Concentração de NaOH ¹	18,4%, em mol
Temperatura da corrente <i>NAOH</i> ²	40 °C
Temperatura do <i>REATOR</i> ²	43 °C
Temperatura da corrente <i>AR</i> ²	50 °C
Temperatura do reator <i>BIOREACT</i> ²	43 °C
Pressão da corrente <i>NAOH</i> ²	1,13 bar
Pressão do <i>REATOR</i> ²	1,04 bar
Pressão da corrente <i>AR</i> ²	1,04 bar
Pressão da corrente <i>BIOREACT</i> ²	1,31325 bar
Pressão de operação da bomba ²	2,46325 bar

Fonte: ¹Kirchgessner (2004); ²Heo *et al.* (2018).

3.6 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Para realizar um estudo do comportamento dos destiladores e do vaso Flash no processo de hidrotratamento e no refino, algumas análises de sensibilidade foram realizadas.

No bloco *FLASH* da hierarquia *BIOCRUDE* foram avaliadas a temperatura e a pressão de operação do sistema para que houvesse a melhoria de obtenção de maior quantidade de n-butano pelo topo, sem haver uma alteração significativa no fluxo da corrente de fundo que foi encaminhada para o refino.

Para os destiladores *DEST1*, *DEST2*, *DEST3* foram feitas análises em três parâmetros: o número de estágios da coluna, o prato de alimentação e a razão entre destilado e alimentação (do inglês, *distillate to feed ratio*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo mostra todos os resultados obtidos na simulação do processo da liquefação hidrotérmica do bagaço até o refino do bio-óleo, de todos os cenários escolhidos, além do cenário base.

4.1 COMPOSIÇÕES ELEMENTARES DAS FASES DA HTL

A partir das composições elementares da fase gasosa e do bio-óleo, foram encontradas as composições dos resíduos e, por diferença, da fase aquosa.

Para encontrar a composição dos resíduos sólidos, foi utilizada a Tabela 8, que utilizando o método do erro relativo, foi encontrado a melhor relação entre a composição do bio-óleo do projeto e a do bio-óleo obtido pelos experimentos de Yerrayya *et al.* (2022). A Tabela 19 mostra os erros relativos de cada elemento dos experimentos, em relação ao bio-óleo do projeto.

Tabela 19 – Erros relativos de cada elemento dos experimentos

Exp.	Cenário sem enxofre				Cenário com enxofre			
	Erro relativo				Erro relativo			
	C	H	N	O	C	H	N	O
1	0,86%	53,81%	48,35%	25,86%	4,74%	53,96%	42,86%	53,72%
2	10,78%	50,57%	302,65%	9,47%	4,62%	50,73%	287,76%	10,57%
3	9,38%	44,09%	48,35%	3,73%	3,31%	44,26%	42,86%	17,58%
4	4,89%	61,11%	27,15%	18,80%	0,94%	61,23%	22,45%	45,09%
5	10,62%	48,95%	36,42%	2,84%	4,48%	49,11%	38,78%	18,66%
6	11,09%	51,38%	90,73%	5,49%	4,92%	51,53%	83,67%	15,43%
7	7,37%	44,09%	90,73%	1,13%	1,40%	44,26%	83,67%	23,52%
8	11,24%	62,73%	175,50%	1,52%	5,06%	62,84%	165,31%	20,28%
9	8,76%	47,33%	48,35%	0,19%	2,72%	47,50%	42,86%	21,90%
10	31,54%	57,87%	217,88%	62,90%	24,23%	58,00%	206,12%	54,69%
11	23,33%	65,16%	5,96%	31,11%	16,48%	65,27%	2,04%	15,86%
12	6,44%	47,33%	5,96%	7,31%	0,53%	47,50%	2,04%	31,07%

Fonte: Adaptado de Yerrayya *et al.* (2022).

Como pode ser observado, os erros relativos foram altos. No entanto, devido à insuficiência de dados disponíveis na literatura sobre os valores elementares dos resíduos sólidos, essa foi a alternativa encontrada para obter uma estimativa mais adequada da composição elementar dos resíduos.

Para avaliação da composição mais adequada dos resíduos sólidos, foi analisado primeiramente o teor de carbono, avaliando quais os experimentos apresentavam os menores erros relativos. Em seguida, foram avaliados os outros

componentes, desconsiderando apenas o oxigênio, pois, normalmente, o seu valor é obtido pela diferença das demais composições.

No cenário sem enxofre, é visto que os experimentos 1 e 4 apresentaram as melhores relações com o teor de carbono do bio-óleo utilizado na simulação, no entanto, os outros teores apresentaram uma discrepância alta em suas relações. No experimento 12, apesar de ser a terceira melhor relação com o teor de carbono, os outros teores estavam entre os menores erros relativos, e, diante deste fato, foi escolhido este experimento para a composição dos resíduos.

No cenário com enxofre, também, o experimento 12 apresentou os menores erros relativos no teor de carbono e de nitrogênio, tendo a segunda melhor relação no hidrogênio. Por este motivo, também foi escolhido o experimento 12 para a composição dos resíduos sólidos.

Por fim, fazendo a diferença entre a composição da biomassa e as fases gasosa, resíduos e bio-óleo, foi encontrada a composição da fase aquosa. As composições elementares dos cenários sem enxofre e com enxofre estão representadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Composições elementares dos componentes da liquefação hidrotérmica nos cenários sem e com enxofre

Componentes	Cenário sem enxofre (%)				Cenário com enxofre (%)				
	C	H	O	N	C	H	O	N	S
Fase gás¹	32,50	0,57	66,93	0,00	32,50	0,57	66,93	0,00	0,00
Fase aquosa²	29,38	2,94	67,26	0,58	29,35	2,95	67,24	0,58	0,04
Bio-óleo¹	68,44	12,41	18,64	0,50	68,34	12,38	18,54	0,49	0,23
Res. Sólidos³	64,04	5,21	29,04	1,70	64,01	5,21	29,03	1,70	0,05

Fonte: ¹Adaptado do projeto BioValue (2024); ²Calculado; ³Adaptado de Yerrayya *et al.* (2022).

Como se pode notar, os experimentos realizados por Yerrayya *et al.* (2022) não analisaram o teor de enxofre. Então, como mencionado na Seção 3.5.5, foi inserido o teor de 0,0465%, mediante valor obtido pelo projeto BioValue. O enxofre remanescente permaneceu na fase aquosa.

4.2 PODER CALORÍFICO DOS COMPONENTES NÃO-CONVENCIONAIS

O poder calorífico dos componentes não-convencionais é um importante fator para determinar se os resultados obtidos pelos processos de combustão dos resíduos

sólidos e da biomassa estão coerentes. Para isso, foi feita uma comparação direta entre os valores obtidos no *software* e os valores calculados, a partir das Equações de 1 a 4. As Tabelas 21 e 22 mostram os valores dos poderes caloríficos superiores e inferiores, respectivamente, obtidos no cenário base e no cenário 6, para avaliar os resultados sem e com a presença de enxofre, respectivamente.

Tabela 21 – Dados comparativos de poder calorífico superior dos NC

Cenários	Componentes	Poder calorífico superior, em kJ/kg		Erro relativo (%)
		Aspen Plus ^{®1}	Correlação ²	
Cenário sem enxofre	Res. sólidos	25.027,87	25.470,76	1,74
	Biomassa	18.977,77	19.607,42	3,21
Cenário com enxofre	Res. sólidos	25.027,87	25.463,58	1,71
	Biomassa	18.945,90	19.596,89	3,32

Fonte: ¹O autor (2024); ²Channiwala e Parikh (2002).

Tabela 22 – Dados comparativos de poder calorífico inferior dos NC

Cenários	Componentes	Poder calorífico inferior, em kJ/kg		Erro relativo (%)
		Aspen Plus ^{®1}	Correlação ²	
Cenário sem enxofre	Res. sólidos	25.027,87	24.412,56	2,52
	Biomassa	18.977,77	18.383,16	3,23
Cenário com enxofre	Res. sólidos	25.027,87	25.463,58	1,71
	Biomassa	18.945,90	18.373,93	3,11

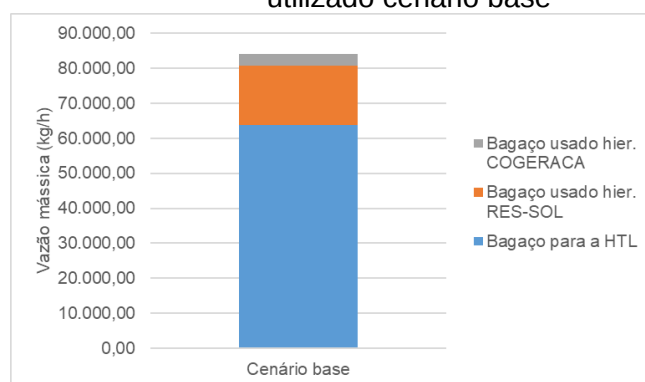
Fonte: ¹O autor (2024); ²Quaak, Knoef e Stassen (1999).

Como observado pela Tabela 21 e 22, No Aspen Plus[®], os valores de PCI e PCS foram idênticos. Isso ocorreu porque o *software* permite obter a entalpia de combustão de componentes não convencionais. A partir desse dado, foi possível comparar com os resultados obtidos pelas correlações. Os valores apresentaram erros relativos menores que 5%, demonstrando que os resultados de combustão foram satisfatórios. Também foi observado que o enxofre pouco afetou nos valores de PCS e no PCI, já que seu teor presente nas composições dos resíduos sólidos e da biomassa é relativamente pequeno, além de que, pela correlação, o seu fator de contribuição também é pequeno.

4.3 CENÁRIO BASE

No cenário base, conforme mostrado na Seção 3.4, é indicado que, para que o processo seja autossustentável, ou seja, operando sem a necessidade de energia fóssil ou biomassa externa, foi necessária a queima de biomassa para prover energia elétrica e térmica, reduzindo assim, a disponibilidade na operação de liquefação hidrotérmica. A Figura 13 mostra um gráfico de coluna empilhada, representando os valores empregados de bagaço seco, tanto no processo de HTL, quanto na queima para fornecimento de energia.

Figura 13 – Valores mássicos do bagaço seco utilizado cenário base

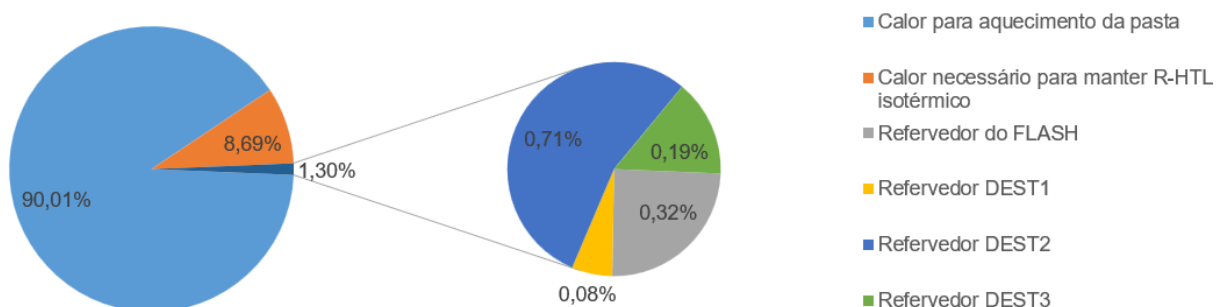


Fonte: O autor (2024).

Uma quantidade considerável de biomassa foi requerida na hierarquia *RES-SOL*, de aproximadamente 16 ton/h. Aproximadamente 20 ton/h de biomassa foi encaminhada à produção de energia térmica e elétrica para o processo, representando cerca de 23,82% de todo o bagaço disponível para operação. Apesar do uso de todo recurso disponível para a combustão (fase gasosa e resíduos sólidos), ainda foi necessário o uso de uma quantidade considerável de biomassa para a energia térmica, representando 82,82% do total utilizado no processo de combustão.

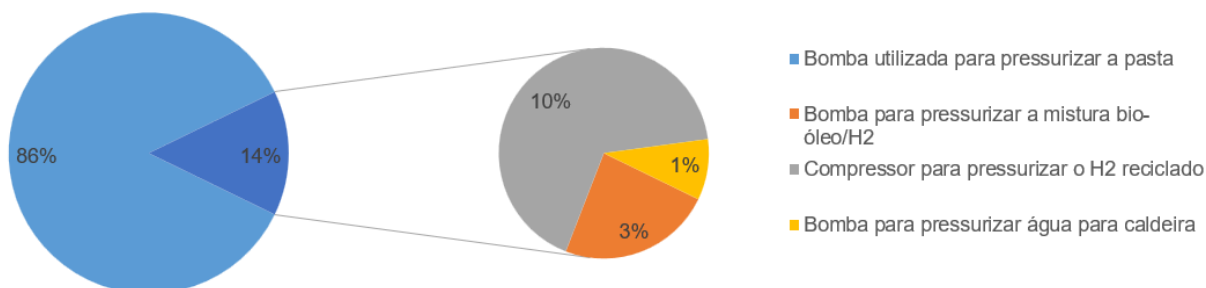
O consumo energético do processo foi avaliado para analisar os pontos de maior consumo de energia, tanto na forma de calor (Figura 14), quanto na forma de eletricidade (Figura 15).

Figura 14 – Energia térmica requerida para aquecimento no cenário base



Fonte: O autor (2024).

Figura 15 – Energia elétrica requerida no cenário base

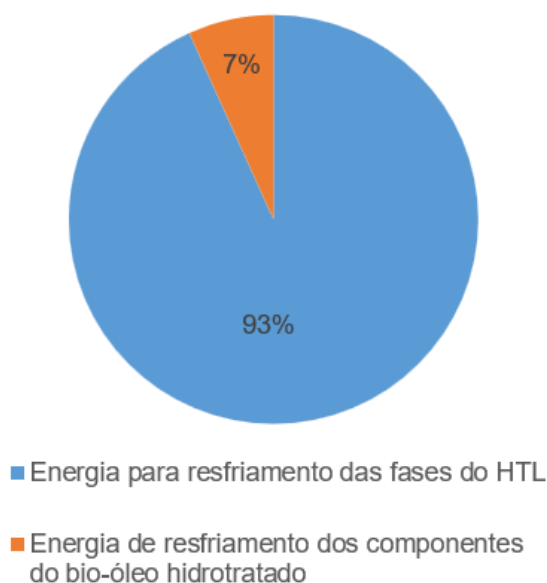


Fonte: O autor (2024).

Nas Figuras 14 e 15 foi possível observar a alta carga energética requerida para o processo de pressurizar e aquecer a pasta formada. O aquecimento da pasta requiriu aproximadamente 90% de todo o calor necessário para o processo. Já para a pressurização da pasta, foi requerido 85,39% de toda eletricidade necessária para operação. Analisando o trabalho de Tews *et al.* (2014) foi visto que aproximadamente 93% de toda energia térmica requerida estava direcionado na etapa da liquefação hidrotérmica e 83% da energia elétrica estava destinado para o bombeamento da pasta, mostrando que houve uma certa convergência com os resultados obtidos.

Durante o processo, foi necessário resfriar duas correntes, cujas energias térmicas requeridas foram representadas em um gráfico, conforme mostra a Figura 16.

Figura 16 – Energia térmica requerida para resfriamento no cenário base

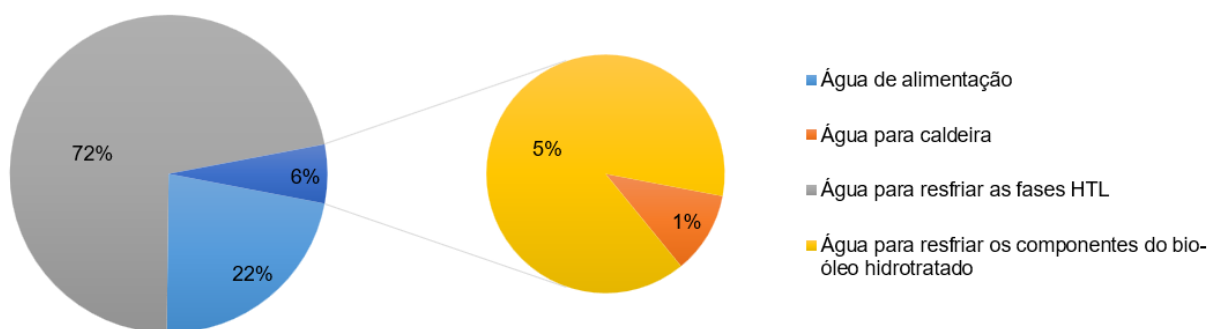


Fonte: O autor (2024).

Observou-se novamente que os processos de resfriamento diretamente associados à liquefação foram os que demandaram a maior quantidade de energia ao longo do processo. Isso se deve à elevada carga mássica nesses pontos.

Para o resfriamento das correntes, foi usada a água e, com um *Utility*, foi estimada a sua quantidade necessária. A Figura 17 mostra os valores mássicos de água necessária para o processo.

Figura 17 – Quantidade água necessária para o processo no cenário base



Fonte: O autor (2024).

A análise da Figura 17 indica uma demanda considerável de água nos processos de resfriamento, especialmente nas fases da HTL. Cerca de 2.310 ton/h de água seriam exigidos para todo o processo. Esses valores são próximos aos

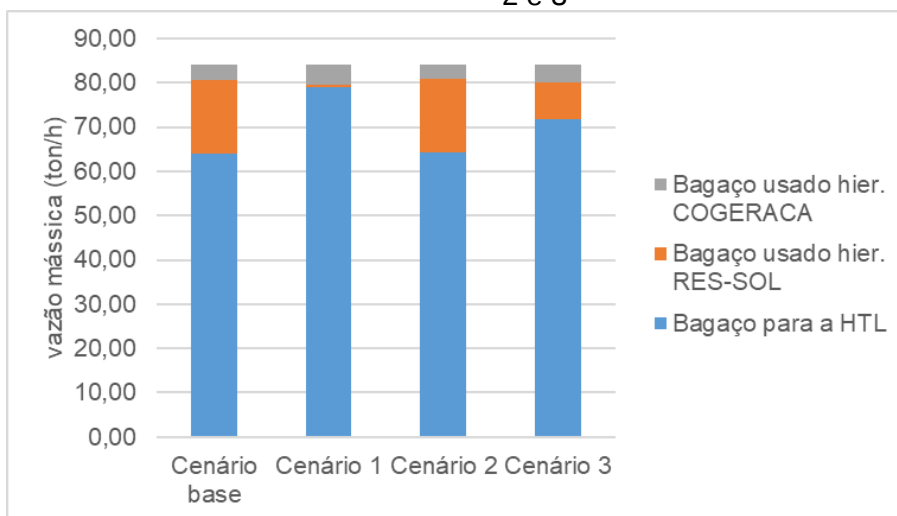
consumidos pela indústria de celulose, o qual consomem, aproximadamente 3.000 ton/h. No entanto, se comparado com uma usina de açúcar que consome cerca de 1 ton de água por tonelada de cana-de-açúcar, o qual representa um consumo de aproximadamente 500 ton/h (utilizando os dados da Tabela 5), é visto que houve um consumo significativo no processo, representando um aumento de mais de 450%, em relação à usina (Embrapa, 2015; Tratamento de água, 2017).

Na Figura 17, também é possível destacar que a proporção destinada exclusivamente ao resfriamento das correntes representou 71,83% do total, evidenciando um consumo excessivo de recursos hídricos no processo. A injeção de água no processo representou 22,20%.

4.4 CENÁRIOS 1, 2 E 3

Os cenários 1 (reciclo da água), 2 (mudanças nas configurações da caldeira) e 3 (regime contracorrente no trocador de calor) estavam relacionados às mudanças de condições configuracionais do processo, sem a necessidade de alterações significativas do fluxograma geral. Esses fatores estavam associados à água de injeção do processo, aos parâmetros operacionais da caldeira e ao regime de fluxo, sendo este último o regime contracorrente. A Figura 18 mostra os consumos de biomassa em cada processo.

Figura 18 – Valores mássicos do bagaço seco dos cenários base, 1, 2 e 3



Fonte: O autor (2024).

A partir da Figura 18, foi observado que o reciclo da água e a mudança para o regime contracorrente diminuíram de forma significativa a dependência de queima de bagaço para a geração de energia.

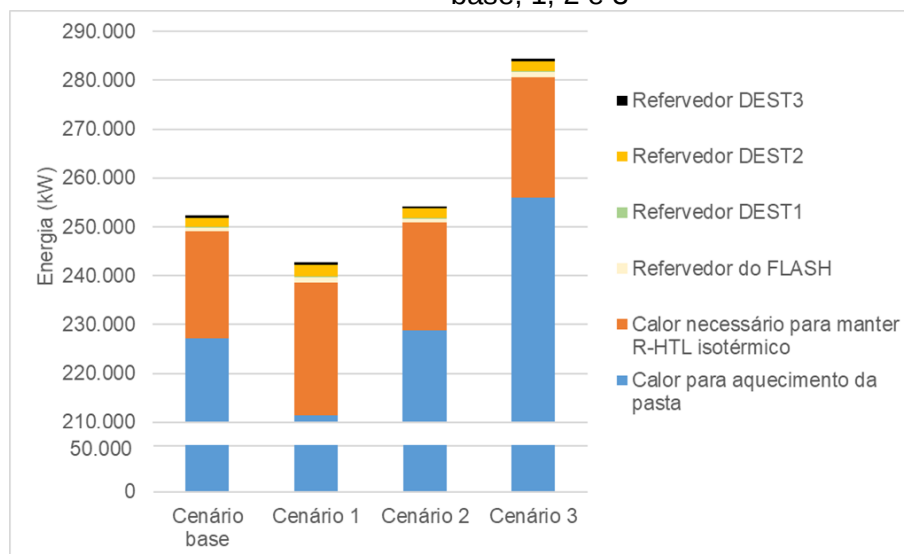
No entanto, no cenário que houve a mudança das condições operacionais da caldeira (cenário 2), a sua contribuição foi mínima, com apenas 0,19% de aumento em relação a quantidade enviada de bagaço para a HTL no cenário base. Mesmo com a mudança das condições da caldeira, houve a necessidade de uma queima maior de biomassa na combustão. Isso é explicado, diante da ideia de que, com o aumento da eficiência da caldeira, haverá maior disponibilidade de bagaço para a liquefação. Consequentemente, o aumento na eficiência acarretou uma maior geração de produtos, exigindo assim a demanda por bagaço destinado à produção de energia térmica. Por outro lado, houve uma diminuição na demanda por energia elétrica, resultando em uma menor necessidade de biomassa para a queima.

No cenário 1, o reciclo da água fez com que aproximadamente 93,77 % de toda a biomassa disponível fosse utilizada no processo de liquefação. Portanto, houve um aumento de 23,10% da quantidade de produtos obtidos na HTL, comparado com o cenário base.

Para o cenário 3, a mudança do regime resultou em um aumento de 12,10% na quantidade de produtos obtidos na liquefação hidrotérmica, utilizando cerca de 85,40% de toda a biomassa disponível.

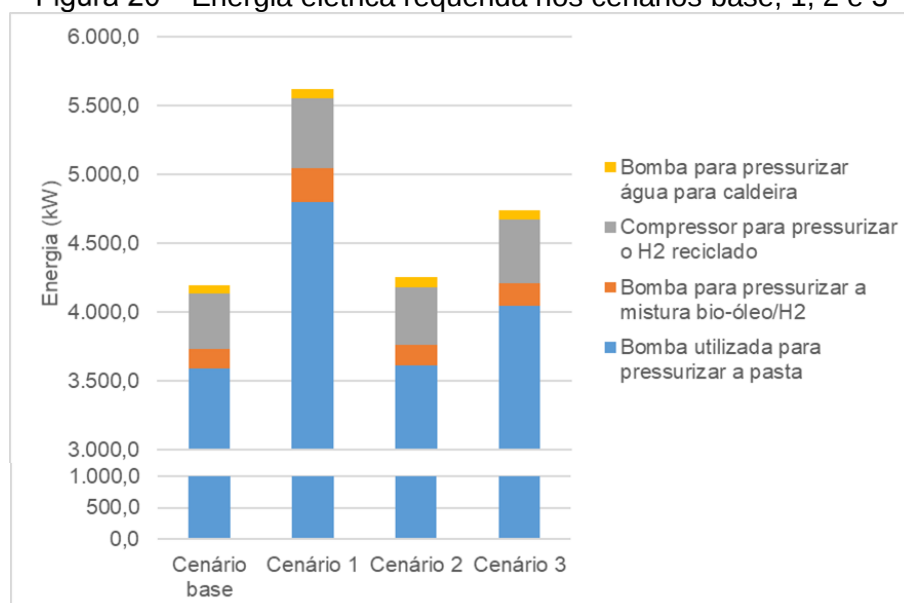
Para avaliar o comportamento das energias demandadas em todo o processo, foi produzido um gráfico com os dados nos três cenários citados, comparando-se com o cenário base (Figuras 19 e 20).

Figura 19 – Energia térmica requerida para aquecimento nos cenários base, 1, 2 e 3



Fonte: O autor (2024).

Figura 20 – Energia elétrica requerida nos cenários base, 1, 2 e 3



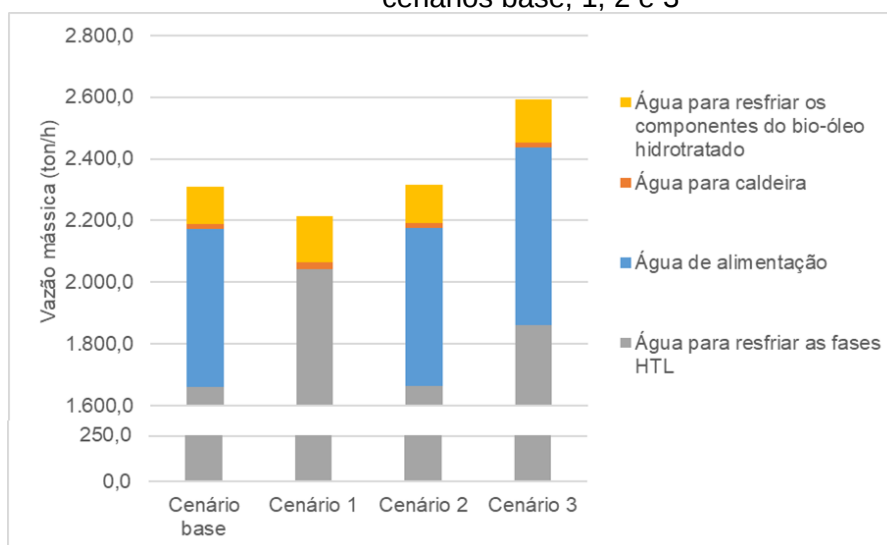
Fonte: O autor (2024).

Diante dos dados mostrados na Figura 19, foi possível observar o impacto que o reciclo da água proporcionou na redução da quantidade de calor necessário para o aquecimento da pasta de bagaço e água. Para saber, em percentagem, o quanto impactou o reciclo, foi feita uma simulação com as mesmas cargas de alimentação. Com isso, aproximadamente, 24,75% de energia requerida foi reduzida utilizando o reciclo, mostrando a importância de reutilizar a água no processo. Esse mesmo comportamento é visto no trabalho de Tews *et al.* (2014), o qual o reciclo da água possibilitou o aumento da energia térmica da pasta.

Em relação ao consumo de energia elétrica das bombas, conforme mostrado na Figura 20, o aumento foi proporcional à maior da disponibilidade da biomassa na liquefação, não tendo variações significativas, com as mudanças configuracionais no processo.

A vazão de água necessária no processo foi avaliada nos três cenários, conforme vista na Figura 21.

Figura 21 – Quantidade água necessária para o processo nos cenários base, 1, 2 e 3

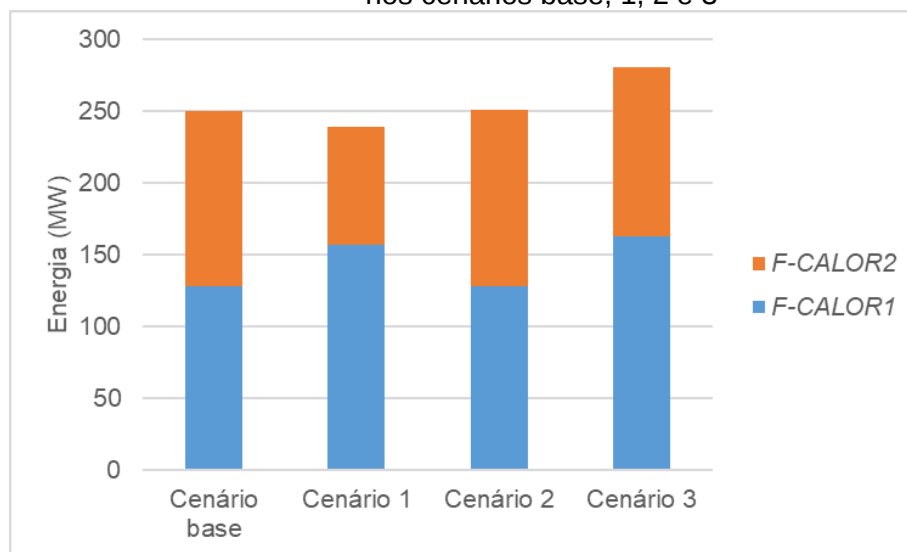


Fonte: O autor (2024).

O uso de água foi reduzido em 22,89% do total graças à implementação do sistema de reciclo., caso não houvesse a reutilização. No entanto é visto que, mesmo com o reciclo, o consumo ainda continua sendo excessivo.

A energias térmicas obtidas pelas correntes *F-CALOR1* e *F-CALOR2* foram apresentadas (Figura 22) para entender os impactos provocados com a mudança do regime do trocador para contracorrente, como apresentado na Seção 3.5.3.

Figura 22 – Calor gerado pelas correntes *F-CALOR1* e *F-CALOR2* nos cenários base, 1, 2 e 3



Fonte: O autor (2024).

Como explicado, a Figura 22 mostra a menor necessidade de energia no cenário que houve reciclo, pelo trocador *F-CALOR2*.

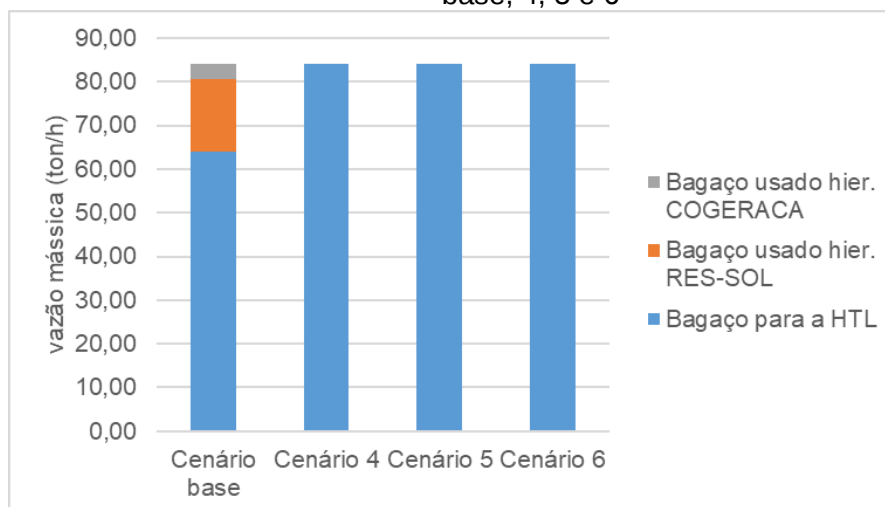
No cenário 3, houve maior quantidade de calor sendo gerado, e consequentemente, uma redução na demanda de calor requerida pela *F-CALOR2*. Foi feita uma simulação nas mesmas condições, adotando o regime concorrente, e houve um aumento de 13,98% na liberação de calor, mostrando um impacto considerável na troca energética.

Na corrente que houve a melhoria na caldeira, apesar do seu baixo desempenho no aumento do emprego de bagaço para a liquefação, também foi realizada uma simulação, em comparação com a caldeira de 65 bar, para o qual foi observado um incremento de 22,28% na produção de energia elétrica.

4.5 CENÁRIOS 4, 5 E 6

A Figura 23 mostra a quantidade de biomassa usada nos cenários 4 (Integração energética), 5 (Implementação dos cenários 1 a 4) e 6 (Inclusão do teor de enxofre).

Figura 23 – Valores mássicos do bagaço seco utilizado nos cenários base, 4, 5 e 6



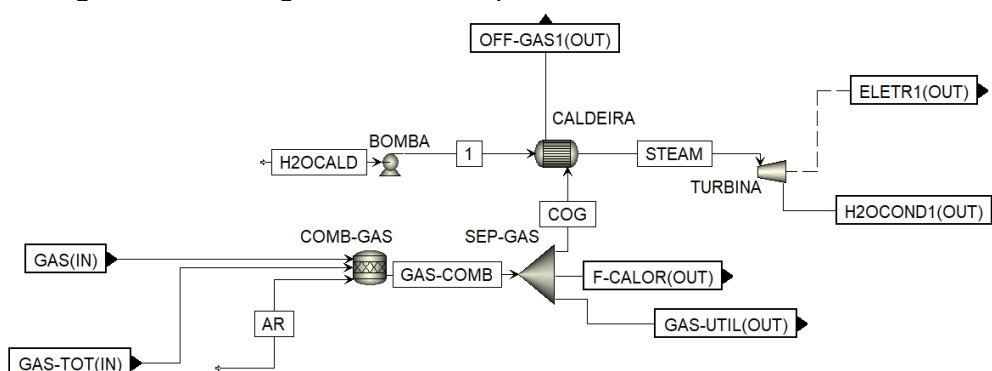
Fonte: O autor (2024).

A partir da utilização da integração energética, não foi necessário queimar biomassa para a geração de energias térmica e elétrica. Ou seja, toda a biomassa disponível foi aplicada na liquefação hidrotérmica. Com isso, houve um aumento de 31,27% de formação de produtos da liquefação, em comparação com o cenário base.

Esse fenômeno é basicamente explicado, a partir da energia necessária para o resfriamento das fases da HTL, conforme foi mostrado pela Figura 16. A energia requerida para o resfriamento tinha valor acima dos 60% da energia total requerida para o aquecimento da pasta, ou seja, a sua integração acarretaria em uma redução significativa de calor exigido para o processo.

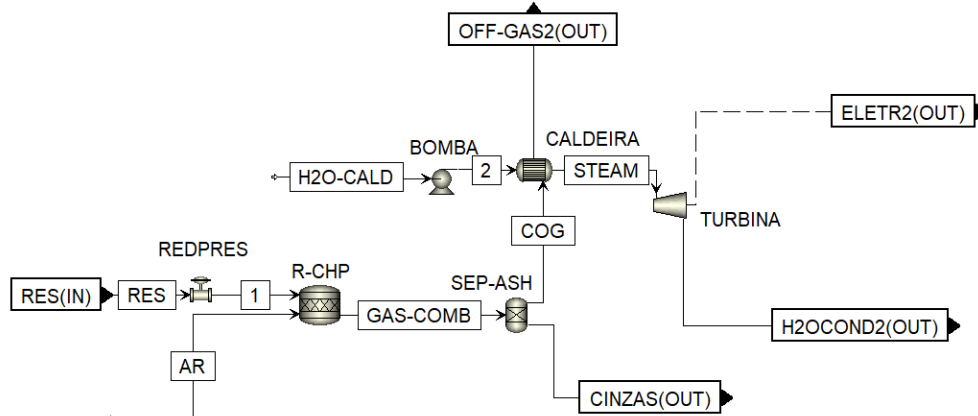
Como consequência, o fluxograma geral do processo foi alterado, com a fase gasosa e o resíduo sólidos sendo utilizados também para a cogeração, conforme apresentado nas Figuras 24 e 25.

Figura 24 – Fluxograma da hierarquia OFFGAS dos cenários 4, 5 e 6



Fonte: O autor (2024).

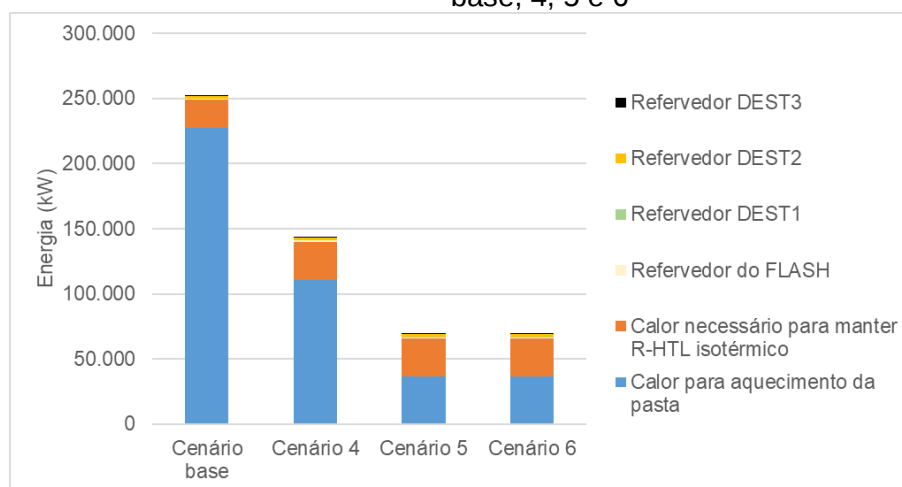
Figura 25 – Fluxograma da hierarquia *RES-SOL* dos cenários 4, 5 e 6



Fonte: O autor (2024).

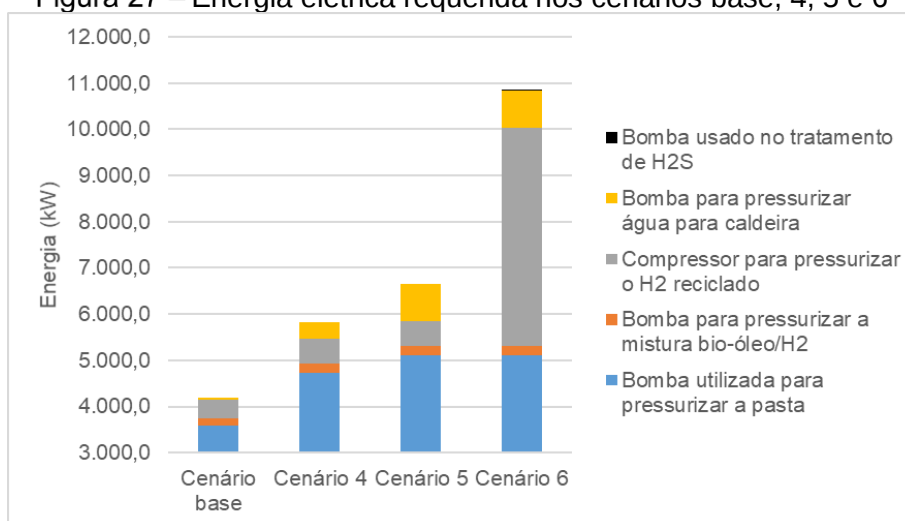
Na fase gasosa e nos resíduos sólidos, suas correntes foram aproveitadas para a geração de energia elétrica. No caso dos resíduos, toda a corrente foi direcionada para a cogeração. As Figuras 26 e 27 mostram as demandas energéticas do processo.

Figura 26 – Energia térmica requerida para aquecimento nos cenários base, 4, 5 e 6



Fonte: O autor (2024).

Figura 27 – Energia elétrica requerida nos cenários base, 4, 5 e 6



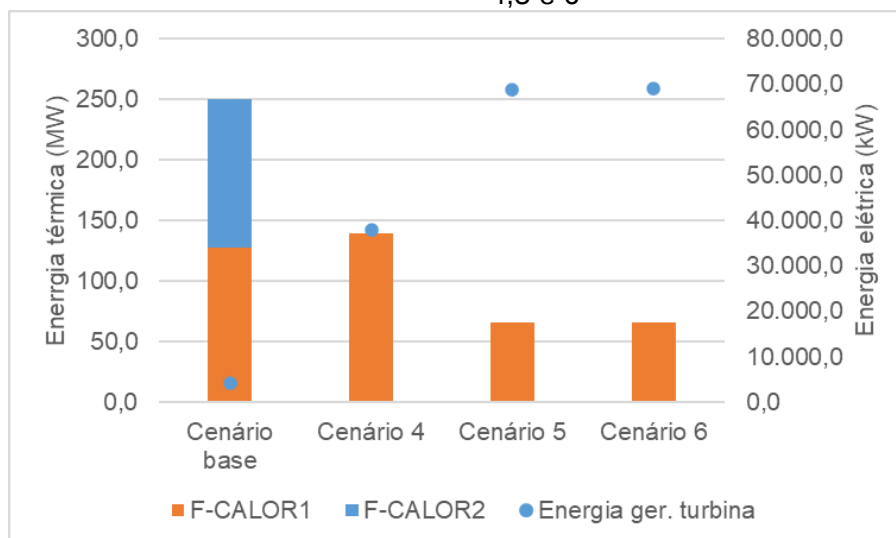
Fonte: O autor (2024).

Pela Figura 26, foi possível observar a redução considerável da energia necessária para o aquecimento da pasta, em relação ao cenário base. Caso não houvesse essa integração, seria exigido um aumento de energia na ordem de 63% do valor obtido com a integração. Com o reciclo (cenário 5 e cenário 6), houve uma redução ainda maior, de aproximadamente 87%. No cenário 6, houve uma leve diferença com o cenário 5, diante do fato da adição do enxofre na composição elementar da biomassa.

Um ponto a se observar no cenário 6, pela Figura 27, é a energia requerida para comprimir o H₂ reciclado. A justificativa de demandar tanta energia, vem do fato de que, quando o gás é liberado do tratamento do H₂S, sua pressão está em 1,04 bar ao invés dos 49,987 bar, antes de entrar no processo de tratamento. Outro ponto, observado no cenário 6, é a baixa quantidade de energia a ser fornecida para a bomba empregada no tratamento do H₂S, devido a pouca formação desse gás no processo de hidrotratamento.

Nos cenários 4, 5 e 6, foram analisadas as energias, elétrica e térmica, geradas pelas fases gasosas e os resíduos sólidos (Figura 28).

Figura 28 – Energias térmica e elétrica geradas nos cenários base, 4,5 e 6



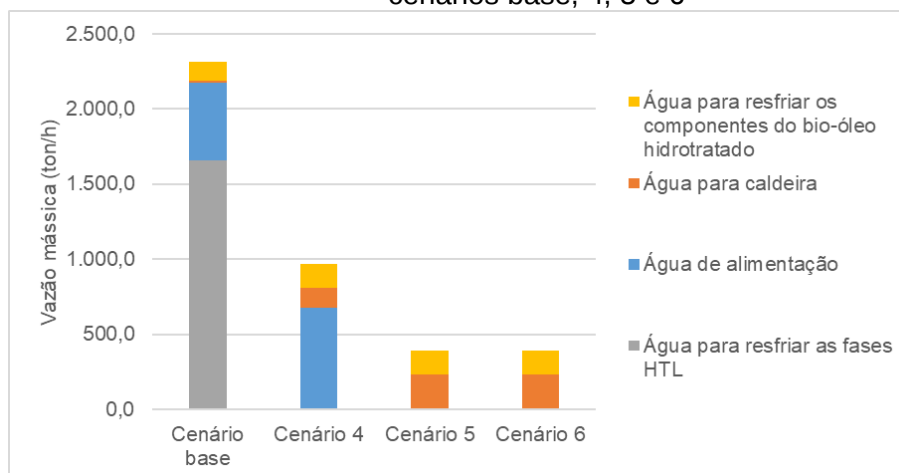
Fonte: O autor (2024).

A Figura 28 mostra, de fato, outra vantagem em se empregar a integração térmica no processo. No cenário 4, utilizando todos os recursos disponíveis para a cogeração, uma quantidade considerável de energia foi gerada e, comparando com o cenário base (que empregou o bagaço para a geração de eletricidade), houve um aumento expressivo de 776% de energia elétrica produzida. Já comparando com os cenários 5 e 6, esse aumento alcançou o patamar de quase 1500% de geração de energia elétrica. Na energia térmica, apenas foi necessário o uso da corrente de gás formado pelo processo para gerar energia suficiente para a liquefação hidrotérmica. Para os cenários 4, 5 e 6, foram gerados excedentes de eletricidade de 32.012 kW (84,59%, do total gerado), 62.105 kW (90,33%, do total gerado) e 58.151 kW (84,29%, do total gerado), respectivamente.

O estudo conduzido por Niaz (2019) revelou que a energia elétrica gerada por uma turbina a vapor foi de 21,5 MW, com o vapor entrando na turbina a uma pressão de 125 bar e a turbina operando com uma pressão de saída de 1 bar. Ao comparar esses resultados com aqueles obtidos na simulação, observou-se um aumento significativo na quantidade de energia elétrica gerada, que foi 320% superior àquela reportada por Niaz. Esse aumento se deve ao uso de uma turbina de condensação operando com vapor a uma pressão de 520 bar.

Para avaliar as vazões necessárias de água foi produzido um gráfico com as demandas mássicas requeridas na simulação, como pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 – Quantidade água necessária para o processo nos cenários base, 4, 5 e 6



Fonte: O autor (2024).

Para o cenário 4, a quantidade de massa requerida de água para todo o processo foi próxima de 1000 t/h, no entanto, comparado ao cenário base, houve uma redução considerável no uso (58,08%). Este valor ainda poderia ser reduzido a resultados próximos de 860 t/h, se não houvesse a combustão dos resíduos sólidos, já que não foi preciso o emprego desta fase para o processo. Com isso, seria alcançado uma geração de eletricidade de aproximadamente 8300 kW na fase gasosa, energia suficiente para suprir todo o processo.

Com o reciclo, a quantidade de água demandada foi de aproximadamente 391 ton/h. Ou seja, aplicando todas as melhorias no processo, houve uma redução da água consumida, em relação a todos os cenários abordados anteriormente. Comparando com o cenário base, houve uma redução de 83,08% do consumo.

Com isso, é possível perceber que com a integração energética, o consumo de água empregada no processo ficou próximo ao consumido em usinas de açúcar. Nos cenários 5 e 6, o consumo foi de aproximadamente 22,58% abaixo do consumido na usina (Tratamento de água, 2017).

4.5.1 Tratamento do H₂S

A Tabela 23 mostra as quantidades empregadas de reagentes e os resultados deste tratamento.

Tabela 23 – Resultados obtidos no tratamento de H₂S

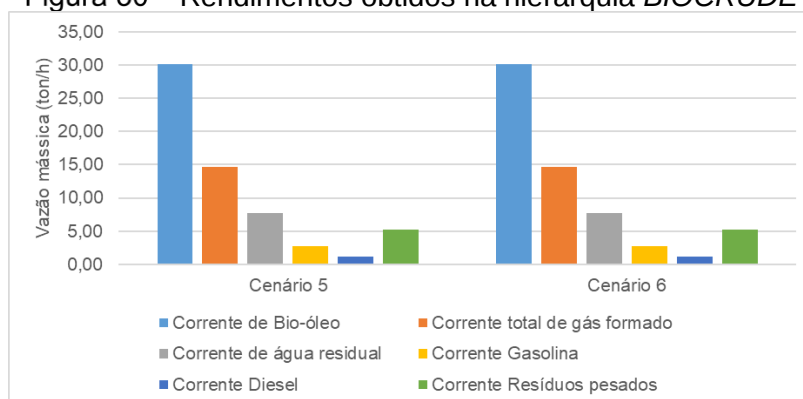
Parâmetro	Valor
Corrente de NaOH 18,4%	575,74 kg/h
Corrente de H ₂ S	70,91 kg/h
Ar injetado no reator biológico	157,92 kg/h
Enxofre elementar formado	64,38 kg/h
Sulfato de sódio formado	8,79 kg/h

Fonte: O autor (2024).

Como é visto na Tabela 23, o processo trata uma pequena quantidade de sulfeto de hidrogênio e, por esse motivo, a energia da bomba para comprimir a corrente foi de 47 W.

4.6 RESULTADOS DO HIDROTRATAMENTO E REFINO DO BIO-ÓLEO

O hidrotratamento do bio-óleo resultou na redução dos componentes oxigenados e o aumento da relação H/C. Nesta seção, serão abordados apenas os cenários 5 e 6. Em todos os cenários, o aumento da biomassa aplicada na liquefação, em relação ao cenário base, implicou no aumento proporcional dos rendimentos das correntes do hidrotratamento e refino do bio-óleo. Por exemplo, no cenário 4, o aumento da vazão de biomassa, em relação ao cenário base, foi de 31,27%. Isso implicou no aumento no rendimento de 31,27% para todas as correntes do hidrotratamento e refino do bio-óleo, por estar operando nas mesmas condições operacionais. No caso do cenário 6, com a adição da avaliação do teor de enxofre, houve apenas mudanças nos rendimentos para cada componente do bio-óleo. Os rendimentos do hidrotratamento e do refino podem ser observados na Figura 30.

Figura 30 – Rendimentos obtidos na hierarquia *BIOCRUDE*

Fonte: O autor (2024).

Analizando os dois cenários, é possível notar a similaridade nos resultados. O primeiro ponto que se pode observar é a alta quantidade de gás formado nos processos de tratamento do bio-óleo. No cenário 5 foram produzidos 14.653,15 kg/h de gás, enquanto no cenário 6, 14.716,43 kg/h.

Em ambos os cenários, o hidrotratamento do bio-óleo gerou aproximadamente 13% de gás, 63% de bio-óleo hidrotratado e 24% de água residual. Em trabalhos de Tews *et al.* (2014), Ranganathan (2023) e Jones *et al.* (2014), os valores obtidos da fase gasosa no *upgrade* do bio-óleo foi de 9 a 15%, demonstrando que houve uma convergência nos resultados. No entanto, o teor de bio-óleo obtido foi baixo, em relação aos trabalhos citados, que obtiveram o mínimo de 70% de rendimento. Um dos motivos que pode ter ocasionado essa quantidade é devido às próprias reações no hidrotratamento. As reações dos componentes são complexas, podendo haver reações simultâneas, como a descarboxilação (formando CO₂) e a descarbonilação (formando CO), ao invés da formação de água. Ou seja, outros componentes seriam formados, podendo contribuir ou não com o aumento do rendimento do bio-óleo.

Outro motivo é que, para a realização do hidrotratamento, foram utilizados os componentes obtidos pelo projeto. No entanto, esses componentes foram obtidos a partir de um cromatógrafo gasoso, os quais, representam uma parcela pequena de uma quantidade complexa de componentes existentes no bio-óleo.

Avaliando a corrente dos resíduos pesados, o seu valor correspondeu a aproximadamente 50% do total do fluxo destinado ao refino. Com isso, é possível perceber a necessidade de realizar um processo de hidrocrackeamento no trabalho, considerando que, ainda há componentes pesados que necessitam ser quebrados, aumentando assim, os rendimentos em gasolina, em diesel e também a formação de mais produtos leves.

Pelos dados obtidos, foram calculados os poderes caloríficos inferiores dos combustíveis e o poder calorífico superior dos bio-óleos, conforme apresentado na Tabela 24.

Tabela 24 – Poder calorífico inferior dos combustíveis obtidos

Parâmetro	Cenário 5	Cenário 6
PCS bio-óleo bruto	36,58 MJ/kg	36,55 MJ/kg
PCS bio-óleo hidrotratado	47,70 MJ/kg	47,71 MJ/kg
PCI Gasolina	45,11 MJ/kg	45,12 MJ/kg
PCI Diesel	44,33 MJ/kg	44,32 MJ/kg
PCI Resíduos pesados	44,13 MJ/kg	44,13 MJ/kg
Conteúdo energético		
Gasolina	30,64%	30,68%
Diesel	12,62%	12,41%
Resíduos pesados	56,75%	56,90%

Fonte: O autor (2024).

O hidrotratamento do bio-óleo possibilitou o aumento do poder calorífico, em relação ao bio-óleo bruto, em cerca de 31% em ambos os cenários, estando dentro da margem de erro do poder calorífico do petróleo (42,9 MJ/kg). Para avaliar os poderes caloríficos dos combustíveis obtidos pelo refino, uma comparação com valores de combustíveis fósseis foi feita. Todos os combustíveis ficaram próximos dos valores dos oriundos dos combustíveis fósseis (gasolina, 44,35 MJ/kg; diesel, 42,26 MJ/kg; e resíduos pesados, 40,96 MJ/kg), com erros relativos de 1,7%, 4,9% e 7,7%, respectivamente (Matos, 2023). Com isso, demonstrou-se que os combustíveis obtidos podem competir com os combustíveis fósseis.

4.7 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

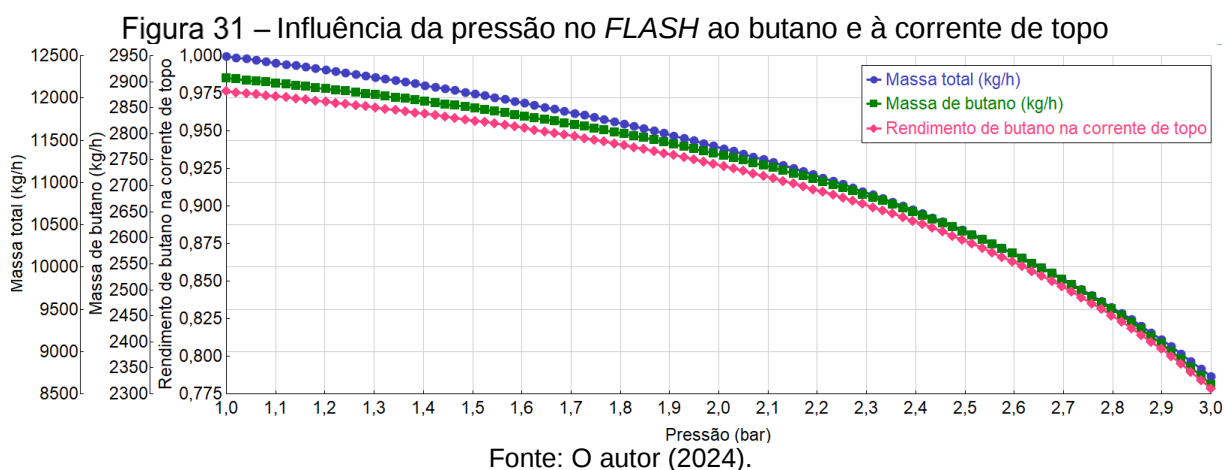
A análise de sensibilidade foi feita para possibilitar uma melhoria nos resultados obtidos dos combustíveis, em termos de rendimento. Com isso, foram feitas análises no vaso *FLASH* e nos destiladores presentes na hierarquia *BIOCRUDE* e *REFINO*, respectivamente. A pressão de 1 bar foi adotada nos destiladores, pois resultou em valores satisfatórios quanto aos rendimentos dos produtos para a análise.

Foi realizada a análise de sensibilidade apenas para o cenário 6, por ser o cenário com os melhores resultados e apresentar o teor de enxofre, similar ao que é normalmente encontrado nas biomassas.

4.7.1 Análise do bloco *FLASH*

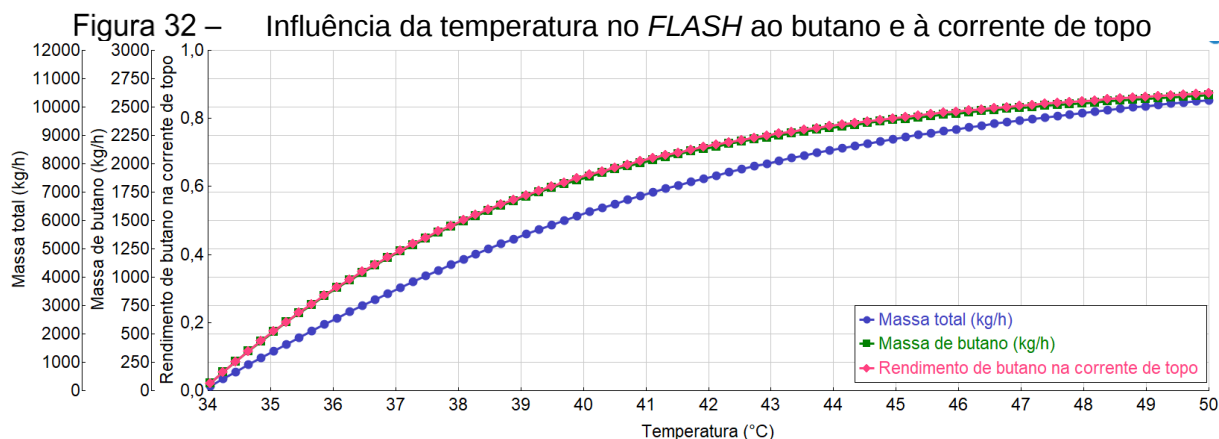
No bloco *FLASH* foram realizadas alterações na sua pressão e na temperatura para se obter a maior quantidade de butano na corrente do topo, evitando a redução do fluxo da corrente de fundo.

Pelo *Design Specs* empregado neste bloco, a pressão determinada foi de 2,918 bar. Optou-se, então, por variar a pressão dentro da faixa de 1 a 3 bar. A Figura 31 mostra o comportamento das vazões mássicas do butano e da corrente de topo, frente às alterações de pressão



Fazendo uma análise da Figura 31, é visto que a pressões acima de 1,7 bar, as curvas da corrente de butano e da corrente de fundo tendem a se aproximar. Com isso, é percebido que com o aumento da pressão, a taxa de decaimento da corrente de topo tende a ser menor que a taxa de decaimento da massa de butano. Então, foi escolhida a pressão de 1,667 bar, que é uma pressão onde as taxas de decaimento se mantêm com uma distância similar uma da outra e garante que a maior parte de butano seja mais concentrada na corrente de topo.

A temperatura foi ajustada entre 34 e 50 °C, pois em temperaturas mais altas, houve uma vazão alta de corrente de topo, que não era desejável. A Figura 32 mostra o comportamento ocorrido das vazões.



Fonte: O autor (2024).

No caso da temperatura, é visto o mesmo comportamento da pressão, só que no sentido de aumento das correntes, com a elevação da temperatura. Então, o mesmo critério foi adotado, nesse caso, escolhendo a temperatura de 43 °C para garantir que uma maior parte de butano esteja presente no topo.

Diante desses novos parâmetros, foi inserido no bloco *FLASH* e comparado com os resultados sem a análise de sensibilidade (Tabela 25).

Tabela 25 – Resultados obtidos no bloco *FLASH* antes e após análise de sensibilidade

	Pré análise	Pós análise
Parâmetros		
Temperatura	66,1 °C	43 °C
Pressão	2,918 bar	1,667 bar
Corrente total		
Topo	9.243,85 kg/h	8.210,74 kg/h
	10.443,76	11.476,87
Fundo	kg/h	kg/h
Corrente de butano		
Topo	2.430,28 kg/h	2.284,96 kg/h
Fundo	607,66 kg/h	752,98 kg/h
Rendimento no topo	80 %	75,21 %
Fração no topo	26,29 %	27,83 %

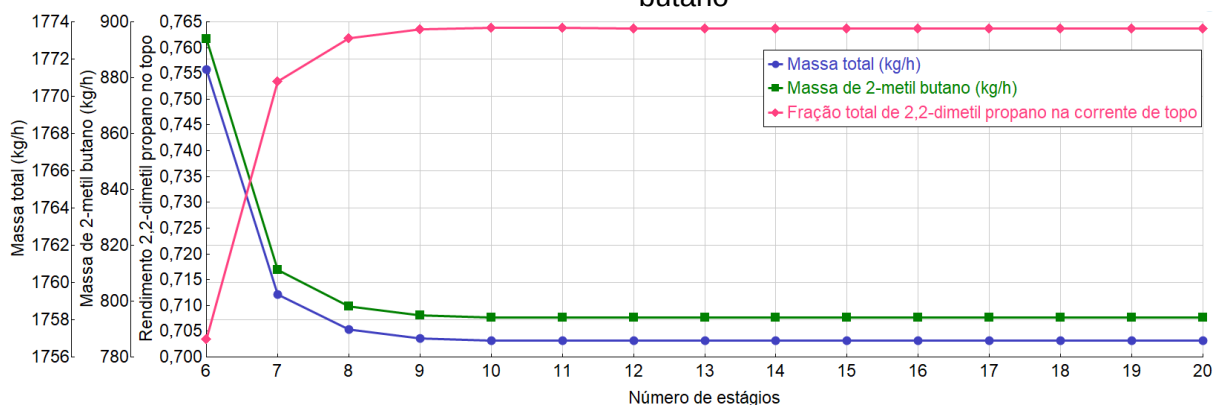
Fonte: O autor (2024).

A Tabela 25 mostra que, apesar da redução no rendimento de butano destinado à corrente de topo, comparado com os dados sem análise, é visto que ela representou um valor maior na fração da corrente de topo. Então, houve uma redução no rendimento do gás butano, porém consequentemente, um aumento no rendimento da corrente de fundo.

4.7.2 Análise do destilador *DEST1*

Nos destiladores foram modificados os três parâmetros separadamente, para verificar os comportamentos dos componentes envolvidos na destilação. A primeira variável manipulada foi o número de estágios que o destilador deveria possuir para uma melhoria da eficiência. Foi feita uma manipulação entre 6 e 20 estágios, sendo analisadas a corrente de topo, a massa de 2-metil butano e o rendimento do 2,2-dimetil propano na corrente do topo (Figura 33).

Figura 33 – Influência do número de estágios no *DEST1* ao 2,2-dimetil propano e ao 2-metil butano

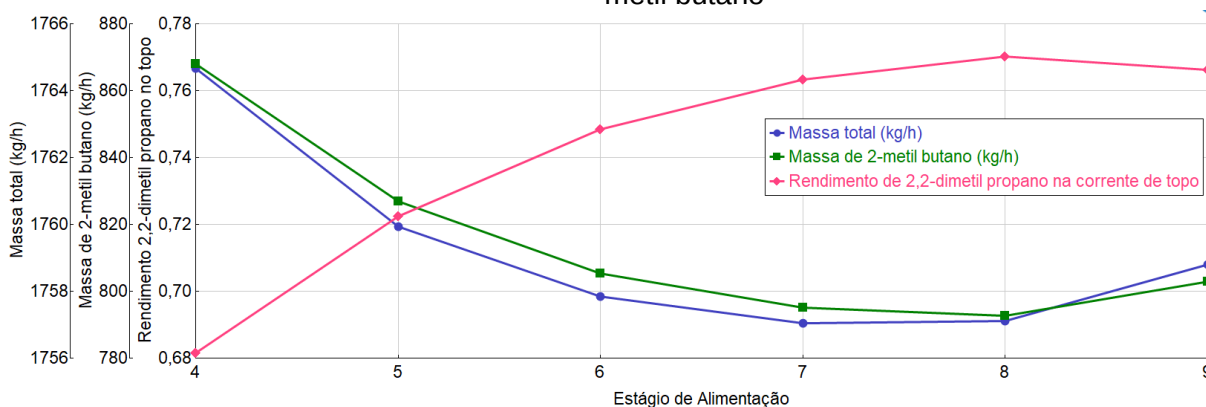


Fonte: O autor (2024).

No gráfico da Figura 33 foi possível observar que a partir do estágio 9, houve a maximização do rendimento do 2,2-dimetil propano, em contraste a corrente de 2-metil butano que foi minimizada. Portanto, foi escolhido que o destilador teria 9 estágios para a coluna de destilação.

A segunda variável modificada foi o estágio de alimentação, local onde seria inserido a corrente no destilador. Foi feita uma investigação entre 4 e 9 estágios, e avaliados os comportamentos das mesmas correntes mencionadas na Figura 33, conforme apresentado na Figura 34.

Figura 34 – Influência do estágio de alimentação no *DEST1* ao 2,2-dimetil propano e ao 2-metil butano

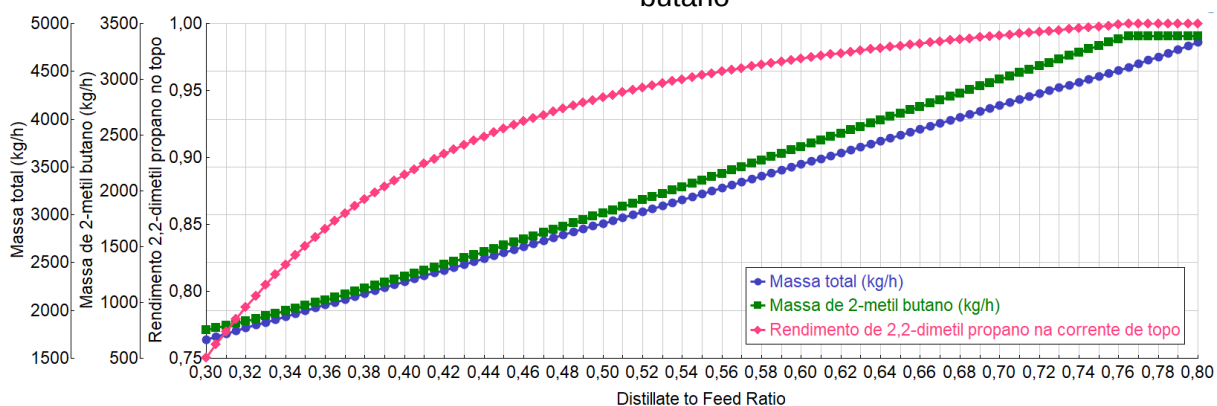


Fonte: O autor (2024).

A Figura 34 mostra que o melhor estágio de alimentação é o 8 para o rendimento de 2,2-dimetil propano.

A terceira variável explorada foi o *distillate to feed ratio*, ajustado entre 0,3 e 0,8; considerando o seu impacto nas correntes mencionadas anteriormente, conforme apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Influência do *distillate to feed ratio* no *DEST1* ao 2,2-dimetil propano e ao 2-metil butano



Fonte: O autor (2024).

Observando a Figura 35, por volta de 0,375, a inclinação da fração de 2,2-dimetil propano diminui, enquanto que as outras correntes permanecem praticamente na mesma crescente. Então, para esta variável foi escolhido um valor acima de 0,350 e abaixo de 0,375. Dessa forma, foi escolhido o valor de 0,36 para o parâmetro, garantindo que aproximadamente 85% do 2,2-dimetil propano alcançasse a corrente de topo.

Com isso, foram comparados os resultados obtidos antes e após a análise de sensibilidade, tanto dos resultados das correntes de topo e de fundo, quanto os parâmetros da coluna, conforme demonstrado na Tabela 26.

Tabela 26 – Resultados obtidos no *DEST1* antes e após análise de sensibilidade

	Pré análise	Pós análise
Parâmetros		
Número de estágios	12	9
Estágio de Alimentação	8	8
Distillate to feed ratio	0,29	0,35
Taxa de refluxo	3,8	3,8
Pressão	2,897 bar	1 bar
Corrente total		
Topo	1.389,12 kg/h	2.098,38 kg/h
Fundo	9.054,65 kg/h	9.378,49 kg/h
Corrente de 2,2-dimetil propano		
Topo	250,65 kg/h	356,95 kg/h
Fundo	84,53 kg/h	64,6 kg/h
Rendimento no topo	74,78 %	84,68 %
Fração no topo	18,04 %	17,01 %

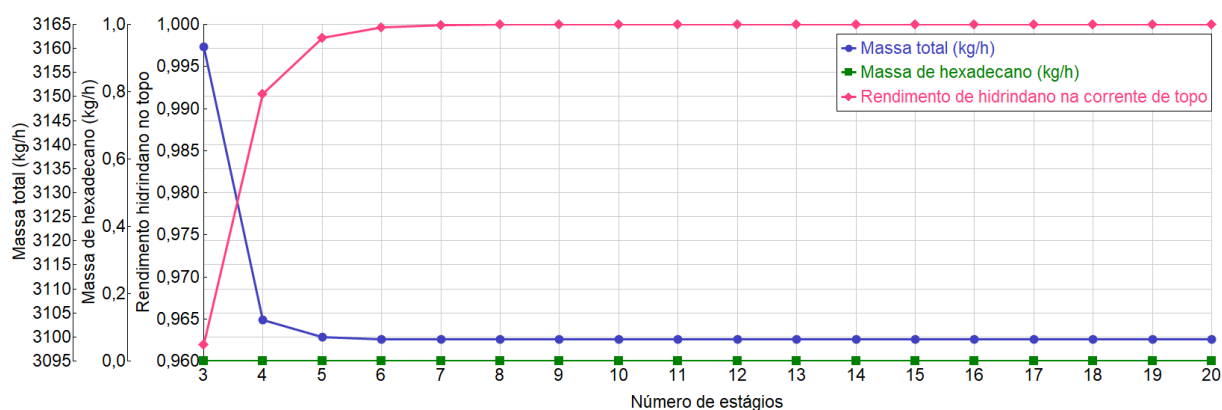
Fonte: O autor (2024).

Pelos valores obtidos, é visto que com a análise de sensibilidade, foi possível reduzir em três colunas o número de estágios necessários para o destilador. A fração de 2,2-dimetil propano na corrente do topo diminuiu, devido ao aumento da quantidade de componentes na corrente total. No rendimento, houve uma melhoria considerável na obtenção de 2,2-dimetil propano no topo.

4.7.3 Análise do destilador *DEST2*

No destilador *DEST2* as mesmas análises foram feitas. Para o número de estágios, a variável foi investigada entre 3 e 20 estágios. A Figura 36 mostra o comportamento da corrente de topo, a massa de hexadecano e o rendimento do hidrindano, frente às mudanças dos estágios.

Figura 36 – Influência do número de estágios no *DEST2* ao hidrindano e ao hexadecano



Fonte: O autor (2024).

A partir da Figura 36 foi possível identificar que no sexto estágio já foi possível obter aproximadamente 100% do hidrindano, sendo este valor utilizado para a simulação.

A segunda variável, estágio de alimentação, foi variada de 1 a 6, observando o comportamento das correntes empregadas na primeira variável, como visto na Figura 37.

Figura 37 – Influência do estágio de alimentação no *DEST2* ao hidrindano e ao hexadecano

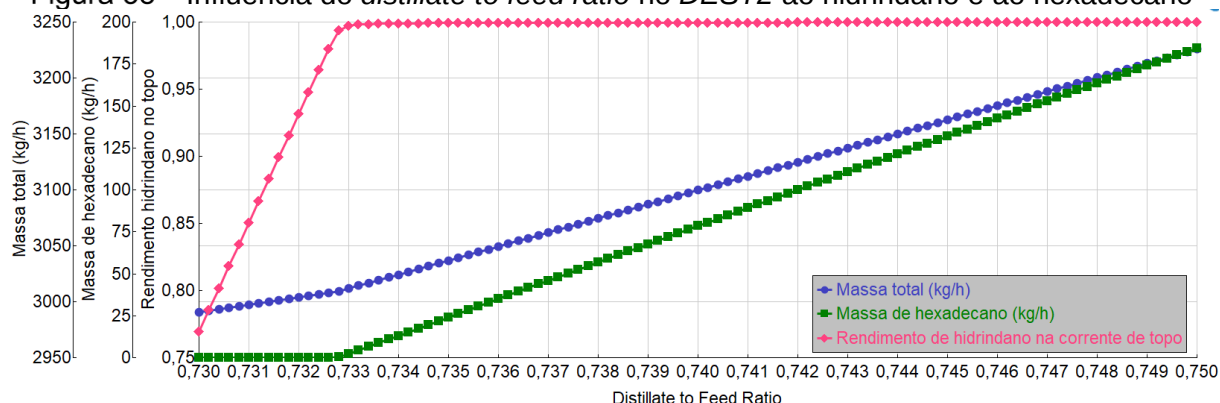


Fonte: O autor (2024).

Pela Figura 37, foi observado que o segundo estágio é o melhor prato de alimentação para este destilador.

Já a terceira variável, o *distillate to feed ratio*, foi alterado entre 0,730 e 0,750 (valores selecionados com base em sua influência no comportamento das correntes mencionadas anteriormente), para avaliar novamente os comportamentos das correntes de topo, hexadecano e hidrindano (Figura 38).

Figura 38 – Influência do *distillate to feed ratio* no *DEST2* ao hidrindano e ao hexadecano



Fonte: O autor (2024).

O rendimento do hidrindano, pela Figura 38, se torna próximo de 100% em 0,733. No entanto neste valor, a corrente do hexadecano aumenta, prejudicando a corrente de topo. Neste caso, foi escolhido um valor de 0,7327 para que haja um rendimento próximo de 100%, sem a contribuição do hexadecano na corrente de topo.

Por fim, os dados obtidos foram comparados com os dados originais, para verificar os impactos das mudanças dos parâmetros, conforme visto na Tabela 27.

Tabela 27 – Resultados obtidos no *DEST2* antes e após análise de sensibilidade

	Pré análise	Pós análise
Parâmetros		
Número de estágios	7	6
Estágio de Alimentação	3	2
Distillate to feed ratio	0,7089	0,7327
Taxa de refluxo	1,8	1,8
Pressão	1,358 bar	1 bar
Corrente total		
Topo	2.736,5 kg/h	3.162,97 kg/h
Fundo	6.318,15 kg/h	6.215,52 kg/h
Corrente de hidrindano		
Topo	72,69 kg/h	84,81 kg/h
Fundo	10,83 kg/h	0,03 kg/h
Rendimento no topo	87,03 %	99,97 %
Fração no topo	2,66 %	2,68 %

Fonte: O autor (2024).

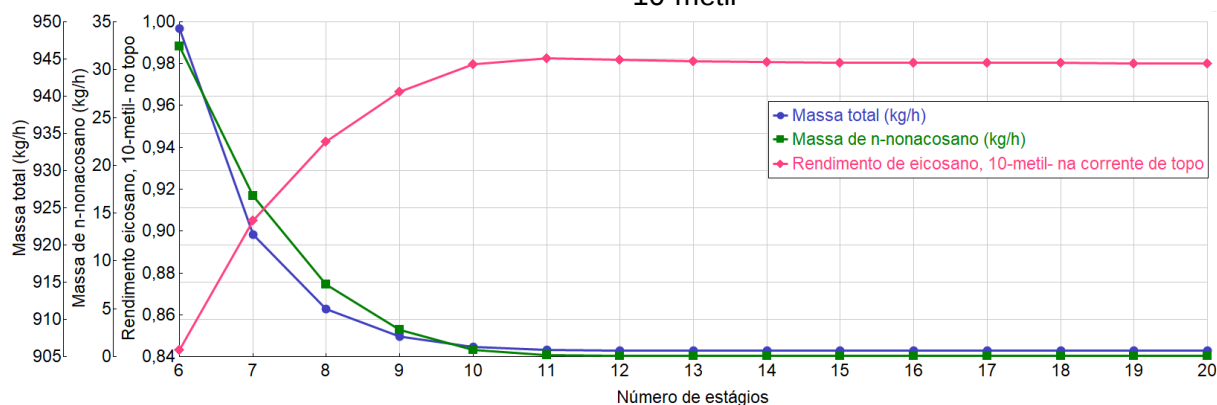
Verificando a Tabela 27, foi observada novamente a melhoria do processo, reduzindo o número de estágios e aumentando o seu rendimento na corrente do topo,

em relação a corrente antes da análise de sensibilidade. Com isso, foi possível obter um aumento de 15,5% em massa de gasolina (corrente de topo).

4.7.4 Análise do destilador *DEST3*

No destilador *DEST3* foram seguidos os mesmos procedimentos já descritos nas análises anteriores. No número de estágios, foi feita modificações entre 6 e 20 estágios e visto o comportamento da corrente de topo, do n-nonacosano e do rendimento do eicosano, 10-metil- (Figura 39).

Figura 39 – Influência do número de estágios no *DEST3* ao n-nonacosano e ao eicosano, 10-metil-

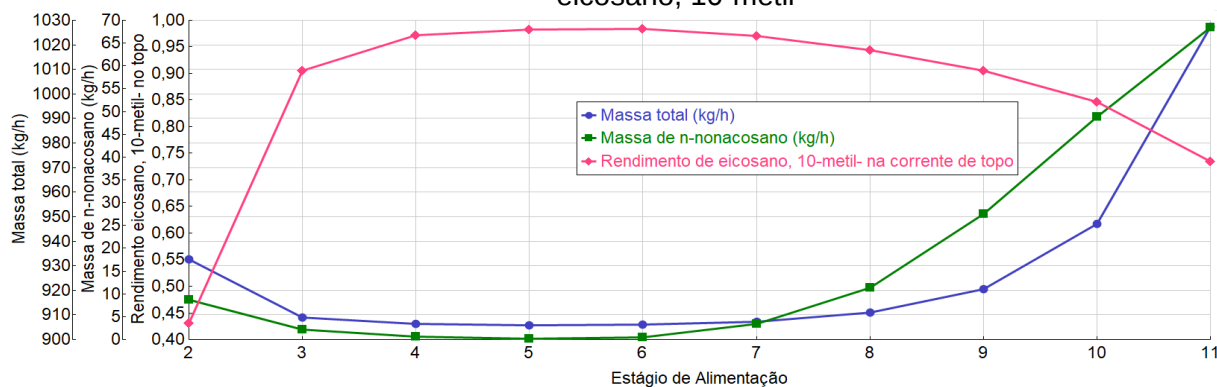


Fonte: O autor (2024).

A Figura 39 indica que o décimo primeiro estágio é o mais eficiente para o destilador, permitindo uma melhor separação entre o eicosano, 10-metil-, e o n-nonacosano.

Em seguida, foi avaliada o comportamento das correntes, variando o estágio de alimentação de 2 a 11, conforme verificado na Figura 40.

Figura 40 – Influência do estágio de alimentação no *DEST3* ao n-nonacosano e ao eicosano, 10-metil-

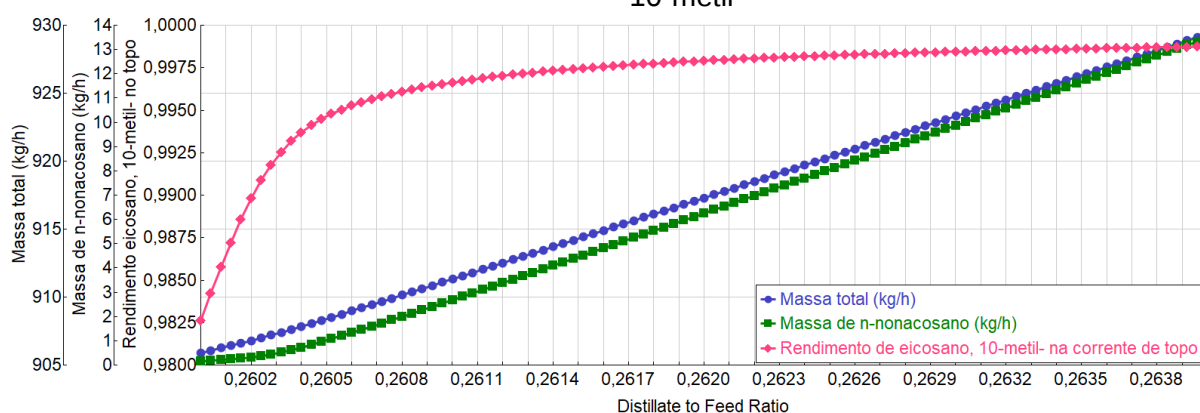


Fonte: O autor (2024).

Foi observado que o quinto ou o sexto estágio pode ser selecionado para alimentação no destilador, por ter maximizado o rendimento do eicosano. Para a simulação, foi escolhido o quinto estágio para alimentação.

Por fim, foi avaliado o comportamento das correntes, realizando a variação do *distillate to feed ratio* de 0,260 a 0,264, devido a sua influência com as correntes utilizadas, conforme a Figura 41.

Figura 41 – Influência do *distillate to feed ratio* no DEST3 ao n-nonacosano e ao eicosano, 10-metil-



Fonte: O autor (2024).

Fazendo uma análise do gráfico da Figura 41, percebe-se que os melhores pontos estão entre 0,2604 e 0,2608. Após este valor, a taxa de crescimento diminui de forma significativa. Foi escolhido um rendimento de 99% de eicosano, então, optou-se em escolher o valor de 0,2602 para o *distillate to feed ratio*, para diminuir, o máximo possível que outros componentes migrem para essa corrente de topo.

Com os dados obtidos, novamente, foram comparados com os dados do cenário 6 antes da análise, para avaliar os impactos provocados com as mudanças dos parâmetros do destilador (Tabela 28).

Tabela 28 – Resultados obtidos no DEST3 antes e após análise de sensibilidade

Parâmetros	Continua	
	Pré análise	Pós análise
Número de estágios	13	11
Estágio de Alimentação	7	5
Distillate to feed ratio	0,3	0,2602
Taxa de refluxo	1,2	1,2
Pressão	1,082 bar	1 bar

Fonte: Autor (2024).

Tabela 28 – Resultados obtidos no *DEST3* antes e após análise de sensibilidade

		Conclusão	
		Pré análise	Pós análise
Corrente total			
	Topo	1.127,32 kg/h	925,32 kg/h
	Fundo	5.190,83 kg/h	5.290,2 kg/h
Corrente de eicosano			
	Topo	81,25 kg/h	80,4 kg/h
	Fundo	0,03 kg/h	0,83 kg/h
	Rendimento no topo	99,96 %	98,98 %
	Fração no topo	7,21 %	8,69 %
Corrente de n-nonacosano			
	Topo	67,41 kg/h	0,32 kg/h
	Fundo	146,15 kg/h	213,23 kg/h
	Rendimento no fundo	68,44 %	99,85 %
	Fração no fundo	2,82 %	4,03 %

Fonte: O autor (2024).

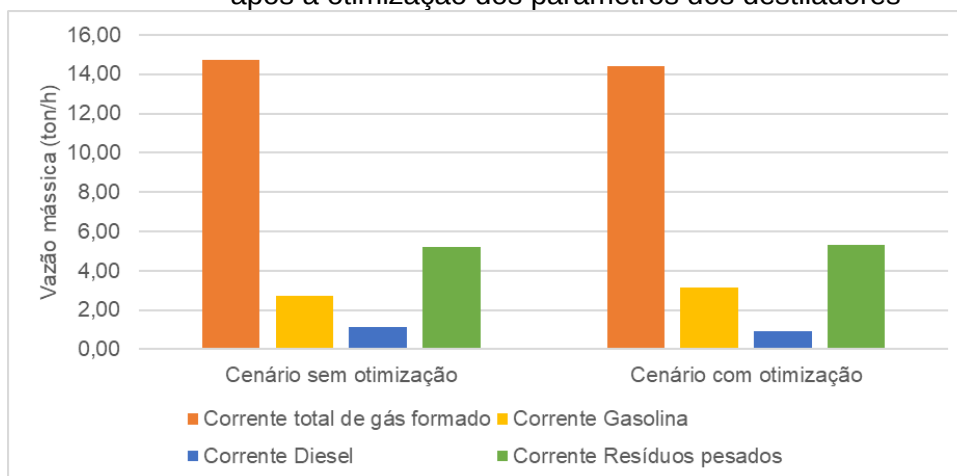
De acordo com a Tabela 28, houve uma diminuição no rendimento do óleo diesel (corrente de topo), em detrimento dos resíduos pesados (corrente de fundo). Também, o rendimento de eicosano foi menor com a melhoria de sensibilidade, mas, devido a escolha do *distillate to feed ratio* em 0,2602, foi possível aumentar a fração de eicosano na corrente de topo.

No entanto, observando a corrente no n-nonacosano, houve uma melhoria significativa, permanecendo na corrente do fundo, quase toda a sua vazão, mostrando que as mudanças foram válidas.

4.7.5 Hierarquia *OFFGAS* após a análise de sensibilidade

Como forma de comparação, foi produzido um gráfico com o cenário 6, antes e após a análise de sensibilidade dos produtos obtidos no hidrotratamento, conforme visto na Figura 42.

Figura 42 – Avaliação dos rendimentos na hierarquia BIOCRUDE antes e após a otimização dos parâmetros dos destiladores



Fonte: O autor (2024).

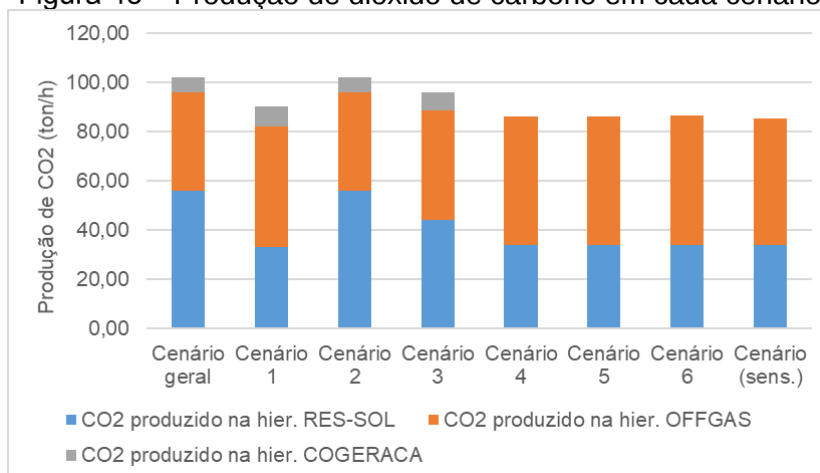
A Figura 42 evidencia pouca mudança quanto à corrente de gás e dos resíduos pesados, com uma diferença mais notável entre o rendimento de gasolina e do óleo diesel.

Com a redução da corrente de gás formado no processo de hidrotratamento, houve também a redução de produção de eletricidade, proporcionando a diminuição de 21,23% (53.751 kW produzidos).

4.8 PRODUÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Foram avaliadas em cada cenário, o impacto na eficiência de incorporação do carbono da fotossíntese na forma de biocombustível. A Figura 43 mostra os valores de CO₂ produzido em cada cenário, separados por processo.

Figura 43 – Produção de dióxido de carbono em cada cenário



Fonte: O autor (2024).

A Figura 43 mostra as emissões diretas de dióxido de carbono resultantes da queima da fase gasosa, dos resíduos sólidos e do bagaço (nos cenários em que houve a queima da biomassa). O cenário base foi aquele que apresentou maiores emissões de CO₂, pois foi necessária uma alta demanda de energia térmica para suprir o processo, exigindo a queima de biomassa.

Foi observado que o uso do bagaço para a queima resultou em uma maior produção de CO₂ no processo, com um aumento superior a 15% em comparação aos cenários que tiveram a integração energética. Isso implica que uma proporção maior do carbono fixado na fotossíntese foi perdida e menos foi incorporada nos produtos finais

O cenário em que teve a otimização dos parâmetros de destilação resultou em valores próximos aos outros cenários que utilizaram toda a biomassa para a liquefação hidrotérmica.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu simular uma biorrefinaria autossustentável empregando o bagaço de cana no processo de liquefação hidrotérmica.

A análise dos resultados dos cenários mostrou que o cenário com aprimoramento da caldeira foi empregado apenas 76,32% da biomassa para a liquefação, um aumento de 0,19%, em relação ao empregado no cenário base. No entanto, a mudança de parâmetros da caldeira permitiu um aumento da geração de energia elétrica de 22,28%, em relação a caldeira sem melhoria.

O cenário com regime contracorrente no trocador de calor houve um aumento de 12,10% na disponibilidade de biomassa em relação ao cenário base. Houve um aumento de energia térmica produzida de 13,98%, em relação ao regime concorrente.

O cenário que houve o reciclo da água houve um aumento de 23,10%, em relação ao cenário base, no emprego da biomassa. O reciclo possibilitou também uma redução da quantidade de água necessária para o processo de 22,89% do total, caso não houvesse reutilização. Também, possibilitou na redução de energia térmica requerida para o aquecimento da pasta em 24,75%.

Nos cenários com integração energética, o bagaço não foi queimado para produção de energia térmica e elétrica, resultando em um aumento de 31,27% na disponibilidade de biomassa para a liquefação, em comparação ao cenário base. A energia térmica foi reduzida na ordem de 63%, enquanto que o cenário com todas as melhorias reduziu em 87%. Em relação à geração de energia elétrica, foi possível gerar um excedente de energia, havendo um aumento de 776% e 1500%, respectivamente, em relação ao cenário base.

Nos cenários com a integração, o uso da água foi reduzido significativamente, em 59,94% no cenário 4 e 83,86% nos dois últimos cenários, em relação ao cenário base.

O poder calorífico do bio-óleo hidrotratado aumentou em 31%, em relação ao bio-óleo bruto. No entanto, o seu rendimento de bio-óleo foi de 63%.

O refino do bio-óleo nos cenários 5 e 6 mostrou que foi possível a produção de combustíveis com poderes caloríficos próximos aos obtidos dos combustíveis fósseis. Também foi visto que, um hidrocraqueamento seria necessário para quebrar as cadeias dos resíduos pesados, por representar aproximadamente 50% do fluxo total destinado ao refino.

Pela análise de sensibilidade, foi visto uma melhoria significativa no processo de refino, alcançando um aumento de 15,58% da quantidade de gasolina, apesar de que, houve uma diminuição do óleo diesel e, o aumento dos resíduos pesados.

Quanto a produção de dióxido de carbono, foi visto que os cenários que não exigiram a queima da biomassa para a produção de energia elétrica e térmica, promoveram uma redução de produção de CO₂ em mais de 15%, em relação ao cenário base.

Por fim, este trabalho propõe, para estudos futuros, a análise experimental dos dados elementares das fases da liquefação hidrotérmica, especialmente, dos resíduos sólidos, da fase aquosa e do bio-óleo. Também, a realização de análises para reciclar a fase aquosa para averiguar os comportamentos na obtenção do bio-óleo e na melhoria na eficiência energética, além de análises para o hidrotreatamento e hidrocrackeamento do bio-óleo.

REFERÊNCIAS

- ABDELNUR, P. V.; RODRIGUES, C. M. Análise Química da Biomassa. *In*: VAZ JÚNIOR, S (ed.). **Biomassa para Química Verde**, 1. ed. Brasília: Embrapa, 2013. cap. 3, p. 49-84.
- AIERZHATI, A.; WATSON, J.; SI, B.; STABLEIN, M.; WANG, T.; ZHANG, Y. Development of a mobile, pilot scale hydrothermal liquefaction reactor: Food waste conversion product analysis and techno-economic assessment. **Energy Convers Manag**: **X**, v. 10, Article ID 100076, 2021. DOI: 10.1016/j.ecmx.2021.100076.
- ALAMO, G. D.; BUGGE, M.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAHL, L. Techno-Economic Analysis of the Production of Liquid Biofuels from Sewage Sludge via Hydrothermal Liquefaction. **Energy Fuels**, 37, p. 1131-1150, 2023. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03647.
- ALBRECHT, K. O., OLARTE, M. V.; WANG, H. Upgrading Fast Pyrolysis Liquids. *In*: BROWN, R. C. (ed.). **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**, 2nd ed., Iowa: Wiley, 2019. cap. 7, p. 207-256.
- AL-MALAH, Kamal I. M. **Aspen Plus®: Chemical Engineering Applications**. 1st ed., New Jersey: Wiley-Blackwell, 2017. 623p.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis**. Brasil: ANP, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis>. Acesso em: 02 dez. 2023.
- APENBURG, C. R. A. **Simulação Estática e Dinâmica De Uma Coluna Recuperadora De Sulfolane**. 2001. 119 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.
- BALLOCH, 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. **J Environ Chem Eng**, v. 6, p. 6589-6601, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.017.
- BENNION, E. P.; GINOSAR, D. M.; MOSES, J.; AGBLEVOR, F.; QUINN, J. C. Lifecycle assessment of microalgae to biofuel: Comparison of thermochemical processing pathways. **Appl Energy**. v. 154, p. 1062-1071, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.12.009.
- BRAND, S.; HARDI, F.; KIM, J.; SUH, D. J. Effect of heating rate on biomass liquefaction: Differences between subcritical water and supercritical ethanol. **Energy (Oxf)**, v. 68, p. 420-427, 2014. DOI: 10.1016/j.energy.2014.02.086.
- BRESSANIN, J. M.; GUIMARÃES, H. R.; CHAGAS, M. F.; SAMPAIO, I. L. M.; KLEIN, B. C.; WATANABE, M. D. B.; BONOMI, A.; MORAIS, E. R.; CVALETT, O. Advanced technologies for electricity production in the sugarcane value chain are a strategic option in a carbon reward policy context. **Energy Policy**, v. 159, Article ID 112637, 2021. DOI: 10.1016/j.enpol.2021.112637.
- BROER, K. M.; PETERSON, C. Gasification. *In*: BROWN, R. C. (ed.). **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**, 2nd ed., Iowa: Wiley, 2019. cap. 4, p. 85-124.

CABRERA, E. E.; PATRA, J. K.; RODRIGUEZ-TORRES, M. P. Biotechnology and Its Connection to Renewable Energies: Biofuels Production. *In*: RODRIGUEZ-TORRES, M. P.; MARTINEZ-ALONSO, C. (ed.). **Biotechnology in the generation of biofuels**, 1st ed., Singapura: Springer, 2023. cap. 2, p. 13-26.

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. **Bioresour Technol**, v. 245, p. 1184–1193, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.196.

CECÍLIO, D. M.; GONÇALVES, J. R. M.; CORREIA, M. J. N.; MATEUS, M. M. Aspen Plus® Modeling and Simulation of an Industrial Biomass Direct Liquefaction Process. **Fuel (Lond)**, v. 4, p. 221-242, 2023. DOI: 10.3390/fuels4020014.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel (Lond)**, v. 81, p. 1051-1063, 2002. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00131-4.

CHENG, F.; JARVIS, J. M.; YU, J.; JENA, U.; NIRMALAKHANDAN, N.; SCHAUB, T. M.; BREWER, C. E. Bio-crude oil from hydrothermal liquefaction of wastewater microalgae in a pilot-scale continuous flow reactor. **Bioresour Technol**, v. 294, Article ID 122184, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122184.

CLIMATE SCIENCE 2030. **Alterações climáticas e biodiversidade**. [S.l.]: Climate Science 2030, 2023b. Disponível em: <https://climatescience2030.com/pt-pt/alteracoes-climaticas-e-biodiversidade/>. Acesso em: 01 dez. 2023.

CLIMATE SCIENCE 2030. **O que é o IPCC?**. [S.l.]: Climate Science 2030, 2023a. Disponível em: <https://climatescience2030.com/pt-pt/o-que-e-o-ipcc/>. Acesso em: 01 dez. 2023.

CLIMATE SCIENCE 2030. **O que é o orçamento de carbono?**. [S.l.]: Climate Science 2030, 2023c. Disponível em: <https://climatescience2030.com/pt-pt/o-que-e-o-orcamento-de-carbono/>. Acesso em: 05 fev. 2024.

CLIMATE WATCH. **Historical GHG Emissions**. [S.l.]: Climate Watch, [2020]. Disponível em: https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?end_year=2020&gases=all-ghg&start_year=1990. Acesso em: 03 dez. 2023.

DEUBER, R. S.; BRESSANIN, J. M.; FERNANDES, D. S.; GUIMARÃES, H. R.; CHAGAS, M. F.; BONOMI, A.; FREGOLENTE, L. V.; WATANABE, M. D. B. Production of Sustainable Aviation Fuels from Lignocellulosic Residues in Brazil through Hydrothermal Liquefaction: Techno-Economic and Environmental Assessments. **Energies (Basel)**, v. 16, Article ID 2723, 2023. DOI: 10.3390/en16062723.

DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; JESUS, C. D. F.; ROSSEL, C. E. V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. **Energy (Oxf)**, v. 43, p. 246-252, 2012. DOI: 10.1016/j.energy.2012.04.034.

DÍAZ-CRUZ, E. B.; PATRA, J. K.; MARTINEZ-ALONSO, C.; RODRIGUEZ-TORRES, M. P. Introduction. *In*: RODRIGUEZ-TORRES, M. P.; MARTINEZ-ALONSO, C. (ed.). **Biotechnology in the generation of biofuels**, 1st ed., Singapura: Springer, 2023. cap. 1, p. 1-12.

DUTTA, A.; RUDDY, D. A.; NASH, C. P.; HARRIS, K.; CHRISTENSEN, E. D.; DUPUIS, D. P.; TAN, E. C. D. A separations and purification process for improving yields and meeting fuel contaminant specifications for high-octane gasoline produced from dimethyl-ether over a Cu/BEA catalyst. **Biofuel Bioprod Biorefin**, v. 16, p. 1469-1477, 2022. DOI: 10.1002/bbb.2416.

EMBRAPA. **Estudo mostra como usinas de cana podem reduzir consumo de água**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2482285/estudo-mostra-como-usinas-de-cana-podem-reduzir-consumo-de-agua>. Acesso em: 31 jul. 2024.

ELIHIMAS, D. R. M. **Avaliação técnico-econômica e ambiental do uso de biogás produzido a partir de vinhaça em biorrefinarias de cana-de-açúcar**. 2021. 102p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

FABBRI, F.; BISCHOF, S.; MAYR, S.; GRITSCH, S.; BARTOLOME, M. J.; SCHWAIGER, N.; GUEBITZ, G. M.; WEISS, R. The Biomodified Lignin Platform: A Review. **Polymers (Basel)**, v. 15, Article ID 1694, 2023. DOI:10.3390/polym15071694.

FAN, Y.; HORNING, U.; DAHMEN, N. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge for biofuel application: A review on fundamentals, current challenges and strategies. **Biomass Bioenergy**, v. 165, Article ID 106570, 2022. DOI: 10.1016/j.biombioe.2022.106570.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Crops and livestock products**. [S.l.]: FAO, [2023?]. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 12 dez. 2023.

FRIDOLFSSON, S. **Continuous Hydrothermal Co-liquefaction of Biomass: An experimental study on the effects of fuel mixing on the composition and yield of biocrude and hydrochar**. 2022. 52 p. Tese de Mestrado - Umeå University, Umeå, 2022.

FUNKE, A.; DAHMEN, N. **Direct Thermochemical Liquefaction: Characteristics, processes and technologies**. [S.l.]: IEA Bioenergy, 2020. DOI: 10.5445/IR/1000120883. 13p.

GEMECHU, E. D.; OYEDUN, A. O.; NORGUEIRA JÚNIOR, E; KUMAR, A. Life Cycle Assessment of the Environmental Performance of Thermochemical Processing of Biomass. In: BROWN, R. C. (ed.). **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**, 2nd ed., Iowa: Wiley, 2019. cap. 11, p. 355-378.

GHALANDARI, V.; BANIVAHEB, S.; PETERSON, J.; SMITH, H.; REZA, M. T. Solvothermal liquefaction of waste polyurethane using supercritical toluene in presence of noble metal catalysts. **AIChE J**, v. 68, e17863, 2022. DOI: 10.1002/aic.17863.

GHOLAMI, R.; RAZA, A.; ANDERSEN, P.; ESCALONA, A.; CARDOZO, N.; MARÍN, D.; SARMADIVALEH, M. Long-term integrity of shaly seals in CO₂ geo-sequestration sites: An experimental study. **Int. J. Greenh. Gas Control**, v 109, Article ID 103370, 2021. DOI: 10.1016/j.ijggc.2021.103370.

GOLLA KOTA, A. R. K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renew Sustain Energy Rev**, v. 81, p. 1378–1392, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.178.

GREENME. **Voltamos ao clima do Plioceno:** CO2 alto como há 3 milhões de anos. Um estudo chocante. [S.l.]: greenMe, 2023. Disponível em: <https://www.greenme.com.br/informarse/ambiente/70298-voltamos-ao-clima-do-plioceno-co2-alto-como-ha-3-milhoes-de-anos-um-estudo-chocante/>. Acesso em: 01 dez. 2023.

GÜLEÇ, F.; WILLIAMS, O.; KOSTAS, E. T.; SAMSON, A.; LESTER, E. A comprehensive comparative study on the energy application of chars produced from different biomass feedstocks via hydrothermal conversion, pyrolysis, and torrefaction. **Energy Convers Manag**, v. 270, Article ID 116260, 2022. DOI: 10.1016/j.enconman.2022.116260.

HEO, J.; LEE, B.; KIM, S.; KIM, J; LIM, H. Techno-economic analysis of a biological desulfurization process for a landfill gas in Korea. **Sep. Sci. Technol**, v. 53, p. 2769-2781, 2018. DOI: 10.1080/01496395.2018.1473878.

HOANG, A. T.; ONG, H. C.; FATTAH, L. M. R.; CHONG, C. T.; CHENG, C. K.; SAKTHIVEL, R.; OK, Y. S. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. **Fuel Process Techno**. v. 223, Article ID 106997, 2021. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106997.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CO2 Emissions in 2022**. [S.l.]: IEA, 2022. 19p.

ISA, K. M.; ABDULLAH, T. A. T.; ALI, U. F. M. Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review. **Renew Sustain Energy Rev**, v. 81, p. 1259-1268, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.04.006.

JAYATHILAKE, M.; RUDRA, S.; AKHTAR, N.; CHRISTY, A. A. Characterization and Evaluation of Hydrothermal Liquefaction Char from Alkali Lignin in Subcritical Temperatures. **Materials (Basel)**, v. 14, Article ID 3024, 2021. DOI: 10.3390/ma14113024.

JINDAL, M. K.; JHA, M. K. Hydrothermal liquefaction of wood: a critical review. **Rev Chem Eng**, v. 32, p. 459-488, 2016. DOI: 10.1515/revce-2015-0055.

JONES, S. ZHU, Y.; ANDERSON, D.; HALLEN, R.; ELLIOT, D.; SCHMIDT, A.; ALBRECHT, K.; HART, T.; BUTCHER, M.; DRENNAN, C.; SNOWDEN-SWAN, L.; DAVIS, R.; KINCHIN, C. Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Hydrocarbons: Whole Algae Hydrothermal Liquefaction and Upgrading. **USDOE PNNL-23227**. Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2014. 69p.

JONES, S.; MEYER, P.; SNOWDEN-SWAN, L.; PADMAPERUMA, A; TAN, E.; DUTTA, A.; JACOBSON, J.; CAFFERTY, K. Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: Fast Pyrolysis and Hydrotreating Bio-oil Pathway. **USDOE PNNL-23053**. Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2013. 97p.

KIRCHGESSNER, D. A. Environmental Technology Verification Report: NATCO Group, Inc. – Paques THIOPAQ Gas Purification Technology. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, **EPA/600/R-04/165**, 2004.

KUNZIG, R. **Climate Milestone:** Earth's CO2 Level Passes 400 ppm. [S.l.]: National Geographic Society, 2023. Disponível em: <https://education.nationalgeographic.org/resource/climate-milestone-earths-co2-level-passes-400-ppm/>. Acesso em: 01 dez. 2023.

LEAL, M. R. L. V.; HERNANDES, T. A. D. **Project BRA/10/G31 - SUCRE - Sugarcane Renewable Electricity**. 1st ed., Campinas: SUCRE, 2020. 158p.

LEUCCI, L. **Liquefazione idrotermale di biomasse per la produzione di bio-olio**. 2022. 86 p. Dissertação de Mestrado - Politecnico di Torino, Itália, 2022.

LI, S.; JIANG, Y.; SNOWDEN-SWAN, L. J.; ASKANDER, J. A.; SCHMIDT, A. J.; BILLING, J. M. Techno-economic uncertainty analysis of wet waste-to-biocrude via hydrothermal liquefaction. **Appl Energy**, v. 283, Article ID 116340, 2020. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.116340

LIMA, I. S.; BARCELOS, V. B.; REZENDE, M. C. A. F.; ROSSA, V. Obtenção de lignina a partir de pré-tratamento organossolve da biomassa de eucalipto usando glicerina bruta. **Braz J Dev**, v. 5, n. 11, p. 22702-22708, 2019. DOI: 10.34117/bjdv5n11-004.

LUZ, F. C.; VOLPE, M.; CHIARUZZI, C.; PICONE, A.; MESSINEO, A. Bio-Crude and Bio-Char Production via Hydrothermal Carbonization of Spontaneously Grown Ricinus Communis. **Chem Eng Trans**, v. 98, Article ID 23982020, 2023. DOI: 10.3303/CET2398020.

MAGDELDIN, M. **Hydrogen Carriers from Industrial Biomass via Sub/supercritical water**. 2020. 110p. Tese de Doutorado – Aalto University, Finlândia, 2020.

MARAFON, A. C.; SANTIAGO, A. D.; AMARAL, A. F. C.; BIERHALS, A. N.; PAIVA, H. L.; GUIMARÃES, V. S. **Uso da Biomassa para Geração de Energia**. 1. ed. Aracaju: Embrapa, 2016. 30p.

MASSARWEH, O.; AL-KHUZAEI, M.; AL-SHAFI, M.; BICER, Y.; ABUSHAUKHA, A. S. Blue hydrogen production from natural gas reservoirs: A review of application and feasibility. **J CO2 Util**. v. 70, Article ID 102438, 2023. DOI: 10.1016/j.jcou.2023.102438.

MATHANKER, A.; DAS, S.; PUDASAINEE, D.; KHAN, M.; KUMAR, A.; GUPTA, R. A Review of Hydrothermal Liquefaction of Biomass for Biofuels Production with a Special Focus on the Effect of Process Parameters, Co-Solvents, and Extraction Solvents. **Energies (Basel)**, v. 14, Article ID 4916, 2021. DOI: 10.3390/en14164916.

MATOS, R. A. S. (coord.). **Balanco energético nacional: Ano base 2022**. 1. ed. Brasília: EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 2023. 275p.

MISHRA, R. K.; KUMAR, V.; KUMAR, P.; MOHANTY, K. Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: A review on feedstocks, chemical compositions, operating parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life cycle assessment. **Fuel (Lond)**, v. 316, Article ID 123377, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123377.

MONTEIRO, M. M.; NETO, P. N. M.; MARTINS, K. B. S.; MELO, J. L. D.; MEDEIROS, N. C. G.; SOUZA JUNIOR, C. M. P. Determinação do poder calorífico do carvão vegetal comercializado no centro da cidade de Patos-PB. **Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 15, n. 3, 2019. DOI: 10.30969/acsa.v15i3.1172.

MORAIS, E. R.; JUNQUEIRA, T. L.; SAMPAIO, I. L. M.; DIAS, M. O. S., REZENDE, M. C. A. F.; JESUS, C. D. F.; KLEIN, B. C.; GÓMEZ, E. O.; MANTELATTO, P. E.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Biorefinery Alternatives. In: BONOMI, A.; CAVALETTI, O.; CUNHA, M. P.; LIMA, M. A. P. (ed.). **Virtual Biorefinery: An Optimization Strategy for Renewable Carbon Valorization**, 1st ed., Campinas: Springer, 2016. cap. 4, p. 53-132.

MOREIRA, R. **Brasil pode liderar a corrida pela matriz energética limpa**. Brasil: Valor Econômico, 2023. Disponível em: <https://abrapch.org.br/2023/05/brasil-pode-liderar-a-corrida-pela-matriz-energetica-limpa/>. Acesso em: 03 dez. 2023.

MOSER, L.; PENKE, C.; BATTEIGER, V. An In-Depth Process Model for Fuel Production via Hydrothermal Liquefaction and Catalytic Hydrotreating. **Processes (Basel)**, v. 9, Article ID 1172, 2021. DOI: 10.3390/pr9071172.

MURUGESU, M. P.; JOEWONDO, N.; PRASAD, M. Carbon storage capacity of shale formations: Mineral control on CO₂ adsorption. **Int. J. Greenh. Gas Control**, v. 124, Article ID 103833, 2023. DOI: 10.1016/j.ijggc.2023.103833.

NEVES, M. F.; KALAKI, R. B. Socioeconomic scenario of the sugar-energy sector in Brazil: a view of the past and present. In: NEVES, M. F.; KALAKI, R. B. (org.). **Bioenergy from sugarcane**, 1. ed. Guariba: Socicana, 2020. cap. 1, p. 11-29.

NETTO, A. L. A.; ALVES, V. H.; PEYER, D.; JACOBI, P. R.; SANTOS, E. M. Overview of public policies and strategies for the deployment of carbon capture and storage: reflections for Brazil. **J Environ Sustain**, v. 10, e19305, 2021. DOI: 10.5585/geas.v10i1.19305.

NIAZ, H. **Techno-Economic Feasibility Study for Combined Heat, Hydrogen and Power Production (CHHP) via Hydrothermal Liquefaction of Saccharina japonica**. 2019. 125p. Dissertação de mestrado – Pukyong National University, Coreia do Sul, 2019.

NIZAMUDDIN, S.; BALOCH, H. A.; MUBARAK, N. M.; RIAZ, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; TAKKALKAR, P.; TUNIO, M. M.; MAZARI, S.; BHUTTO, A. W. Solvothermal Liquefaction of Corn Stalk: Physico-Chemical Properties of Bio-oil and Biochar. **Waste Biomass Valorization**, v. 10, p. 1957-1968, 2019. DOI: 10.1007/s12649-018-0206-0.

OBEID, R. **Reaction Kinetics for Hydrothermal Liquefaction of Biomass**. 2020. 196 p. Tese de Doutorado – The University of Adelaide, Austrália, 2020.

OBEID, R.; SMITH, N.; LEWIS, D.; HALL, T.; EYK, P. kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae, sewage sludge and pine wood with product characterisation of renewable crude. **Chem Eng J**, v. 428, Article ID 131228, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131228.

OUR WORLD IN DATA. **Global Primary Energy Consumption by Source**. [S.l.], [2022]. Disponível em: <https://ourworldindata.org/energy-mix>. Acesso em: 30 nov. 2023.

PANISKO, E.; WIETSMA, T.; LEMMON, T.; ALBRECHT, K.; HOWE, D. Characterization of the aqueous fractions from hydrotreatment and hydrothermal liquefaction of lignocellulosic feedstocks. **Biomass Bioenergy**, v. 74, p. 162-171, 2015. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.01.011.

PANWAR, N. L.; PAUL, A. S. An overview of recent development in bio-oil upgrading and separation techniques. **Environ Eng Res**, v. 26, Article ID 200382, 2020. DOI: 10.4491/eer.2020.382.

PAQUES. THIOPAQ® - Biogas Desulfurization. Paques. 2020. Disponível em: <https://en.paques.nl/products/featured/thiopaq-biogas-desulfurization>. Acesso em: 31 mai. 2024.

PEREIRA, N. R. L.; ANJOS, F. E.; MAGNAGO, R. F. Resíduos Lignocelulósicos da Bananicultura: Uma Revisão Sobre os Processos Químicos de Extração da Celulose. **Rev. Virtual Quim.**, v. 11, p. 1165-1179, 2019. DOI: 10.21577/1984-6835.20190080.

PICONE, A.; VOLPE, M.; LUZ, F. C.; MESSINEO, A. Hydrothermal Liquefaction of Agro-Waste Biomass: Design of a Novel Experimental Set Up and Preliminary Results. **Chem Eng Trans**, v. 92, Article ID 2292025, 2022. DOI: 10.3303/CET2292025.

PIPITONE, G.; ZOPPI, G.; BOCCHINI, S.; RIZZO, A. M.; CHIARAMONTI, D.; PIRONE, R.; BENSAD, S. Aqueous phase reforming of the residual waters derived from lignin-rich hydrothermal liquefaction: investigation of representative organic compounds and actual biorefinery streams. **Catal Today**, v. 345, p. 237-250, 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.09.040.

PIROLI, G.; CIAIAN, P.; KANCS, d'A. Land use change impacts of biofuels: Near-VAR evidence from the US. **Ecol Econ**, v. 84, p. 98-109, 2012. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2012.09.007.

PROJETO BIOVALUE. **Projeto BioValue** - "Valorização da cadeia produtiva descentralizada de biomassa visando à produção de biocombustíveis avançados: desenvolvimento e avaliação de rotas termoquímicas integradas à produção de biomassa e a rotas bioquímicas". Campinas: LNBR/CNPEM – Laboratório Nacional de Biorrenováveis/Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, 2023. 205p. (Sétimo relatório semestral do projeto BioValue)

PROJETO BIOVALUE. **Projeto BioValue** - "Valorização da cadeia produtiva descentralizada de biomassa visando à produção de biocombustíveis avançados: desenvolvimento e avaliação de rotas termoquímicas integradas à produção de biomassa e a rotas bioquímicas". Campinas: LNBR/CNPEM – Laboratório Nacional de Biorrenováveis/Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, [2024?]. No Prelo.

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. E. **Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies**. World Bank Technical Paper N° 422, Washington: The World Bank, 1999. 206p.

RANGANATHAN, P. Techno-economic analysis of renewable fuels production from sewage sludge through hydrothermal liquefaction. **Sustain Energy Technol Assessments**, v. 57, Article ID 103164, 2023. DOI: 10.1016/j.seta.2023.103164.

RAZA, A.; MAHMOUD, M.; ARIF, M.; ALAFNAN, S. Underground hydrogen storage prospects in the Kingdom of Saudi Arabia. **Fuel (Lond)**, v 357, Article ID 129665, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129665.

ROCHA, M. S. R. S.; PRATTO, B.; SOUSA JÚNIOR, R.; ALMEIDA, R. M. R. G.; CRUZ, A. J. G. A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresour Technol**, v. 228, p. 176-185, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.087>.

SADHUKHAN, J.; NG, K. S.; HERNANDEZ, E. M. **Biorefineries and Chemical Processes Design, Integration and Sustainability Analysis**. 1st ed., New Delhi: Wiley, 2014. 676p.

SANER, A.; CARVALHO, P. N.; CATALANO, J.; ANASTASAKIS, K. Renewable adsorbents from the solid residue of sewage sludge hydrothermal liquefaction for wastewater treatment. **Sci Total Environ**, v. 838, Article ID 156418, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156418.

SANTANA, C. A. M.; DURÃES, F. O. M. Oferta e Distribuição de Biomassa no Brasil. *In*: VAZ JÚNIOR, S (ed.). **Biomassa para Química Verde**, 1. ed. Brasília: Embrapa, 2013. cap. 2, p. 17-46.

SCHEFFLAN, R. **Teach yourself the basics of Aspen Plus™**. 1st ed., New Jersey: Wiley, 2011. 220p.

SEIBEL, J.; LUNARDI, P. M.; MAYER, F.; CASTILHOS, F. Influência da composição de matérias-primas na obtenção de biocombustíveis por hidrotratamento. *In*: **Fórum Internacional Ecoinovar**, 10., 2021, Santa Maria. **Anais eletrônicos [...]**. Santa Maria: Ecoinovar, 2021. p. 1-6. Disponível em: <https://ecoinovar.submissao.com.br/10ecoinovar/anais/arquivos/301.pdf>. Acesso em: 7 jan. 2024.

SHAFIZADEH, A.; SHAHBEIG, H.; NADIAN, M. H.; MOBLI, H.; DOWLATI, M.; GUPTA, V. K.; PENG, W.; LAM, S. S.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M. Machine learning predicts and optimizes hydrothermal liquefaction of biomass. **Chem Eng J**, v. 445, Article ID 136579, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136579.

SHIMIZU, F. L. **Remoção de lignina e hemicelulose: influência na acessibilidade à celulose e sacarificação enzimática**. 2018. 76 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2018.

SILVA JÚNIOR, R. A. S. **Produção de bio-óleo a partir de bagaço de cana-de-açúcar por liquefação térmica**. 2022. 110 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

SILVA, C.C. **Techno-Economic and Environmental Analysis of Oil Crop and Forestry Residues Based Integrated Biorefineries in Brazil**. 2016. 275 p. Tese de Doutorado - Delft University of Technology, Delft, 2016.

SILVA, D. A. **A interdependência linear do poder calorífico superior em função da análise imediata em materiais lignocelulósicos**. 2019. 119 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

SILVA, R. S.; SILVA JÚNIOR, R. A. ANDRADE, F. M.; SIMÕES, D. A. DANIELSKI, L. Avaliação da liquefação hidrotérmica de biomassas lignocelulósicas visando a produção de bio-óleo. *In*: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 24., 2023, Salvador. **Anais eletrônicos [...]**. Campina: COBEQ, 2024. p. 1-6. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq-2023/trabalhos/avaliacao-da-liquefacao-hidrotermica-de-biomassas-lignocelulosicas-visando-a-pro?lang=pt-br>

SIMASATITKUL, L.; LAKKHANASOMBUT, A.; MORIN, W.; JEDSADAJERM, S.; AMORNRAKSA, S.; IM-ORB, K. Performance Analysis of Integral Process of Bio-Oil Production, Bio-Oil Upgrading, and Hydrogen Production from Sewage Sludge. *In*: Research, Invention, and Innovation Congress, 4., 2023, Bangkok. **Anais eletrônicos [...]**. [S.l.]: E3S Web Conf, 2023. Trabalho 01004. DOI: 10.1051/e3sconf/202342801004.

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.

Environ Sci Pollut Res Int, v. 25, n. 23, p. 22641–22657, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-2392-5.

SONG, W.; WANG, S.; GUO, Y. A Review of the Biofuel Yield in Hydrothermal Liquefaction of Different Microalgae. *In*: International Conference on Advances in Energy and Environmental Science, 3., 2015, Zhuhai. **Anais eletrônicos [...]**. [S.l.]: Atlantis Press, 2015. p. 1504-1509. DOI: 10.2991/icaees-15.2015.280.

SOUZA, J. C. S.; QUEIROZ, E. S. Análise dos efeitos econômicos e ambientais da produção de etanol de milho. **Engineering Sciences**, v. 11, p. 19-27, 2023. DOI: 0.6008/CBPC2318-3055.2023.001.0003.

SWETHA, A.; SHRIVIGNESHWAR, S.; GOPINATH, K. P.; SIVARAMAKRISHNAN, R.; SHANMUGANATHAN, R.; ARUN, J. Review on hydrothermal liquefaction aqueous phase as a valuable resource for biofuels, bio-hydrogen and valuable bio-chemicals recovery. **Chemosphere**, v. 283, Article ID 131248, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131248.

TRATAMENTO DE ÁGUA. **Indústria brasileira de papel e celulose avança na redução do consumo de água**. Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/industria-brasileira-de-papel-e-celulose-avanca-na-reducao-consumo-de-agua/>. Acesso em: 31 jul. 2024.

TEWS, I.J.; ZHU, Y.; DRENNAN, C. V.; ELLIOT, D.C.; SNOWDEN-SWAN, L.J.; ONARHEIM, K.; SOLANTAUSTA, Y.; BECKMAN, D. Biomass Direct Liquefaction Options: TechnoEconomic and Life Cycle Assessment. **USDOE PNNL-23579**. Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2014. 62p.

THE NATURE CONSERVANCY. **O último relatório do IPCC: O que é e por que ele é importante?**. [S.l.]: The Nature Conservancy, 2023. Disponível em: <https://www.tnc.org.br/conecte-se/comunicacao/noticias/ipcc-report-climate-change/>. Acesso em: 01 dez. 2023.

TIAN, Z.; LU, Y.; WANG, J.; SHU, R.; WANG, C.; CHEN, Y. Advances in hydrogen production by aqueous phase reforming of biomass oxygenated derivatives. **Fuel (Lond)**, v. 357, Article ID 129691, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129691.

VELÁZQUEZ-HERNÁNDEZ, A.; AGUILLÓN-MARTINEZ, J. E. Aspen plus simulation of sargassum for quality synthesis gas. **Heliyon**, v. 9, e17731, 2023. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e17731.

VISUAL CAPITALIST. **A Lifetime's Consumption of Fossil Fuels, Visualized**. Disponível em: <https://www.visualcapitalist.com/lifetime-consumption-fossil-fuels-visualized/>. Acesso em: 29 nov. 2023.

WIT, M.; FAAIJ, A. European biomass resource potential and costs. **Biomass Bioenergy**, v. 34, n. 8, p. 188-202, 2009. DOI: 10.1016/j.biombioe.2009.07.011.

YANG, C.; WANG, S.; YANG, J.; XU, D.; LI, Y.; LI, J.; ZHANG, Y. Hydrothermal liquefaction and gasification of biomass and model compounds: a review. **Green Chem**, v. 22, Article ID 8210, 2020. DOI: 10.1039/d0gc02802a.

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 (Oxf)**, v. 244, Article ID 123192, 2022. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123192.

ZAFEER, M. K.; MENEZES, R. A.; VENKATACHALAM, H.; BHAT, K. S. Sugarcane bagasse-based biochar and its potential applications: a review. **Emergent Mater**, v. 7, p. 133-161, 2024. DOI: 10.1007/s42247-023-00603-y.

ZHANG, M.; HU, Y.; WANG, H.; LI, H.; HAN, X.; ZENG, Y.; XU, C. C. A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects. **Mol Catal**, v. 504, Article ID 111438, 2021. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111438.

ZHANG, S.; YANG, X.; ZHANG, H.; CHU, C.; ZHENG, K.; JU, M.; LIU, L. Liquefaction of Biomass and Upgrading of Bio-Oil: A Review. **Molecules**, v. 24, Article ID 2250, 2019. DOI: 10.3390/molecules24122250.

ZHENG, X.; JIA, G. Active learning based reverse design of hydrogen production from biomass fuel. **Fuel (Lond)**, v. 357, Article ID 129948, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129948.

ZHOU, X.; LI, W.; MABON, R.; BROADBELT, L. J. A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis. **Energy Technol**, v. 5, p. 52-79, 2016. DOI: 10.1002/ente.201600327.

APÊNDICE A - Resultados das simulações da biorrefinaria

Tabela A.1 – Resultados do bagaço seco empregados e os rendimentos das fases da liquefação hidrotérmica

Parâmetros	Valores (kg/h)						
	Cen base	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
Bagaço para a HTL	64.122,42	78.934,11	64.242,23	71.882,49	84.175,08	84.175,08	84.175,08
Bagaço usado na produção de calor	16.607,91	725,23	16.638,94	8.317,35	0,00	0,00	0,00
Bagaço usado na cogeração	3.444,75	4.515,74	3.293,91	3.975,25	0,00	0,00	0,00
Fase gasosa	6.122,90	7.537,23	6.134,34	6.863,89	8.037,68	8.037,68	8.037,68
Fase aquosa	23.462,65	28.882,30	23.506,49	26.302,09	30.800,00	30.800,00	14.382,78
Bio-óleo	22.970,40	28.276,35	23.013,32	25.750,27	30.153,81	30.153,81	30.153,81
Resíduos sólidos	10.956,43	13.487,27	10.976,91	12.282,38	14.382,78	14.382,78	30.800,00
Cinzas	1.919,35	2.362,70	1.922,94	2.151,63	2.519,58	2.519,58	2.519,58

Fonte: O autor (2024).

Tabela A.2 – Resultados energéticos, térmicos e elétricos, empregados na simulação

Parâmetros	Valores (kW)						
	Cen. base	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
Bomba (Pasta)	3.589,3	4.800,1	3.615,4	4.045,4	4.737,2	5.118,8	5.118,8
Bomba (Mistura bio-óleo/H ₂)	143,0	240,7	147,0	164,5	192,6	192,6	192,1
Compr. (H ₂ reciclado)	403,7	509,8	414,9	464,3	543,7	543,7	4.729,1
Bomba (Água caldeira)	56,2	68,9	75,4	62,7	358,0	795,3	797,6
Bomba (Trat-H ₂ S)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Aq. da pasta	227.115,7	211.499,1	228.764,5	255.971,2	110.822,6	36.619,6	36.629,0
Resfr. fases HTL	-143.159,1	-177.159,3	-144.184,9	-161.332,7	0,0	0,0	0,0
Calor R-HTL isotérmico	21.933,0	27.144,6	22.092,2	24.719,6	28.946,9	28.946,9	28.946,9
Resfr. comp. bio-óleo hidrotr.	-10.365,4	-13.150,6	-10.654,0	-11.921,1	-13.959,7	-13.959,7	-13.965,7
Refervador do FLASH	807,9	1.020,3	830,4	929,1	1.088,0	1.088,0	1.085,8
Refervador DEST1	193,9	244,9	199,3	223,0	261,2	261,2	257,3
Refervador DEST2	1.804,4	2.278,8	1.854,6	2.075,2	2.430,1	2.430,1	2.332,1
Refervador DEST3	492,0	621,4	505,7	565,9	662,6	662,6	679,9

Fonte: O autor (2024).

Tabela A.3 – Quantidade de água necessária para o processo

Parâmetros	Valores (kg/h)						
	Cen. base	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
Água injetada na alimentação	512.979,4	0,0	513.937,8	575.059,9	673.400,6	0,0	0,0
Água para caldeira	15.312,80	20.068,3	14.417,6	17.667,0	134.274,6	229.213,6	229.992,5
Água para resfriar as fases HTL	1.659.940	2.043.367	1.663.038	1.860.821	0,0	0,0	0,0
Água para resfriar os componentes do bio-óleo hidrotratado	122.655,0	151.680,2	122.884,1	137.498,6	161.012,2	161.012,2	161.081,1

Fonte: O autor (2024).

Tabela A.4 – Energia produzida no processo

Parâmetros	Valores (kW)						
	Cen. base	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
Energia ger. turbina	4.315,78	5.656,07	4.324,73	4.979,29	37.844,12	68.755,49	68.989,14
F-CALOR1	127.514,18	156.968,59	127.752,42	162.928,68	139.769,44	65.566,49	65.575,84
F-CALOR2	122.874,65	81.675,11	123.104,23	117.762,10	0,00	0,00	0,00

Fonte: O autor (2024).

Tabela A.5 – Demanda de gás de combustão utilizados nos processos

Parâmetros	Valores (kg/h)						
	Cen. base	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
Gás produz. na combustão	500.622,4	447.416,8	500.192,1	472.747,3	428.590,8	428.590,8	429.501,9
F-CALOR1	211.852,0	260.787,6	212.247,9	237.490,3	232.212,8	95.571,8	95.560,6
F-CALOR2	252.654,4	139.780,2	253.126,5	193.783,7	0,0	0,0	0,0
Caldeira	29.913,4	39.213,7	28.603,6	34.520,2	188.235,8	324.876,8	325.960,7
Refrervedores	6.202,5	7.635,3	6.214,1	6.953,2	8.142,2	8.142,2	7.980,6

Fonte: O autor (2024).

Tabela A.6 – CO₂ produzido nos processos

Parâmetros	Valores (kg/h)						
	Cen. base	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
CO ₂ produzido	101.973,16	90.356,90	101.879,20	95.887,22	86.246,59	86.246,59	86.395,90
Hier. RES-SOL	55.751,95	32.961,06	55.856,12	43.866,83	33.750,62	33.750,62	33.734,92
Hier. OFFGAS	39.990,09	49.227,43	40.064,81	44.829,67	52.495,97	52.495,97	52.660,98
Hier. COGERACA	6.231,11	8.168,41	5.958,27	7.190,72	0,00	0,00	0,00

Fonte: O autor (2024).

Tabela A.7 – Resultados mássicos do hidrotratamento e refino do bio-óleo

Parâmetros	Valores (kg/h)						
	Cen. base	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5	Cenário 6
Corrente de Bio-óleo	22.970,40	28.276,35	23.013,32	25.750,27	30.153,81	30.153,81	30.153,81
Consumo de H ₂	825,70	1.016,43	827,25	925,63	1.083,92	1.083,92	1.087,98
Corrente GAS1 formado	3.043,34	3.746,33	3.049,03	3.411,65	3.995,07	3.995,07	4.083,47
Corrente GAS2 formado	7.051,46	8.680,28	7.064,63	7.904,82	9.256,62	9.256,62	9.243,85
Corrente GAS3 formado	1.067,60	1.314,20	1.069,59	1.196,80	1.401,46	1.401,46	1.389,12
Corrente total de gás formado	11.162,40	13.740,81	11.183,25	12.513,26	14.653,15	14.653,15	14.716,43
Corrente de água residual	5.856,71	7.209,55	5.867,65	6.565,48	7.688,24	7.688,24	7.655,72
Corrente destinado ao refino (REFINO-B)	8.030,82	9.885,86	8.045,82	9.002,70	10.542,25	10.542,25	10.443,76
Corrente Gasolina	2.101,79	2.587,28	2.105,72	2.356,15	2.759,07	2.759,07	2.736,50
Corrente Diesel	880,95	1.084,44	882,59	987,56	1.156,44	1.156,44	1.127,32
Corrente Resíduos pesados	3.980,48	4.899,94	3.987,92	4.462,20	5.225,28	5.225,28	5.190,83

Fonte: O autor (2024).

Tabela A.8 – Resultados obtidos nas colunas *DSTWU1*, *DSTWU2* e *DSTWU3* e os valores escolhidos para inserir nas colunas *DEST1*, *DEST2* e *DEST3*

Parâmetros	<i>DSTWU1</i>	<i>DSTWU2</i>	<i>DSTWU3</i>
Número de estágios (estimativa inicial)	10	10	10
Taxa de refluxo atual	4,77	0,38	5
Estágio de Alimentação atual	7	4	9
Número de estágios mínimo	6	6	10
Taxa de refluxo mínimo	3,037	0,001	0,167
Parâmetros escolhidos	<i>DEST1</i>	<i>DEST2</i>	<i>DEST3</i>
Número de estágios escolhido	12	7	13
Taxa de refluxo escolhido	3,8	1,8	1,2
Estágio de Alimentação escolhido	8	3	7
Distillate to feed ratio escolhido	0,29	0,708876	0,3

Fonte: O autor (2024).