



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

PEDRO NUNES ACÁCIO NETO

**LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO EMPREGANDO MISTURA DE ÁGUA-ETANOL
COMO SOLVENTE**

Recife
2025

PEDRO NUNES ACÁCIO NETO

**LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO EMPREGANDO MISTURA DE ÁGUA-ETANOL
COMO SOLVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre(a) em engenharia química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador (a): Leandro Danielski

Coorientador (a): Luiz Stragevitch

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Acácio Neto, Pedro Nunes.

Liquefação térmica de resíduos de cana-de-açúcar para produção de bio-óleo empregando mistura de água-etanol como solvente / Pedro Nunes Acácio Neto. - Recife, 2025.

93f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: Leandro Danielski.

Coorientação: Luiz Stragevitch.

Inclui referências e apêndices.

1. Água-etanol; 2. Bagaço; 3. Bio-óleo; 4. Cana-de-açúcar; 5. Liquefação térmica; 6. Palha. I. Danielski, Leandro. II. Stragevitch, Luiz. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

PEDRO NUNES ACÁCIO NETO

**LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO EMPREGANDO MISTURA DE ÁGUA-ETANOL
COMO SOLVENTE**

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: 17/ 07 / 2025.

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

Dr. Leonardo José Lins Maciel (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Danielski, e meu coorientador, Prof. Dr. Luiz Stragevitch, pela dedicação, apoio, confiança, paciência e diversos ensinamentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À minha família e, principalmente, à minha mãe Elaine, pelo amor, carinho e por ter me transmitido desde a infância a importância imensurável da dedicação aos estudos. Aos meus irmãos, Cris e Paulo, e meu companheiro, Luiz, pelo amor, carinho e companhia.

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

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

Ao LabRefino/Lateclim da UFPE por viabilizarem a execução das análises de CG-EM dos produtos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE), APQ-0074-3.06/2019 e APQ-0337-3.06/19, pelo apoio financeiro.

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

.

RESUMO

A liquefação térmica é uma rota para a conversão de resíduos lignocelulósicos em bio-óleos com potencial aplicação energética. Neste trabalho, investigou-se a produção de bio-óleo a partir do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, utilizando misturas de água e etanol em diversas proporções como solventes. O estudo foi dividido em duas etapas: a otimização da proporção de solventes e a avaliação dos efeitos de parâmetros operacionais (temperatura, tempo de reação e concentração de catalisador). Na primeira etapa, observou-se que a proporção 80-20 (água-etanol, em massa) apresentou os maiores rendimentos de bio-óleo, alcançando até 33,1% para o bagaço e 33,5% para a palha, em massa, enquanto a proporção 50-50 resultou nos maiores valores de poder calorífico superior, alcançando 28,4 e 29,3 MJ/kg, respectivamente. A segunda etapa foi conduzida com a proporção 80-20, que apresentou maior valores de eficiência de recuperação energética, 51,4 e 50,1%, respectivamente. Um planejamento fatorial completo foi feito para avaliar o impacto dos parâmetros operacionais. Os resultados mostraram que a temperatura foi o principal fator com influência sobre o rendimento de bio-óleo, apresentando efeito negativo. Em contrapartida, o catalisador K_2CO_3 em solução promoveu leve aumento no rendimento, embora sem significância estatística. As condições ótimas para obtenção de maiores rendimentos em massa e eficiência de recuperação energética foram 300 °C, 30 minutos de tempo de reação e concentração de 0,05 mol/L de catalisador, sob as quais obtiveram-se 41,3 e 67,1% para o bagaço, e 39,6 e 59% para a palha, respectivamente. Todos os bio-óleos apresentaram elevados valores de poder calorífico superior, sendo os mais altos observados para o bio-óleo obtido a 350 °C, com valores de até 32,1 MJ/kg. A caracterização química dos bio-óleos por CG-EM revelou a presença de compostos oxigenados, incluindo fenóis, álcoois, ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas, além de hidrocarbonetos e compostos nitrogenados em menores proporções. Esses compostos apresentam potencial valor agregado para aplicações nas indústrias química e energética. Os resultados obtidos reforçam o potencial da liquefação térmica como rota viável para valorização energética de resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: água-etanol; bagaço; bio-óleo; cana-de-açúcar; liquefação térmica; palha.

ABSTRACT

Thermal liquefaction is a promising route for the conversion of lignocellulosic residues into bio-oils with potential energy applications. In this work, the production of bio-oil from sugarcane bagasse and straw was investigated using mixtures of water and ethanol in various proportions as solvents. The study was divided into two stages: the optimization of the solvent proportion and the evaluation of the effects of operational parameters (temperature, reaction time, and catalyst concentration). In the first stage, it was observed that the 80-20 (water-ethanol, by mass) proportion showed the highest bio-oil yields, reaching up to 33.1% for bagasse and 33.5% for straw, by mass, while the 50-50 proportion resulted in the highest higher heating values, reaching 28.4 MJ/kg and 29.3 MJ/kg, respectively. The second stage was conducted with the 80-20 proportion, which presented the highest energy recovery efficiency values, 51.4 and 50.1%, respectively. A full factorial design was carried out to evaluate the impact of the operational parameters. The results showed that temperature was the main factor influencing the bio-oil yield, presenting a negative effect. On the other hand, the K_2CO_3 catalyst promoted a slight increase in yield, although without statistical significance. The optimal conditions for obtaining higher yields and energy recovery efficiency were 300 °C, 30 minutes of reaction time, and a catalyst concentration of 0.05 mol/L, under which 41.3% and 67.1% were obtained for bagasse, and 39.6 and 59% for straw, respectively. All bio-oils showed high higher heating values, with the highest recorded at a temperature of 350 °C, reaching up to 32.1 MJ/kg. The chemical characterization of the bio-oils by GC-MS revealed the presence of oxygenated compounds, including phenols, alcohols, carboxylic acids, esters, and ketones, as well as hydrocarbons and nitrogen-containing compounds in smaller proportions. These compounds have potential added value for applications in the chemical and energy industries. These results contribute to the deepening of knowledge on the thermal liquefaction of sugarcane residues in hydroethanolic systems and the energy valorization of sugarcane residues.

Keywords: bio-oil; bagasse; sugarcane; straw; thermal liquefaction; water-ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Monômeros de D-glicose ligados entre si formando a estrutura da celulose.	21
Figura 2 –	Mecanismo proposto para degradação da celulose sob as condições da liquefação térmica.	22
Figura 3 –	Estrutura polimérica da hemicelulose.	23
Figura 4 –	Mecanismo proposto para degradação da D-xilose sob as condições da liquefação térmica.	24
Figura 5 –	Estrutura polimérica da lignina.	25
Figura 6 –	Mecanismo geral de reação da lignina sob condições da liquefação térmica.	26
Figura 7 –	Exemplo de rotulação dada aos bio-óleos produzidos.	44
Figura 8 –	Fluxograma das etapas da liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de- açúcar e separação dos produtos.	45
Figura 9 –	Efeito da concentração dos solventes na conversão de biomassa e nos rendimentos dos produtos da liquefação térmica de bagaço (BCA) e palha (PCA) de cana-de-açúcar.	50
Figura 10 –	Efeito da concentração dos solventes no poder calorífico superior (PCS) e eficiência de recuperação energética (ERE) dos bio-óleos produzidos da liquefação térmica de bagaço (BCA) e palha (PCA) de cana-de-açúcar.	52
Figura 11 –	Conversões médias e rendimentos médios dos produtos da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar.	57
Figura 12 –	Conversões médias e rendimentos médios dos produtos da liquefação térmica de palha de cana-de-açúcar.	57
Figura 13 –	Efeitos da temperatura, tempo de reação e concentração do catalisador no poder calorífico superior e eficiência de recuperação energética dos bio-óleos da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar.	61
Figura 14 –	Efeitos da temperatura, tempo de reação e concentração do catalisador no poder calorífico superior e eficiência de recuperação energética dos bio-óleos da liquefação térmica de palha de cana-de-açúcar.	61
Figura 15 –	Funções orgânicas identificadas por CG-EM em bio-óleos obtidos a partir do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, nas condições de maior rendimento e poder calorífico superior.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades da água em diferentes condições.	28
Tabela 2 –	Estudos que avaliaram diferentes proporções de água-etanol na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.	31
Tabela 3 –	Estudos que avaliaram diferentes temperaturas na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.	32
Tabela 4 –	Estudos que avaliaram diferentes tempos de reação na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.	34
Tabela 5 –	Estudos que avaliaram o uso do carbonato de potássio na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.	36
Tabela 6 –	Composição química do bagaço e palha de cana-de-açúcar.	40
Tabela 7 –	Misturas de água-etanol utilizadas.	42
Tabela 8 –	Níveis adotados para o planejamento experimental.	44
Tabela 9 –	Matriz de planejamento experimental e respectivas respostas obtidas nos ensaios de liquefação térmica com as duas biomassas.	54
Tabela 10 –	Análise estatística.	55
Tabela 11 –	Compostos identificados nas amostras de bio-óleo e suas aplicações industriais.	68
Tabela A1 –	Rendimentos dos produtos a partir da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes proporções de água-etanol.	85
Tabela A2 –	Rendimentos dos produtos a partir da liquefação térmica de palha de cana-de-açúcar com diferentes proporções de água-etanol.	85
Tabela A3 –	Conversões de biomassa e rendimentos dos produtos da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar.	86
Tabela A4 –	Conversões de biomassa e rendimentos dos produtos da liquefação térmica de palha de cana-de-açúcar.	86
Tabela B1 –	Valores de PCS dos bio-óleos obtidos a partir da liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar com diferentes proporções de água-etanol.	87
Tabela B2 –	Valores de PCS dos bio-óleos obtidos da liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar com diferentes condições operacionais.	87
Tabela C1 –	Modelo de regressão linear OLS para o planejamento experimental do bagaço.	88

Tabela C2 –	Análise de variância para o planejamento experimental do bagaço.	88
Tabela C3 –	Modelo de regressão linear OLS para o planejamento experimental da palha.	89
Tabela C4 –	Análise de variância para o planejamento experimental da palha.	89
Tabela D1 –	Compostos identificados nas amostras de bio-óleo via CG-EM.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
C	Concentração de catalisador
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ERE	Eficiência de recuperação energética
GEE	Gases de efeito estufa
LNBR	Laboratório Nacional de Biorrenováveis
OLS	<i>Ordinary Least Squares</i>
P_c	Pressão crítica
PCS	Poder calorífico superior
T	Temperatura
t	Tempo de reação
T_c	Temperatura crítica
X	Conversão das biomassas
Y	Rendimentos dos produtos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Liquefação térmica	18
2.1.1	Modo de processamento	19
2.1.2	Biomassa	20
2.1.2.1	<i>Celulose</i>	21
2.1.2.2	<i>Hemicelulose</i>	23
2.1.2.3	<i>Lignina</i>	25
2.1.3	Solventes	26
2.1.3.1	<i>Água</i>	27
2.1.3.2	<i>Etanol</i>	29
2.1.3.3	<i>Mistura água-etanol</i>	30
2.1.4	Temperatura	31
2.1.5	Tempo de reação	33
2.1.6	Catalisador	34
2.1.7	Produtos da liquefação térmica	36
2.1.7.1	<i>Bio-óleo</i>	37
2.1.7.2	<i>Fase aquosa</i>	38
2.1.7.3	<i>Fase sólida</i>	39
2.1.7.4	<i>Fase gasosa</i>	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Biomassas	40
3.2	Químicos	41
3.3	Otimização da concentração dos solventes	42
3.4	Planejamento experimental	43
3.5	Procedimento experimental	44
3.6	Caracterização do bio-óleo	46
3.6.1	Poder calorífico superior	47
3.6.2	Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49

4.1	Otimização da concentração dos solventes (experimentos preliminares)	49
4.1.1	Efeito dos solventes no poder calorífico superior dos bio-óleos dos experimentos preliminares	51
4.2	Planejamento experimental	54
4.2.1	Efeito dos fatores no rendimento do bio-óleo	56
4.2.2	Efeito dos fatores no poder calorífico superior dos bio-óleos	60
4.2.3	Composição química dos bio-óleos	64
5	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICE A – CONVERSÃO DE BIOMASSA E RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA	85
	APÊNDICE B – PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS VIA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR	87
	APÊNDICE C – MODELO DE REGRESSÃO LINEAR OLS E ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	88
	APÊNDICE D – COMPOSTOS IDENTIFICADOS EM BIO-ÓLEOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DE CG-EM	90

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o expressivo crescimento da população mundial tem impulsionado de maneira significativa as atividades econômicas, refletindo em um aumento substancial da demanda energética. Nesse cenário, os combustíveis fósseis permanecem como a principal matriz energética utilizada globalmente, implicando em sérias consequências socioeconômicas e ambientais. A combustão desses combustíveis tem sido a principal responsável pela elevação contínua das emissões de gases de efeito estufa (GEE), os quais intensificam o aquecimento global ao reterem calor na atmosfera e promover alterações climáticas. Dentre esses gases, o dióxido de carbono (CO₂) destaca-se como o principal contribuinte para esse fenômeno, devido à sua crescente concentração atmosférica (Jin et al., 2025). De acordo com a Agência Internacional de Energia, em 2024, as emissões globais de CO₂ atingiram um patamar recorde de 37,8 Gt, evidenciando a urgência na transição para fontes energéticas alternativas. Nesse contexto, os biocombustíveis têm se consolidado como uma alternativa estratégica, amplamente incentivada em escala global. No Brasil, a instituição do programa RenovaBio, em 2017, no âmbito da Política Nacional de Biocombustíveis, visou fomentar tanto a produção quanto o consumo de biocombustíveis, além de promover a diversificação da matriz energética nacional (Deuber et al., 2023).

Segundo informações da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a participação das fontes renováveis na matriz energética brasileira aumentou de 42,5% em 2015 para 45,2% em 2024. Dentre essas fontes, a biomassa desponta como uma opção limpa, renovável e com grande potencial de aproveitamento (Mehri; Sabouhi; Ghaderi, 2025). Nesse contexto, a cana-de-açúcar possui papel de destaque, sendo responsável pela maior contribuição individual de fonte renovável no país, representando aproximadamente 15,4% da matriz energética nacional. Um diferencial importante da biomassa em relação aos combustíveis fósseis é a sua capacidade de absorção de CO₂ durante o desenvolvimento vegetal, por meio da fotossíntese, o que contribui para a mitigação das emissões de GEE e para a obtenção de um balanço de carbono reduzido ou até mesmo neutro (Shoukat; Redondi, 2025). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a demanda por cana-de-açúcar tem crescido a uma taxa anual média de 3,1%, tendo superado, em 2024, o volume de 676,95 milhões de toneladas, das quais cerca de 44% foram destinadas à produção de etanol. Atualmente, o Brasil ocupa a segunda posição no ranking mundial de produção de etanol combustível. Para a safra 2024/25, a CONAB estimou a produção de 29,35 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar, gerando como subprodutos aproximadamente 160 milhões de toneladas de bagaço e 99 milhões de

toneladas de palha (Liborio et al., 2023). Esses resíduos apresentam-se como matérias-primas renováveis promissoras para a geração de energia, uma vez que não competem com culturas alimentares, diferentemente do que ocorre, por exemplo, na produção de biodiesel a partir do óleo de soja no Brasil (Souza et al., 2019). Embora esses resíduos sejam tradicionalmente empregados como fonte de energia em sistemas de cogeração (CHP), seu aproveitamento em processos termoquímicos permite a conversão em biocombustíveis líquidos com maior densidade energética do que a biomassa *in natura* (Wani et al., 2023). A infraestrutura consolidada da indústria sucroenergética brasileira possibilitaria o aproveitamento eficiente desses resíduos gerados para produção de biocombustíveis em biorrefinaria, contribuindo para a viabilidade econômica e ambiental ao processo (Deuber et al., 2023). Além disso, a integração entre a biorrefinaria e as usinas de etanol pode representar uma estratégia vantajosa, ao reduzir custos e minimizar riscos associados, uma vez que a receita proveniente do etanol ajudaria a equilibrar os elevados investimentos exigidos pelas rotas termoquímicas (Guimarães et al., 2023).

Dentre as rotas termoquímicas existentes, destacam-se a combustão, a carbonização, a gaseificação, a pirólise e a liquefação térmica (Cheirslip; Maneechote, 2022). A liquefação térmica consiste em um processo conduzido sob condições de elevada temperatura e pressão, no qual ocorrem reações de quebra de ligações químicas, como despolimerização, descarboxilação e rearranjos moleculares (Abbas et al., 2025). Nesse processo, as macromoléculas presentes na biomassa lignocelulósica são termicamente degradadas e desestruturadas em fragmentos de menor massa molecular e alta reatividade. Esses intermediários, por sua vez, podem recombinar-se por meio de reações de repolimerização, originando uma variedade de produtos finais. A distribuição e composição desses produtos estão fortemente associadas às condições operacionais, tais como temperatura, pressão, tempo de reação e à natureza do meio reacional, incluindo solventes e catalisadores (Ahmad et al., 2025). Um dos principais diferenciais da liquefação térmica em relação a outras tecnologias termoquímicas é a possibilidade de processamento direto de biomassa úmida, sem a necessidade de secagem prévia, o que reduz o consumo energético, o tempo de operação e os custos globais do processo. Dessa forma, o processo se configura como uma alternativa promissora para a produção de energia líquida, o bio-óleo (Dave; Kumar; Reddy, 2025).

De acordo com Kruse e Dahmen (2018), a liquefação térmica promove a conversão da biomassa em um bio-óleo com características favoráveis, como maior poder calorífico e menor teor de oxigênio em comparação à biomassa original. Em comparação ao petróleo, o bio-óleo apresenta uma composição complexa, formada majoritariamente por compostos heterocíclicos

de cadeia curta contendo diversos heteroátomos (Le et al., 2024). Este produto pode ser submetido a etapas adicionais, como a desoxigenação, possibilitando a obtenção de hidrocarbonetos líquidos adequados para utilização como combustíveis (Abbas et al., 2025).

Diversos estudos presentes na literatura têm apresentado resultados satisfatórios ao empregar exclusivamente água ou etanol como solventes no processo de liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas. Silva et al. (2024), por exemplo, investigaram a conversão de bagaço e palha de cana-de-açúcar utilizando água como solvente, obtendo rendimentos máximos de bio-óleo de 36 e 31% em massa, respectivamente. Embora a água possa exercer influência positiva sobre o rendimento do bio-óleo, suas severas condições operacionais implicam em elevado consumo energético. Ademais, o uso de água pura como meio reacional tende a resultar na formação de frações expressivas de fase sólida (Abbas et al., 2025; Awadakkam et al., 2025). Araújo et al. (2020) analisaram a liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar em água e etanol puros, obtendo rendimentos máximos de bio-óleo de 18 e 59% em massa, respectivamente. Apesar dos resultados promissores, a aplicação de solventes orgânicos em escala industrial ainda apresenta desafios, principalmente em devido o elevado custo desses compostos, o que compromete a viabilidade econômica do processo (Dong; Liu; Yang, 2024). Com o intuito de contornar essas limitações, têm sido desenvolvidos diversos sistemas de co-solventes aplicados à liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas, baseados em misturas de água com solventes orgânicos, como o etanol.

Trabalhos da literatura, como os de Forero et al. (2022) e Baloch et al. (2018), estudaram o efeito da água e etanol como co-solventes e concluíram que essas combinações de solventes podem apresentar efeitos sinérgicos, promovendo um desempenho superior no processo de liquefação térmica, com aumento no rendimento de bio-óleo e redução na formação de subprodutos indesejáveis. No entanto, estes autores não utilizaram catalisadores, como o K_2CO_3 , o que faz com que o presente trabalho complemente os anteriores.

Diante desse contexto, esse trabalho tem como objetivo geral a produção de bio-óleos por liquefação térmica a partir de duas biomassas, bagaço e palha de cana-de-açúcar, utilizando a mistura água-etanol como solvente. Os objetivos específicos são:

- Avaliar diferentes proporções de misturas de água-etanol e investigar o efeito dessas misturas sobre o rendimento de bio-óleo;
- Analisar e avaliar o efeito das diferentes proporções dos co-solventes sobre poder calorífico superior dos bio-óleos e a eficiência de recuperação energética do processo;

- Utilizando planejamento experimental 2³, avaliar se parâmetros operacionais como, temperatura, tempo de reação e catalisador, influenciam o rendimento de bio-óleo utilizando;
- Analisar e avaliar o efeito dos parâmetros operacionais, como temperatura, tempo de reação e catalisador sobre o poder calorífico dos bio-óleos e a eficiência de recuperação energética do processo;
- Analisar e avaliar a composição química dos bio-óleos obtidos através de análises de CG-EM.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção são apresentados detalhes da liquefação térmica. São abordados os parâmetros e condições que afetam os resultados do processo termoquímico, como a temperatura, o tempo de reação, o catalisador, o solvente e a biomassa. Além disso, são levantadas e discutidas as características dos produtos da liquefação térmica.

2.1 Liquefação térmica

A substituição do petróleo por fontes renováveis tem sido objeto de intensas pesquisas na atualidade, especialmente em razão do aumento das preocupações relacionadas às mudanças climáticas, à crescente demanda energética e à limitação dos recursos naturais. Nesse contexto, diversos tipos de biomassa vêm sendo amplamente empregados na produção de biocombustíveis e compostos químicos, por meio de uma variedade de tecnologias (Beims et al., 2020). O conceito de biorrefinaria constitui um modelo no qual a biomassa é submetida a processos de extração, fracionamento, conversão e separação, com o objetivo de ser utilizada como matéria-prima na produção de diversos produtos, incluindo biocombustíveis, compostos bioativos e biomateriais (Leong et al., 2021). Essa abordagem é considerada uma das principais estratégias da economia circular de base biológica, pois promove o aproveitamento eficiente e sustentável de recursos renováveis por meio de processos biotecnológicos. Nesse cenário, a biomassa lignocelulósica tem se destacado como uma fonte promissora e versátil para a geração de bioenergia e de compostos químicos de origem renovável (Pereira et al., 2025).

Para que um sistema convencional de processamento químico seja modernizado e convertido em uma biorrefinaria, é necessário o aproveitamento de diferentes tipos de biomassa, as quais podem demandar rotas distintas de conversão, tanto bioquímicas quanto termoquímicas (Silva et al., 2025). Entre os processos de conversão termoquímica de biomassa, pode-se citar a gaseificação térmica, carbonização térmica, pirólise e liquefação térmica (Beims et al., 2020). Dentre as diversas condições operacionais associadas aos principais processos de conversão termoquímica da biomassa, a liquefação térmica destaca-se como uma abordagem eficiente para a conversão de biomassa úmida, uma vez que é capaz de operar de maneira eficaz em meio aquoso, exigindo um uso mínimo de solventes orgânicos (Baisch et al., 2025).

Durante o processo, a matéria orgânica é dispersa em um solvente no interior de um reator operando a temperaturas moderadas, que variam entre 200 e 400 °C (Shahbeik et al., 2024). Para que o solvente permaneça no estado líquido durante a reação, o processo é

conduzido sob pressões superiores à sua pressão de vapor, geralmente entre 100 e 250 bar. Esse processo pode ser conduzido com ou sem catalisadores e é eficiente na conversão da biomassa em quatro diferentes frações principais: bio-óleo, fase aquosa, fase sólida e fase gasosa (Khalekuzzaman; Fayshal; Adnan, 2024). A água como solvente promove reações de despolimerização, como hidrólise, descarboxilação e descarbonilação, que atuam sobre os compostos orgânicos presentes na biomassa. Esses compostos são, posteriormente, transformados em bio-óleo por meio de reações de repolimerização (Harisankar et al., 2022). Além da água, solventes orgânicos como metanol, etanol, propanol e fenol, ou suas misturas com água, podem ser utilizados, ampliando as possibilidades de otimização do processo (Ponnusamy et al., 2020).

Diversos tipos de biomassa podem ser convertidos por meio da liquefação térmica, sob diferentes condições operacionais, como temperatura, pressão, tempo e tipo de solvente empregado. O bio-óleo, principal produto, é um líquido orgânico hidrofóbico com baixo teor de oxigênio e alta densidade energética, tendo potencial como um biocombustível promissor. Os coprodutos gerados no processos também possuem valor agregado e podem ser aplicados em diversas áreas industriais (Baisch et al., 2025).

2.1.1 Modo de processamento

O processamento em batelada na liquefação térmica é amplamente reportado na literatura, principalmente devido a ser comumente empregado em reatores de escala laboratorial e por apresentar uma operação relativamente simples (Shah et al., 2021). Esse modo de condução do processo consiste, basicamente, na introdução de uma mistura de biomassa e solvente no reator, com ou sem a adição de catalisadores. Em seguida, o sistema é aquecido até a temperatura estabelecida e, após o tempo de reação predeterminado, inicia-se a etapa de resfriamento, à coleta e à posterior análise dos produtos gerados (Abbas et al., 2025).

Os reatores em batelada requerem um tempo prolongado de aquecimento até a temperatura de reação seja alcançada. Esse prolongado aquecimento pode favorecer a ocorrência de reações secundárias indesejadas, como a formação de compostos intermediários, reações de repolimerização e craqueamento, podendo comprometer tanto o rendimento quanto a qualidade do bio-óleo produzido (Mathanker et al., 2021). Além disso, o modo de operação em batelada apresenta limitações como padrões não uniformes de contato entre os reagentes (Castello; Pedersen, Rosendahl, 2018).

Apesar dessas desvantagens, um dos principais benefícios desse sistema reside em sua elevada tolerância à formação da fase sólida, que pode alcançar de 20 a 30 % sem comprometer significativamente o desempenho do processo. Essa característica permite evitar problemas comuns em sistemas contínuos, como obstruções em tubulações ou dificuldades relacionadas à pressurização e bombeamento da matéria-prima (Abbas et al., 2025; Bautista-Peñuelas et al., 2025).

Liquefação térmica contínua é menos recorrente na literatura, principalmente em razão da maior complexidade envolvida na configuração do sistema e dos custos operacionais mais elevados em comparação ao modo em batelada. Entretanto, quando aplicados em larga escala, os sistemas contínuos demonstram maior eficiência energética e econômica do que os processos descontínuos (Castello; Pedersen, Rosendahl, 2018). Nesse tipo de operação, a água é previamente aquecida até a temperatura de reação desejada e, em seguida, a biomassa é introduzida no reator por meio de sistemas de bombeamento de alta pressão. Uma das principais vantagens da configuração contínua é a capacidade de manter condições operacionais mais estáveis, especialmente no que diz respeito à temperatura, o que contribui para a minimização de reações secundárias indesejadas e, conseqüentemente, para o aumento no rendimento de bio-óleo (Mathanker et al., 2021; Rivas-Arrieta; Biller, 2025).

Apesar dos benefícios potenciais da liquefação hidrotérmica em regime contínuo, a implementação desse modelo em escala industrial ainda enfrenta diversos desafios técnicos e operacionais que precisam ser superados para viabilizar sua aplicação comercial. Entre esses obstáculos, pode-se citar a baixa densidade da biomassa, que pode encarecer as etapas logísticas, e o bombeamento de biomassa pastosa em um sistema de alta pressão, o que demanda equipamentos robustos e maior controle operacional (Beims et al., 2020; Rivas-Arrieta; Biller, 2025).

2.1.2 Biomassa

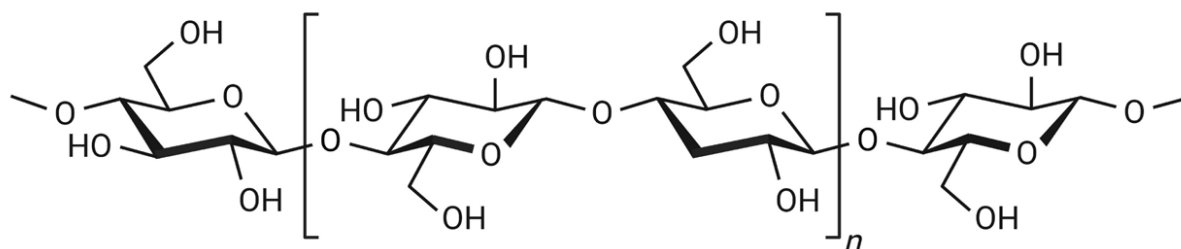
Diferentes tipos de biomassa podem ser submetidos ao processo de liquefação térmica devido às suas propriedades hidrofílicas. As biomassas investigadas para a produção de bio-óleo são classificadas em sete categorias principais: resíduos agrícolas, resíduos florestais, subprodutos do processamento de alimentos, resíduos de origem animal, microalgas, lodo de esgoto e resíduos plásticos. Dentre essas, os resíduos agroindustriais destacam-se como uma das fontes mais abundantes de compostos orgânicos renováveis, sendo constituídos predominantemente por celulose, hemicelulose e lignina (Valencia; Vega; Aburto, 2024).

A indústria sucroenergética brasileira possui forte presença no país, destacando-se pela produção de açúcar, energia elétrica e bilhões de litro de etanol. Como já foi mencionado, essa cadeia produtiva gera volumes significativos resíduos lignocelulósicos, como o bagaço e palha de cana-de-açúcar, os quais possuem elevado potencial para valorização por meio das rotas tecnológicas voltadas à produção de biocombustíveis de segunda geração (Guimarães et al., 2021). Em relação à composição química, a celulose e a lignina presentes no bagaço e na palha de cana-de-açúcar apresentam proporções relativamente semelhantes. Segundo Alokika et al. (2021), o bagaço de cana-de-açúcar é constituído por frações mássicas de celulose entre 32 e 45%, hemicelulose entre 20 e 32% e lignina entre 17 e 32%. De forma análoga, a palha de cana-de-açúcar apresenta teores de celulose variando entre 31 e 45%, hemicelulose entre 20 e 30% e lignina entre 12 e 31% (Aguiar et al., 2021).

2.1.2.1 Celulose

A celulose é um polissacarídeo constituído por monômeros de D-glicose interligados por ligações β -1,4-glicosídicas, conforme representado na Figura 1. Devido às suas características de biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade, elevada flexibilidade e resistência mecânica, a celulose tem sido amplamente empregada em diversas aplicações industriais, como na fabricação de papel, papelão, têxteis, alimentos e produtos farmacêuticos (Ventura-Cruz; Tecante, 2021). Sua relevância está associada, principalmente, à possibilidade de obtenção de diferentes formas morfológicas, bem como à facilidade de modificações químicas, atribuídas à presença de grupos hidroxila funcionais em sua estrutura (Abou-Yousef et al., 2021).

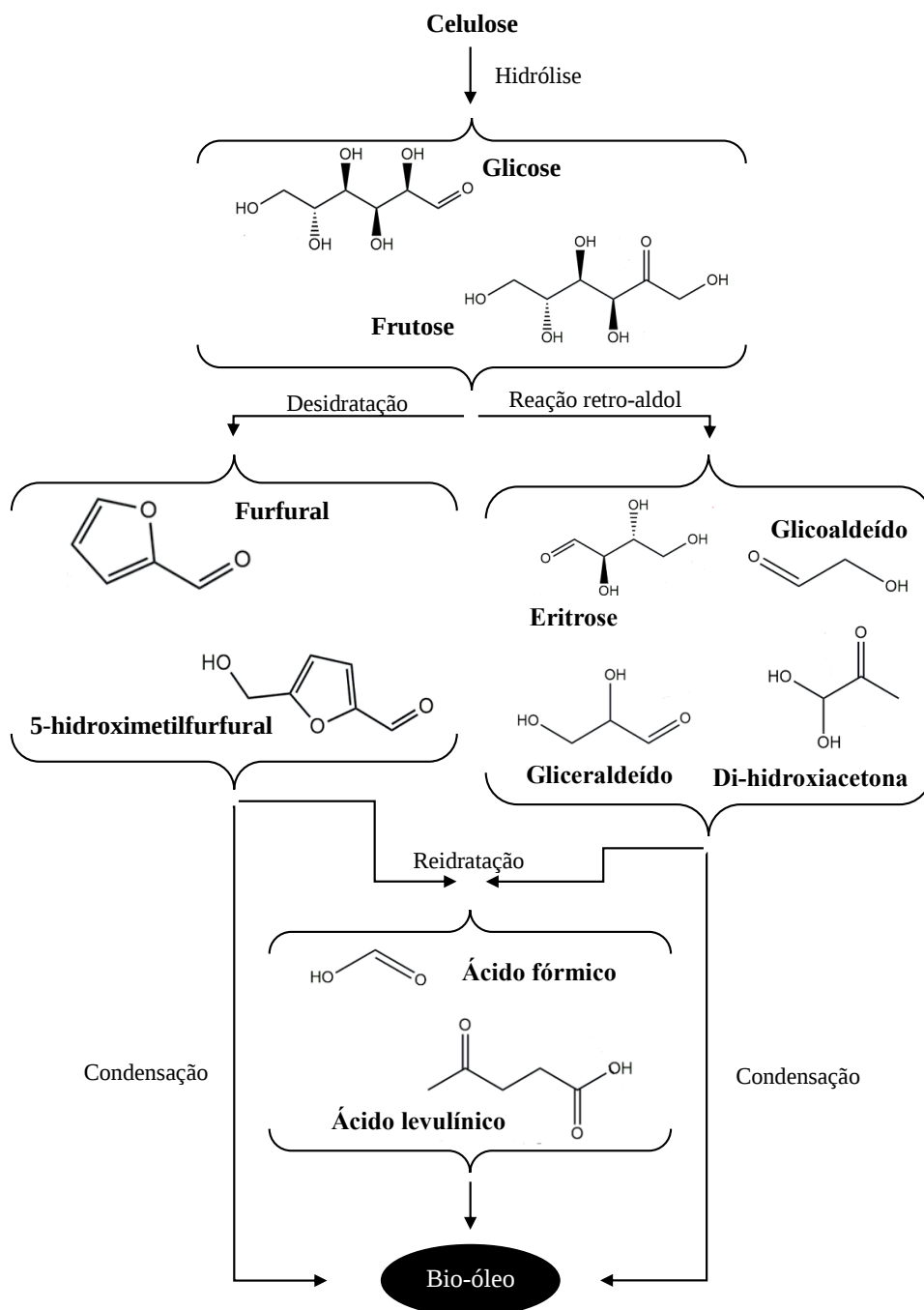
Figura 1 – Monômeros de D-glicose ligados entre si formando a estrutura da celulose.



Fonte: Adaptado de Kumar, Prakash e Panneerselvam (2025).

Um esquema conceitual geral das vias reacionais da celulose sob as condições da liquefação térmica em meio aquoso e sem adição de catalisadores, proposto por Ahmad et al. (2025), é apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo proposto para degradação da celulose sob as condições da liquefação térmica.



Fonte: Adaptado de Ahmad et al. (2025).

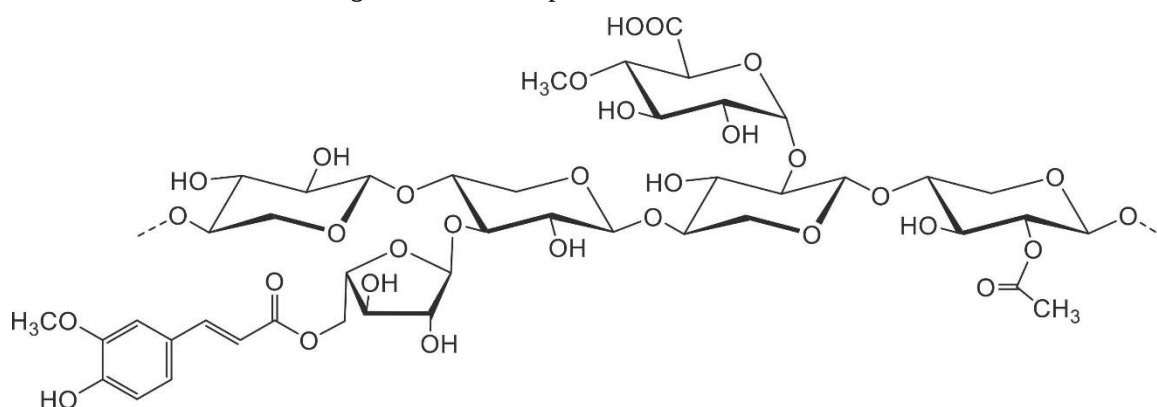
Durante o processo de liquefação térmica, as ligações β -1,4-glicosídicas são inicialmente quebradas, convertendo a celulose em oligossacarídeos e monossacarídeos de

glicose e frutose. Esses, por sua vez, se decompõem em furfural e 5-hidroximetilfurfural a aproximadamente 180 °C, por meio de reações de hidrólise e desidratação. E por reações do tipo retro-aldólica levam à formação de compostos como eritrose, glicolaldeído, gliceraldeído e di-hidroxiacetona. Com o aumento da temperatura para 250 °C, esses compostos sofrem hidratação adicional, resultando na formação de ácido levulínico e ácido fórmico. Em temperaturas acima de 300 °C, ocorre condensação e são produzidos componentes-chave do bio-óleo. A composição do produto torna-se mais complexa, englobando uma ampla gama de compostos, incluindo fenóis, cetonas, hidrocarbonetos, álcoois, ácidos e ésteres (Abbas et al., 2025; Ahmad et al., 2025).

2.1.2.2 Hemicelulose

Ao contrário da celulose, a hemicelulose é um polímero de cadeia curta e altamente ramificada, composto por unidades polissacarídicas contendo cinco e seis átomos de carbono, como D-xilose, β -glucanos e xiloglucano, conforme representado na Figura 3. Esse biopolímero apresenta diversas propriedades relevantes, incluindo biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividade, o que possibilita sua aplicação em uma ampla gama de áreas, tais como alimentos, medicina, energia, indústria química e desenvolvimento de materiais poliméricos (Chen et al., 2022).

Figura 3 – Estrutura polimérica da hemicelulose.

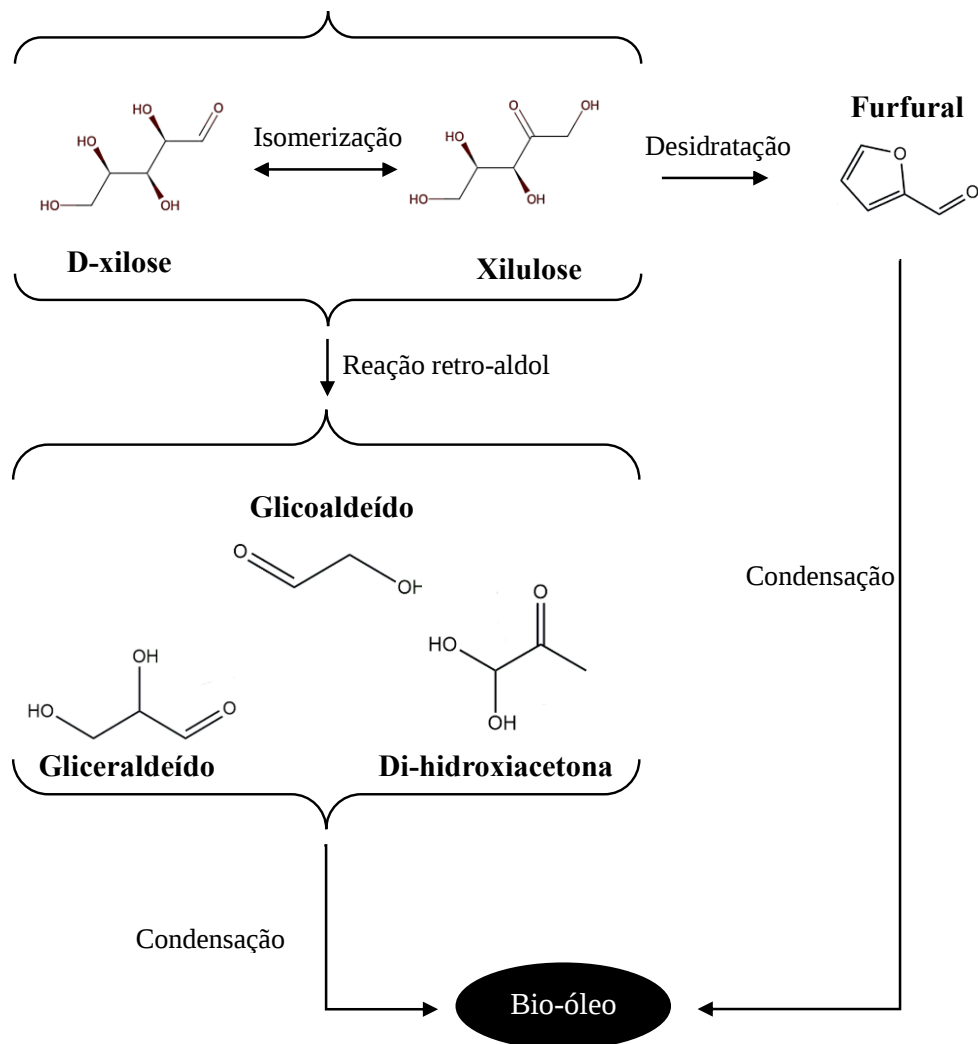


Fonte: Adaptado de Chen et al., (2022).

A D-xilose é o principal composto presente na hemicelulose (de 15 a 30%, em massa), e seu mecanismo de degradação durante a liquefação térmica é semelhante à da glicose. A Figura 4 apresenta um mecanismo reacional proposto por Ahmad et al. (2025) para a

degradação da D-xilose em condições sub e supercríticas, em meio aquoso e sem adição de catalisadores.

Figura 4 – Mecanismo proposto para degradação da D-xilose sob as condições da liquefação térmica.



Fonte: Adaptado de Ahmad et al. (2025).

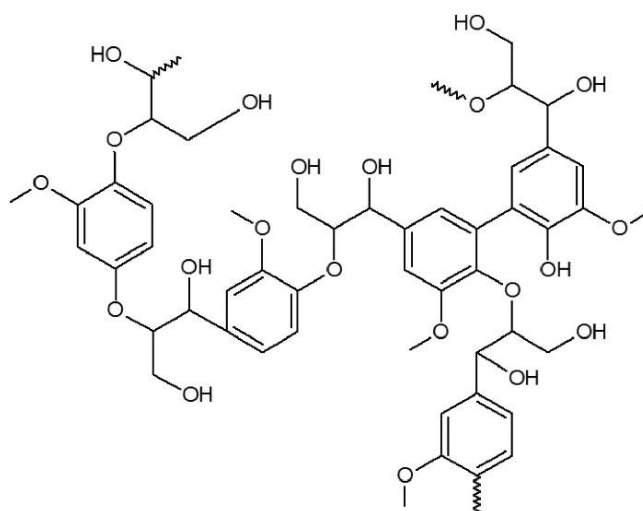
A D-xilose é convertida em xilulose por isomerização e em furfural por desidratação. Em condições subcríticas, o furfural é o principal produto formado. No entanto, sob condições próximas ou superiores ao ponto crítico da água, a xilulose tende a seguir majoritariamente a rota de degradação por retro-aldol. Nessa via, ocorre a clivagem das ligações carbono-carbono entre os carbonos α e β adjacentes ao grupo carbonila, resultando em compostos intermediários como glicoaldeído e gliceraldeído. O gliceraldeído pode ser convertido em glicoaldeído e di-hidroxiacetona. Ao longo do processo, esses intermediários podem ainda participar de reações de condensação entre si, promovendo a formação do bio-óleo. Em meio alcalino, há maior

favorecimento à formação de compostos de cadeia curta, como cetonas, aldeídos e álcoois, provenientes dessas reações (Abbas et al., 2025; Ahmad et al., 2025).

2.1.2.3 Lignina

A lignina é um composto de natureza aromática, cuja estrutura é composta por unidades de fenilpropano que formam uma estrutura polimérica tridimensional, irregular e altamente ramificada, caracterizada por uma predominância de ligações do tipo éter, como representado na Figura 5 (Peijs; Kirschbaum; Lemstra, 2022). A principal dificuldade associada à valorização da lignina reside em sua elevada complexidade estrutural, decorrente de sua constituição polimérica irregular e da diversidade de compostos aromáticos presentes.

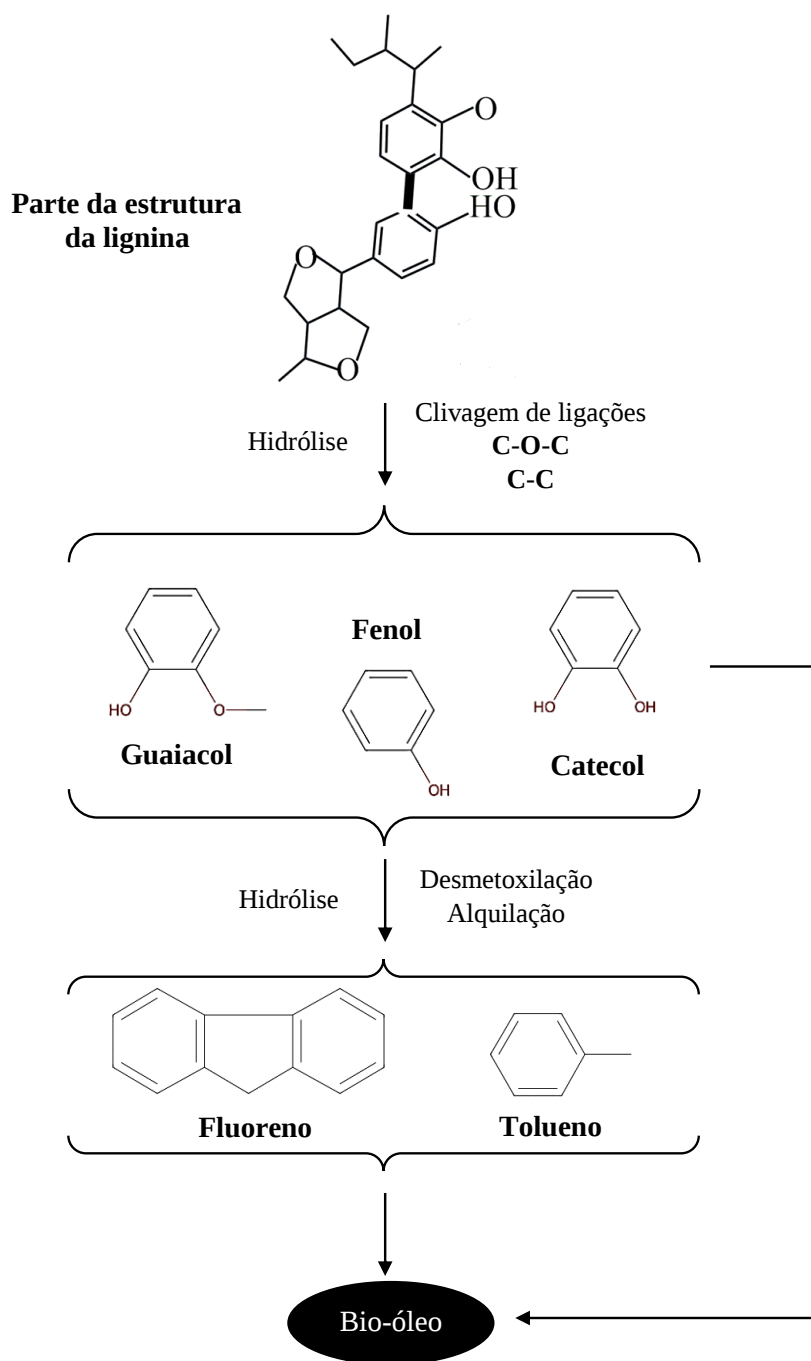
Figura 5 – Estrutura polimérica da lignina.



Fonte: Adaptado de Peijs; Kirschbaum; Lemstra (2022).

A Figura 6 apresenta um mecanismo reacional proposto por Ahmad et al. (2025) para a degradação da estrutura da lignina sob as condições da liquefação térmica, em meio aquoso e sem adição de catalisadores. A degradação da lignina durante a liquefação térmica ocorre, principalmente, por meio de reações de hidrólise, quebra de ligações éter e carbono-carbono, que leva à sua dissolução no solvente, resultando na formação de compostos fenólicos, como catecol, fenol e guaiacol. O aumento da temperatura intensifica as reações de hidrólise, desmetoxilação do anel benzênico e alquilação do anel aromático, promovendo a formação de hidrocarbonetos aromáticos alquilados e oligômeros aromáticos (Abbas et al., 2025; Ahmad et al., 2025).

Figura 6 – Mecanismo geral de reação da lignina sob condições da liquefação térmica.



Fonte: Adaptado de Ahmad et al. (2025).

2.1.3 Solventes

Na liquefação térmica, a escolha do solvente exerce influência decisiva sobre o rendimento, a composição e demais propriedades dos produtos obtidos, sendo, portanto, um fator crítico para a eficiência do processo. A seleção adequada do solvente deve considerar não apenas a maximização do rendimento, mas também a otimização da eficiência energética da

conversão (Khalekuzzaman; Fayshal; Adnan, 2024). Durante o processo, o solvente desempenha múltiplas funções fundamentais, como a decomposição da biomassa por meio de reações de hidrólise ou solvólise, além de atuar como doador de hidrogênio ativo. Inicialmente, promove a quebra das cadeias poliméricas da matéria-prima, desencadeando reações secundárias como craqueamento, desidratação, desidrogenação, hidrodesoxigenação, descarboxilação e decarbonilação. Os fragmentos moleculares formados podem, então, sofrer transformações adicionais por meio de reações de condensação, ciclização e polimerização, resultando em uma ampla variedade de compostos com diferentes massas molares (Yan et al., 2023; Jiang et al., 2021).

2.1.3.1 Água

A água é o solvente mais amplamente utilizado nos processos de liquefação térmica, devido à sua baixa toxicidade, baixo custo e perfil ambientalmente sustentável. Durante o processo, ela exerce múltiplas funções, atuando simultaneamente como solvente, reagente e catalisador, o que favorece a ocorrência e a sinergia entre diversas reações químicas. Sua presença no meio reacional possibilita o início da clivagem de ligações químicas no substrato, promovendo a formação do bio-óleo (Jain et al., 2024). Uma das principais vantagens da utilização de água como solvente é a capacidade de processamento biomassas com elevado teor de umidade, superior a 70%, o que contribui para a redução do tempo de processamento e para a economia de energia, uma vez que elimina a necessidade de uma etapa prévia de secagem da matéria-prima (Prestigiacomo; Scialdone; Galia, 2022). Além disso, a água contribui para a separação eficiente do bio-óleo em relação aos demais produtos ao final do processo, otimizando a recuperação dos produtos, principalmente o bio-óleo (Qiu et al., 2025).

As propriedades físico-químicas da água como massa específica, viscosidade, condutividade térmica, constante dielétrica, produto iônico, capacidade de formar ligações de hidrogênio, coeficiente de difusão e solubilidade, sofrem alterações significativas sob altas temperaturas e pressões (Tabela 1). Essas mudanças favorecem a extração de compostos orgânicos da biomassa lignocelulósica. O produto iônico da água, por exemplo, aumenta com a elevação da temperatura, podendo alcançar até três ordens de magnitude próximo ao ponto crítico (373 °C e 220 bar). Em contrapartida, a constante dielétrica diminui drasticamente (Laredo; Reza; Ruiz, 2023). Essa combinação de baixa constante dielétrica, elevado produto iônico e alta difusividade possibilita a dissolução eficiente de compostos orgânicos da biomassa nas proximidades do ponto crítico. Além disso, o aumento do produto iônico torna o meio mais

ácido, favorecendo a hidrólise da biomassa lignocelulósica (Gundupalli; Bhattacharyya, 2021). Contudo, é importante ressaltar que, sob altas pressões e temperaturas acima do ponto crítico, a água se transforma em um fluido supercrítico. Portanto, compreender o comportamento da água diante de variações de temperatura e pressão é essencial para a aplicação eficaz dessa tecnologia (Ahmad et al., 2025).

Tabela 1 – Propriedades da água em diferentes condições.

Propriedade	Condições normais	Subcrítica	Supercrítica
Temperatura (°C)	25	350	400
Pressão (bar)	1	170	250
Massa específica (kg/m ³)	997,4	570	166,5
Constante dielétrica	78,5	14,9	3,8
pK _w ¹	14	11,6	16,6

¹ logaritmo negativo do produto iônico

Fonte: Adaptado de Moustafa et al. (2025).

Diversos trabalhos na literatura têm reportado resultados satisfatórios utilizando exclusivamente água como solvente no processo de liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas. Silva et al. (2024), por exemplo, investigaram a conversão de bagaço e palha de cana-de-açúcar, obtendo rendimentos máximos de bio-óleo de 36,4 e 30,9% em massa, respectivamente. De forma similar, Chaudhary et al. (2024) analisaram a liquefação térmica de palha de cevada e obtiveram rendimento máximo de bio-óleo de 42,7% em massa. Apesar da influência positiva no rendimento do bio-óleo que a água como solvente na liquefação térmica apresenta, as severas condições operacionais em regime sub e supercríticas da água demandam um consumo energético elevado (Abbas et al., 2025). Além disso, o uso de água pura como meio reacional tende a gerar frações consideráveis de fase sólida (Awadakkam et al., 2025). Conforme destacado por Yang et al. (2023), o bio-óleo produzido exclusivamente com o uso de água apresenta elevada viscosidade e alto teor de oxigênio, características que comprometem sua qualidade. Visando superar essas limitações, solventes orgânicos, como o etanol, têm sido propostos como alternativas promissoras para aplicação nesse processo.

2.1.3.2 Etanol

Diferentemente da água, o etanol apresenta ponto crítico significativamente mais baixo (243 °C e 63 bar), o que possibilita a realização do processo de liquefação térmica em condições mais brandas. Essa característica contribui para maior eficiência no processo, favorecendo a transferência de massa e calor durante a reação (Baloyi; Patel, 2024). O uso de solventes alcoólicos como o etanol tem se mostrado promissor na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas. Solventes com capacidade doadora de hidrogênio participam ativamente da degradação térmica dos polímeros, influenciando o rendimento e a distribuição de hidrocarbonetos no bio-óleo. Além disso, esses solventes favorecem a geração de hidrogênio *in situ* sob condições sub ou supercríticas, o que contribui para a estabilização de intermediários reacionais, inibindo reações secundárias como a aromatização e a condensação, e, consequentemente, suprimindo a formação de fase sólida (Ocal; Recepoglu; Yuksel, 2024; Oliveira et al., 2024).

Estudos na literatura têm demonstrado resultados promissores com a utilização do etanol como solvente na liquefação térmica de biomassas. Hao et al. (2023), por exemplo, ao compararem a água e o etanol como solventes, observaram um aumento expressivo no rendimento de bio-óleo, passando de 10 para 60% em massa com o uso do álcool. De forma semelhante, Song et al. (2022) investigaram a liquefação térmica de serragem de madeira utilizando etanol como solvente e obtiveram um rendimento máximo de bio-óleo de 57% em massa.

Apesar desses resultados positivos, a aplicação de solventes orgânicos em escala industrial ainda enfrenta desafios, principalmente devido ao elevado custo desses compostos, o que compromete a viabilidade econômica do processo. Tanto a água quanto os solventes orgânicos apresentam vantagens e limitações quando empregados isoladamente como meio de liquefação (Dong; Liu; Yang, 2024). A fim de superar essas restrições, têm sido desenvolvidos diversos sistemas de co-solventes, compostos por misturas de água com solventes orgânicos ou entre diferentes solventes orgânicos. Evidências experimentais indicam que essas combinações podem exercer efeitos sinérgicos, resultando em melhores desempenhos no processo de liquefação térmica, com aumentos no rendimento de bio-óleo e redução na formação de subprodutos indesejáveis (Ming et al., 2024).

2.1.3.3 Mistura água-etanol

O uso de co-solventes na liquefação térmica tem se mostrado uma alternativa eficiente para superar as limitações do uso exclusivo da água. Quando combinados com a água, esses solventes orgânicos ajudam a dissolver melhor os componentes da biomassa, facilitando sua decomposição e aumentando a eficiência do processo. Entre os co-solventes mais utilizados estão os álcoois, como metanol, etanol e glicerol. A escolha do co-solvente deve levar em conta o tipo de biomassa utilizada e os objetivos desejados com o processo, como aumentar o rendimento ou melhorar a qualidade do bio-óleo (Kumar; Prakash; Panneerselvam, 2025).

Sob condições de alta temperatura e pressão, solventes próticos e polares, como a água e o etanol, mostram-se especialmente eficientes na quebra da estrutura da celulose. Isso ocorre porque esses solventes conseguem formar ligações de hidrogênio, facilitando a desorganização da estrutura cristalina e a quebra das ligações glicosídicas (Ocal; Recepoglu; Yuksel, 2024). Esse comportamento segue o princípio de que substâncias com características semelhantes tendem a se dissolver melhor entre si. Assim, polímeros altamente polares, como a celulose e a hemicelulose, são mais facilmente solubilizados em solventes também polares. Além disso, com o aumento da temperatura, há uma diminuição na polaridade e na constante dielétrica dos solventes, o que, apesar de parecer contraditório, favorece a dissolução de compostos hidrofóbicos formados durante o processo, contribuindo para um maior rendimento na produção de bio-óleo (Baloch et al., 2021). A Tabela 2 apresenta estudos da literatura que avaliaram a influência da utilização de água e etanol como co-solventes no processo de liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.

A utilização de misturas de etanol e água na liquefação térmica tem sido amplamente relatada na literatura. A presença de uma quantidade significativa de água no sistema é considerada benéfica para a produção de bio-óleo. Por outro lado, o uso de solventes orgânicos visa aumentar o rendimento do bio-óleo, ao mesmo tempo em que contribui para a redução do teor de oxigênio, resultando em um produto com maior poder calorífico. Quando existem interações específicas entre os solventes e os solutos, como ligações de hidrogênio ou interações π - π , os co-solventes podem exercer influência relevante sobre as reações de extração e na quebra térmica dos polímeros (Baloch et al., 2021).

Tabela 2 – Estudos que avaliaram diferentes proporções de água-etanol na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Fração mássica água-etanol	Rendimento de bio-óleo em massa (%)	Resultados relevantes	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar e polietileno	60-40	39,0	Diferentes proporções dos solventes resultaram em mecanismos de reação distintos.	Baloch et al., 2021
Lignocelulose	40-60	36,6	A adição do etanol levou ao aumento do poder calorífico do bio-óleo.	Wu et al., 2019
Resíduos florestais	70-30	30,0	O etanol suprimiu a formação da fase sólida e diminuiu o teor de oxigênio no bio-óleo em 3%.	Awadakkam et al., 2025
Serragem de cânfora	50-50	61,5	A mistura água-etanol promove o rendimento e qualidade do bio-óleo.	Pan et al., 2018
Sabugo de milho	50-50	50,0	A mistura dos solventes melhorou simultaneamente o rendimento e a qualidade do bio-óleo.	Zhao et al., 2021
Resíduos de palma	60-40	40,8	A mistura de solventes proporcionou elevado rendimento de bio-óleo.	Teoh et al., 2025

2.1.4 Temperatura

A temperatura de reação é um fator crucial na liquefação térmica da biomassa, pois influencia diretamente a formação e a distribuição dos produtos gerados, influenciando tanto a qualidade e o rendimento do bio-óleo quanto dos outros produtos (Dave; Kumar; Reddy, 2025). A elevação da temperatura fornece a energia térmica necessária para superar a energia de ativação exigida na fragmentação das diferentes ligações durante o processo de despolimerização da biomassa (Madikizela; Isa, 2023). A escolha da temperatura ideal deve ser feita de acordo com os produtos desejados. De modo geral, temperaturas inferiores a 250 °C são mais adequadas para a produção de resíduos hidrossolúveis, encontrados na fase aquosa, enquanto em faixas de temperatura moderada, entre 250 e 450 °C, predominam as reações iônicas, que favorecem a despolimerização e a quebra gradual das macromoléculas da biomassa, promovendo a formação de bio-óleo (Dave; Kumar; Reddy, 2025). Já temperaturas

superiores a 450 °C favorecem reações de degradação secundária e as reações de Boudouard (Equação 1), nas quais ocorre a repolimerização do bio-óleo em sólidos ou sua decomposição em frações gasosas, resultando em uma diminuição do rendimento de bio-óleo (Shahbeik et al., 2024). Dessa forma, o controle adequado da temperatura de reação é fundamental para maximizar a produção de bio-óleo e minimizar os efeitos de degradação secundária (Abbas et al., 2025).



A determinação da temperatura operacional influencia as propriedades físico-químicas do solvente que podem sofrer alterações significativas sob condições sub e supercríticas (Awadakkam et al., 2025). A Tabela 3 apresenta uma seleção de estudos da literatura que investigaram o efeito da temperatura no processo de liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.

Tabela 3 – Estudos que avaliaram diferentes temperaturas na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Temperatura (°C)	Rendimento		Referência
		de bio-óleo em massa (%)	Resultados relevantes	
Sabugo de milho	300	29,2	Temperaturas acima de 300 °C diminuíram a formação de bio-óleo	Mathanker et al., 2020
Madeira de carvalho	330	32,9	O rendimento de bio-óleo apresenta crescimento linear até 320 °C, seguido por um incremento modesto entre 320 e 330 °C, sugerindo que operar acima de 330 °C não seria vantajoso.	Caprariis et al., 2020
Resíduos de coco	300	32,7	Otimizar a temperatura favorece efetivamente o rendimento e poder calorífico do bio-óleo	Gundupalli; Bhattacharyya, 2021
Bagaço de cana-de-açúcar	320	36,3	A temperatura influenciou fortemente o rendimento e poder calorífico do bio-óleo.	Yerrayya et al., 2022
Palha de milho	300	32,5	A temperatura foi o parâmetro crítico para o rendimento do bio-óleo	Zhang et al., 2019

Tabela 3 – Estudos que avaliaram diferentes temperaturas na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas (continuação).

Biomassa	Temperatura (°C)	Rendimento	Resultados relevantes	Referência
		de bio-óleo em massa (%)		
Bagaço de cana-de-açúcar	300	36,0	Os maiores rendimentos de bio-óleo foram obtidos em condições reacionais mais brandas.	Silva et al., 2024
Palha de cana-de-açúcar	300	31,0		
Resíduos de mamona	300	21,2	A temperatura apresentou sinergia com o uso de catalisadores e favoreceu a formação de bio-óleo	Kaur et al., 2020

2.1.5 Tempo de reação

O tempo de reação refere-se ao período durante o qual a temperatura de reação específica é mantida constante no processo de liquefação térmica (isoterma), excluindo os períodos de aquecimento e resfriamento. A otimização do tempo de reação é um fator que pode ser determinante para maximizar a conversão da biomassa e atingir o poder calorífico desejado do bio-óleo. Sua duração pode influenciar a distribuição dos produtos, favorecendo ou prejudicando o rendimento do bio-óleo (Dave; Kumar; Reddy, 2025). Diversos trabalhos na literatura avaliaram os efeitos do tempo de reação na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas (Tabela 4).

Tempos excessivamente curtos podem resultar em degradação incompleta da matéria-prima, enquanto durações prolongadas inicialmente podem favorecer a conversão da biomassa em bio-óleo. Contudo, tempos extensos podem promover a degradação do bio-óleo via craqueamento secundário e repolimerização, contribuindo com a formação das fases gasosa e sólida. Além disso, o controle desse parâmetro pode influenciar o poder calorífico do bio-óleo, devido à formação de compostos com maior densidade energética (Yadav; Reddy, 2023; Abbas et al., 2025). O tempo de reação ideal varia para cada biomassa. Além disso, esse parâmetro não é uma variável independente, que interage principalmente com a temperatura de reação, exigindo tempos mais curtos para maximizar o rendimento em temperaturas elevadas e durações mais longas em temperaturas mais baixas (Qiu et al., 2025).

Tabela 4 – Estudos que avaliaram diferentes tempos de reação na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Tempo (min)	Rendimento		Resultados relevantes	Referência
		de bio-óleo	(%)		
Madeira de dendezeiro	15	26,8		A influência do tempo sobre o rendimento de bio-óleo dependeu da influência da temperatura.	Cutz et al., 2023
Resíduos de oliveira	0 ^a	37,2		O rendimento de bio-óleo decaiu de 37 para 33% com aumento do tempo de 0 para 60 min.	Dahdouh et al., 2023
Resíduos de pinheiro	30	38,0		O rendimento de bio-óleo atingiu o máximo aos 30 min, então diminui com o aumento do tempo.	Zhou et al., 2022
Palha de milho	15	19,4		O tempo não influenciou significativamente no rendimento de bio-óleo.	Nava-Bravo et al., 2025.
Bagaço de cana-de-açúcar	0 ^a	36,0		A influência do tempo sobre o rendimento do bio-óleo dependeu da influência da temperatura.	Silva et al., 2024
Palha de cana-de-açúcar	0 ^a	31,0			
Palha de trigo	40	29,0		O rendimento de bio-óleo atingiu o máximo aos 40 min, então diminui com o aumento do tempo.	Pattnaik et al., 2025

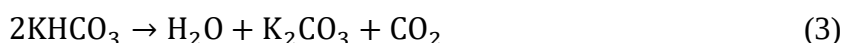
^a Tempos de 0 min representam processos sem etapa isotérmica.

2.1.6 Catalisador

Catalisadores empregados na liquefação térmica são geralmente classificados em duas categorias principais: catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. A aplicação eficiente e adequada de catalisadores pode melhorar significativamente os rendimentos do processo de liquefação térmica, além de possibilitar a realização da reação em condições mais brandas de temperatura e pressão. Isso ocorre porque os catalisadores favorecem reações desejadas enquanto inibem reações secundárias, como craqueamento excessivo e repolimerização, o que contribui para a redução na formação de resíduos e aumento na produção

de bio-óleo (Dave; Kumar; Reddy, 2025). Catalisadores homogêneos são solúveis em água e geralmente compostos por metais alcalinos, ácidos orgânicos e inorgânicos. Devido ao seu baixo custo e ampla disponibilidade, são amplamente utilizados em processos de liquefação térmica (Shah et al., 2022).

Alguns estudos apontam que sais alcalinos, como o carbonato de potássio (K_2CO_3), podem apresentar maior eficiência catalítica na liquefação térmica do que seus respectivos hidróxidos, como o hidróxido de potássio (KOH). Essa superioridade está relacionada à reação do carbonato com a água, que leva à formação hidróxido e bicarbonato (Equações 2 e 3). Estes, por sua vez, podem atuar como catalisadores secundários, contribuindo para a formação de bio-óleo (Mathanker et al., 2021). Além disso, os sais de potássio podem favorecer a repolimerização de produtos oleosos, o que aumenta a polaridade do óleo e facilita a separação entre as fases aquosa e oleosa (Nazari et al., 2015).



Diversos estudos têm avaliado os efeitos do uso do carbonato de potássio como um catalisador homogêneo na liquefação térmica de diferentes biomassas lignocelulósicas, buscando compreender sua influência na distribuição dos produtos gerados ao longo do processo. Exemplos representativos desses trabalhos são apresentados na Tabela 5.

O meio alcalino altera o comportamento reacional da biomassa, promovendo o enfraquecimento das interações intramoleculares nas ligações glicosídicas. Isso resulta na diminuição da energia de ativação para reações complexas e na redução da estabilidade térmica de estruturas químicas mais resistentes (Le et al., 2024). Trabalhos da literatura como o de Ocal, Recepoglu e Yuksel (2024), por exemplo, reportaram que o meio alcalino durante a liquefação térmica rompe as barreiras físicas presentes na biomassa, facilitando a penetração do solvente. Esse efeito amplia a separação entre as ligações estruturais da celulose e da lignina, aumentando a exposição da estrutura interna e favorecendo a degradação. Dessa forma, quando utilizados em concentrações adequadas, os catalisadores alcalinos trazem benefícios ao processo de liquefação térmica, contribuindo para o aumento do rendimento de bio-óleo (Song et al., 2024).

Tabela 5 – Estudos que avaliaram o uso do carbonato de potássio na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Concentração de K₂CO₃ em relação a biomassa (%)	Rendimento de bio-óleo em massa (%)	Resultados relevantes	Referência
Palha de trigo	2	32,3	O catalisador promoveu o rendimento de bio-óleo em cerca 5% e suprimiu a formação de fase sólida.	Seehar et al., 2020
Caule de trigo	2	28,8	A combinação do catalisador alcalino e água em condições subcríticas demonstrou ser eficiente em termos de rendimento e qualidade de bio-óleo.	Marrakchi et al., 2023
Palha de milho	10	14,5	A influência do catalisador no rendimento do bio-óleo depende da temperatura de reação.	Carpio et al., 2022
Palha de cevada	10	36,7	O catalisador influenciou positivamente no rendimento e poder calorífico do bio-óleo.	Zhu et al., 2022
Resíduo de carvalho	0,5	27,7	O catalisador influenciou o rendimento de bio-óleo e seu poder calorífico.	Hwang et al., 2018
Palha de arroz	5	33,8	A adição do catalisador reduziu o teor de ésteres no bio-óleo.	Yerrayya et al., 2020

2.1.7 Produtos da liquefação térmica

A liquefação térmica da biomassa pode gerar quatro frações: bio-óleo, fase sólida, fase aquosa e fase gasosa. As composições e os rendimentos de cada uma dessas frações variam significativamente em função do tipo de biomassa empregada e das condições operacionais adotadas. Dentre os produtos obtidos, o bio-óleo é geralmente o mais desejado, razão pela qual grande parte dos estudos visa à maximização de seu rendimento. Contudo, a formação das demais frações é inevitável, ainda que ocorra em menores proporções (Liu et al., 2023).

2.1.7.1 Bio-óleo

O bio-óleo é um líquido viscoso e escuro, com propriedades físicas semelhantes às do petróleo, sendo considerado uma fonte sustentável de energia e produtos químicos. Ele é composto por uma mistura complexa de compostos orgânicos, incluindo aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos (simples e cíclicos). Essa diversidade de compostos faz do bio-óleo uma matéria-prima renovável e promissora para a produção de biocombustíveis e produtos químicos de base biológica (Hu et al., 2023).

O bio-óleo produzido via liquefação térmica possui um poder calorífico elevado, variando entre 20 e 40 MJ/kg, com rendimentos típicos de 20 a 50%. Sua relevância está na versatilidade e na natureza renovável, sendo uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis para aplicações em geração de energia e transporte (Silva et al., 2024). Entre as principais aplicações do bio-óleo destacam-se a produção de combustíveis leves (gasolina e diesel), adesivos, polióis e fenóis (Ahmad et al., 2025). Apesar disso, o bio-óleo apresenta algumas desvantagens em comparação aos derivados de petróleo, como alto teor de água, viscosidade elevada, presença de cinzas, alto teor de oxigênio, acidez e corrosividade. Além disso, a presença de átomos heterocíclicos, como nitrogênio e enxofre, e compostos ricos em oxigênio, pode comprometer sua qualidade, causando corrosão de equipamentos, envenenamento de catalisadores e impactos ambientais negativos. Essas características dificultam o armazenamento, transporte e uso direto do bio-óleo como combustível, exigindo processos de aprimoramento (*upgrade*) e refino para melhorar sua qualidade antes da utilização (Usman et al., 2024).

O *upgrade* do produto da liquefação térmica é essencial para a produção de um bio-óleo com características de combustível aprimoradas. Esse aprimoramento pode ser alcançado por meio de métodos físicos, químicos e catalíticos (Chukaew et al., 2024). Os tratamentos físicos normalmente envolvem filtração, emulsificação e adição de solvente, enquanto os processos químicos incluem reforma, esterificação e desoxigenação. Ao longo do processo de beneficiamento, as principais propriedades do combustível são modificadas para aumentar a estabilidade, melhorar a miscibilidade com combustíveis fósseis, diminuir a viscosidade, reduzir a corrosividade e aumentar o poder calorífico (Zhang et al., 2022). Componentes indesejados no bio-óleo bruto, principalmente compostos oxigenados, podem ser efetivamente removidos por meio da redução do teor de oxigênio por descarboxilação, craqueamento catalítico e hidrodessoxigenação (Kumar et al., 2025). Estudos anteriores relataram diversas estratégias para o *upgrade* de bio-óleos. Ayala-Cortés et al. (2023) evidenciaram que os bio-

óleos obtidos por liquefação térmica de agave e sabugo de milho poderiam ser significativamente aprimorados por meio de hidroxidação em etanol supercrítico, empregando um catalisador de Mo_2C suportado em nanofibras de carbono. O processo resultou em um grau de desoxigenação de até 71%, com aumentos do poder calorífico de 29,1 até 35,2 MJ/kg para bio-óleos derivados de agave, e de 25,6 até 35,3 MJ/kg para aqueles obtidos a partir do sabugo de milho. De forma semelhante, Gao et al. (2024) estudaram a hidrogenação *in situ* de bio-óleos derivados da palha de milho utilizando catalisadores à base de paládio, alcançando redução de até 6,8% no teor de oxigênio e elevação do poder calorífico de 24,0 até 29,8 MJ/kg.

2.1.7.2 Fase aquosa

A fase aquosa é composta por componentes orgânicos hidrossolúveis formados ao longo do processo diluídos em parte do solvente original. As características desse líquido são fortemente influenciadas pela composição da matéria-prima utilizada, especialmente pelas proporções relativas de carboidratos, proteínas e lipídios. De modo geral, sua constituição inclui compostos como ácido acético, ácido fórmico, ácido glicólico, fenóis e álcoois (Basar; Liu; Eskicioglu, 2024).

Diversas estratégias de valorização da fase aquosa já foram propostas na literatura, embora muitas ainda se encontrem em estágios iniciais de desenvolvimento. Diversos estudos têm investigado tecnologias com o objetivo de aproveitar e contornar os principais desafios associados ao reaproveitamento da fase aquosa. Uma das abordagens mais promissoras envolve a separação de compostos químicos de alto valor agregado por meio da extração líquido-líquido, utilizando solventes orgânicos apropriados (Bassoli et al., 2025). Outras estratégias investigadas incluem a recirculação da fase aquosa como solvente no próprio processo de liquefação térmica, a produção de biogás via fermentação anaeróbica, a eletro-oxidação, a oxidação úmida catalítica, processos de separação e concentração voltados à obtenção de compostos orgânicos e o reaproveitamento da fase aquosa no cultivo de microalgas. No entanto, todas essas abordagens apresentam limitações operacionais relevantes, que ainda precisam ser solucionadas para que seja possível sua aplicação contínua e de longo prazo (Beims et al., 2020; Thomsen et al., 2024; Mazhkoo et al., 2025).

2.1.7.3 Fase sólida

A fase sólida gerada no processo de liquefação térmica é composta predominantemente por *biochar*, porções da biomassa original que não foram convertidas, além de uma menor fração de compostos oxigenados (Beims et al., 2020). O *biochar*, obtido a partir da liquefação térmica de biomassa, apresenta composição variável de materiais minerais e orgânicos, dependendo da biomassa de origem, além de possuir elevado poder calorífico, quando comparado a biomassa original, o que permite sua utilização em aplicações energéticas (Baisch et al., 2025).

Diversos estudos têm proposto definições para o *biochar*; entretanto, esses conceitos estão, em sua maioria, associados tanto às particularidades de seu processo de produção quanto às suas potenciais aplicações (Bhattacharya et al., 2024). As principais aplicações da fase sólida como um todo incluem remediação de solos, contribuindo para o sequestro de carbono, a melhoria da fertilidade do solo e a redução da contaminação do solo e das águas subterrâneas (Beims et al., 2020). Além disso, o *biochar* produzido via liquefação térmica pode atuar como aditivo em processos de digestão anaeróbica, promovendo reações de oxirredução que favorecem a geração de metano (Xu; Li, 2021). Dessa forma, o *biochar* desempenha um papel relevante na valorização de materiais carbonáceos, configurando-se como um coproduto de interesse no processo de liquefação térmica. (Ponnusamy et al., 2020).

2.1.7.4 Fase gasosa

Os produtos da fase gasosa representam a menor fração dos produtos gerados no processo de liquefação térmica, correspondendo a aproximadamente de 5 a 10% em massa do total. Essa fração gasosa é composta predominantemente por dióxido de carbono (CO_2), seguida por menores quantidades de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4), que juntos podem representar de 80 a 95% da composição (Basar et al., 2021). A formação desses gases está associada, principalmente, às reações de descarboxilação e descarbonilação. Atualmente, ainda são escassos os estudos voltados à aplicação dos produtos da fase gasosa, os quais têm sido utilizados, de forma limitada, como fertilizante gasoso em estufas, no cultivo de algas e como gás combustível (Xu; Li, 2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve a metodologia adotada no desenvolvimento do trabalho, abrangendo a caracterização das biomassas utilizadas, os procedimentos experimentais empregados e as análises realizadas para a caracterização do bio-óleo obtido.

3.1 Biomassas

As amostras de biomassas utilizadas foram caracterizadas e fornecidas pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), utilizando metodologias internas da instituição. O teor de cinzas totais foi determinado por gravimetria, após aquecimento em mufla com rampa de temperatura controlada. O teor de extrativos também foi obtido por gravimetria, após extrações sucessivas com solvente orgânico e, em seguida, com água. A amostra isenta de extrativos foi submetida à hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico a 72,4%. A solução obtida foi então filtrada para separação das frações líquida e sólida. Na fração líquida, os teores de lignina solúvel foram determinados por espectrofotometria. Na fração sólida, o teor de lignina insolúvel foi determinado por gravimetria. Também foram quantificados, por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), os teores de carboidratos (celulose e hemicelulose). As composições de bagaço e palha de cana-de-açúcar, em termos de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química do bagaço e palha de cana-de-açúcar

Parâmetro	Bagaço	Palha
	Média ± DP ^a (%)	Média ± DP ^a (%)
Celulose	42,6 ± 0,51	37,7 ± 1,18
Hemicelulose	28,7 ± 0,46	29,7 ± 0,14
Lignina solúvel	3,1 ± 0,32	1,9 ± 0,20
Lignina insolúvel	23,3 ± 0,36	19,2 ± 0,20
Extrativos	2,6 ± 0,52	7,4 ± 0,26
Cinzas totais	0,9 ^c	3,3 ^c
BM ^b	101,1 ± 0,21	99,1 ± 1,05

^a Desvio padrão. ^b Balanço de massa. ^c DP não aplicável porque não foi realizado em duplicata.

Fonte: O autor (2025)

As amostras foram moídas em moinho de facas para reduzir o tamanho das partículas para até 0,84 mm e armazenadas em embalagens plásticas e mantidas em temperatura ambiente. A soma das frações de lignina, celulose e hemicelulose corresponde a 97,7% em massa para o bagaço e 88,4% em massa para a palha. A partir da Tabela 6, pode-se esperar que os produtos obtidos por liquefação térmica tendem a apresentar características semelhantes.

3.2 Químicos

Etanol (C_2H_6O ; 99,5%) foi obtido de Neon (Suzano/SP, Brasil), acetona (C_3H_6O ; 99,5%) foi obtida de Química Moderna (Barueri/SP, Brasil), os gases nitrogênio (N_2 ; 99,999%) e oxigênio (O_2 ; 99,999%) foram adquiridos de Air Liquide (São Paulo/SP, Brasil). Todos os químicos e reagentes foram utilizados como recebidos sem etapas adicionais de purificação. Água destilada e deionizada (deionizador Merck, modelo Direct—Q3 UV, Darmstadt, Alemanha) foi empregada nas combinações de solvente com o etanol.

3.3 Otimização da concentração dos solventes

Os ensaios de liquefação térmica foram realizados utilizando uma combinação de água e etanol anidro como solventes. Com o intuito de determinar a proporção ótima de etanol a ser empregada nos experimentos subsequentes do planejamento fatorial (será descrita posteriormente no seção 3.4), foram conduzidos quatro testes preliminares, cada um com duplicata, nos quais foi variado as concentrações de água e etanol no meio reacional. As proporções mássicas de água e etanol adotadas em cada condição experimental estão detalhadas na Tabela 7. A pressão máxima registrada em cada ensaio variou de acordo com a proporção de etanol na mistura de solventes. As reações foram conduzidas a 300 °C, adotando-se uma razão massa/volume entre biomassa e solvente de 1:9. A liquefação térmica ocorreu ao longo das etapas de aquecimento até a temperatura alvo e durante o subsequente resfriamento do sistema, não sendo estabelecido um tempo de reação sob a temperatura constante. Além disso, a Tabela 7 apresenta a temperatura e pressão críticas de cada mistura estimada pelo software DWSIM (versão 9.0.2, Daniel Wagner, Rio de Janeiro, Brasil), com auxílio do pacote termodinâmico Peng-Robinson (PR).

Tabela 7 - Misturas de água-etanol utilizadas.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	T_c¹ (°C)	P_c² (bar)	Fração mássica de água (%)	Fração mássica de etanol (%)
1	300	150	344,3	191,7	80	20
2	300	160	327,7	171,9	70	30
3	300	170	311,5	151,0	60	40
4	300	180	296,2	131,4	50	50

¹ Temperatura crítica da mistura; ² Pressão crítica da mistura.

Fonte: O autor (2025)

Diversos estudos presentes na literatura têm demonstrado resultados promissores quanto à utilização de misturas de água-etanol como solvente para liquefação térmica de biomassas. Baloch et al. (2021), por exemplo, reportaram um rendimento de bio-óleo de 39% em massa a partir da liquefação térmica de uma mistura de bagaço de cana-de-açúcar e polietileno de alta densidade, empregando uma mistura de 60-40 de água-etanol como solvente, sob temperatura de 280 °C. De maneira semelhante, Kim et al. (2022) observaram que a proporção 50-50 de água e etanol resultou em um rendimento de 61,8% em massa de bio-óleo na liquefação térmica de casca e caule de kenaf, uma biomassa lignocelulósica. Adicionalmente, Awadakkam et al. (2025) evidenciaram que o uso de mistura de água e etanol como solvente para liquefação térmica foi mais eficaz para produção de bio-óleo do que a utilização da água pura para a liquefação de resíduos florestais. Nesse estudo, o aumento da concentração de etanol no meio reacional de até 30% em volume promoveu um aumento no rendimento de bio-óleo de 25 para 30% em massa. Contudo, vale destacar que a elevação do teor de solventes orgânicos, embora benéfica à produção de bio-óleo, pode acarretar elevados custos operacionais e impactos ambientais mais expressivos, conforme reportado por Dong, Huang e Yang (2022).

As demais condições reacionais, incluindo temperatura, tempo de reação e presença de catalisador, foram padronizadas em 300 °C, tempo de reação nulo e ausência de catalisador, respectivamente. Essa configuração experimental é fundamentada em evidências disponíveis na literatura, que relatam resultados satisfatórios para a liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas derivadas de resíduos agroindustriais sob condições semelhantes. Silva et al. (2024), por exemplo, relataram os maiores rendimentos de bio-óleo, em fração mássica, a partir do bagaço (36,4%) e da palha (30,9%) quando submetidos à liquefação térmica a 300 °C utilizando água pura como solvente. De forma semelhante, Araújo et al. (2020) reportaram que

a liquefação de bagaço, conduzida à mesma temperatura, utilizando etanol puro como solvente resultou no maior valor para o rendimento de bio-óleo, 59,0% em massa.

A análise estatística dos dados de rendimento de bio-óleo foi conduzida por meio do teste de Tukey, adotando-se um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$), utilizando a linguagem de programação Python (versão 3.6.9, Python Software Foundation, Wilmington, EUA) e a biblioteca *statsmodels*, no ambiente Google Colab (Google LLC, Mountain View, EUA). Essa análise teve como finalidade identificar diferenças estatisticamente significativas entre os rendimentos obtidos sob diferentes proporções de água e etanol utilizadas como solvente. Com base nos resultados obtidos nesses testes preliminares, a concentração de etanol que apresentou valores mais elevados de rendimento de bio-óleo foi adotada nas etapas subsequentes do planejamento experimental.

3.4 Planejamento experimental

A produção de bio-óleo a partir do bagaço e palha de cana-de-açúcar via liquefação térmica foi investigada utilizando um planejamento fatorial de experimentos. Para essa finalidade, para cada biomassa foi adotado um planejamento fatorial completo do tipo 2^3 , totalizando 8 experimentos. Adicionalmente, foi realizado um nono ensaio correspondente ao ponto central do planejamento, no qual todos os fatores foram fixados em seus valores médios. O delineamento experimental incluiu duas repetições dos nove ensaios previstos pelo planejamento.

Os fatores avaliados compreenderam: temperatura (T), tempo de reação (t) e concentração de catalisador (C). Os fatores selecionados para o estudo, assim como seus respectivos níveis, estão descritos na Tabela 8 e foram selecionados com base em metodologias publicadas na literatura. Mathanker et al. (2020), por exemplo, reportaram o maior rendimento de bio-óleo a 300 °C, com tempo de temperatura constante nulo e sem catalisador. Kaur et al. (2020) obtiveram o rendimento máximo de bio-óleo de 21,2% em massa a partir da liquefação térmica catalítica de resíduos de mamona, com uma solução de K_2CO_3 . A variável-resposta considerada neste trabalho foi o rendimento médio de bio-óleo em cada condição e a análise estatística dos dados foi realizada utilizando a linguagem de programação *Python*, com o auxílio das bibliotecas *pandas* e *statsmodels*. Foi ajustado um modelo de regressão linear do tipo OLS (*Ordinary Least Squares*), incluindo os efeitos principais dos fatores T, t e C, além das interações duplas (Tt, TC, tC) e interação tripla (TtC). A partir desse modelo, foram obtidos os coeficientes de regressão, erros padrão, valores-p, intervalos de confiança e o coeficiente de

determinação (R^2). Também foi conduzida uma análise de variância (ANOVA) para verificar a significância estatística de cada fator com base na decomposição da soma dos quadrados e nos testes F.

Tabela 8 – Níveis adotados para o planejamento experimental.

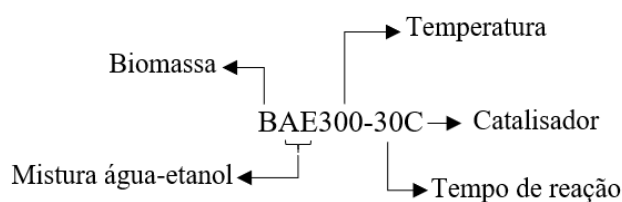
Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	300	325	350
Tempo de reação (min)	0 ^a	15	30
Concentração de catalisador (mol/L)	0	0,025	0,05

^a Tempos de 0 min representam processos sem etapa isotérmica.

Fonte: O autor (2025)

Para facilitar a identificação, os experimentos foram rotulados com base no tipo de biomassa utilizada, na temperatura de reação, no tempo de reação e na presença ou ausência de catalisador, conforme Figura 7. Esses parâmetros foram representados por suas iniciais e respectivos valores. Por exemplo, BAE300-30C refere-se ao experimento realizado com bagaço a 300 °C, durante 30 minutos, e com a adição de catalisador; enquanto PAE350-0 indica o experimento com palha a 350 °C, por 0 minutos, e sem a utilização de catalisador.

Figura 7 – Exemplo de rotulação dada aos bio-óleos produzidos.



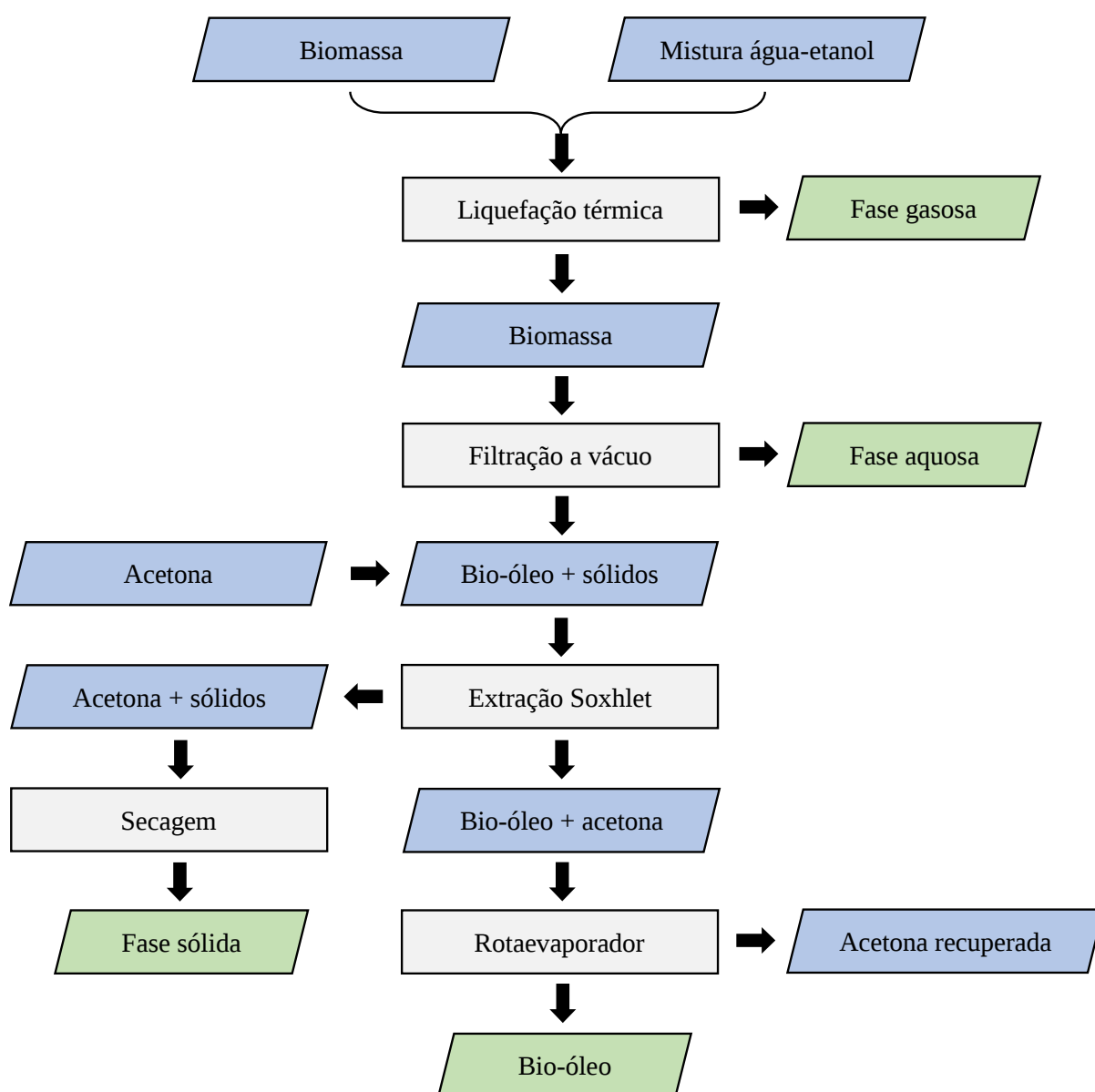
Fonte: O autor (2025).

3.5 Procedimento experimental

Os experimentos foram conduzidos em um reator de alta pressão e alta temperatura (modelo 4576, Parr Instrument Company, Moline, IL, EUA), com capacidade de 250 mL e equipado com agitador magnético acionado mecanicamente. A metodologia foi baseada e adaptada de Silva et al. (2024), e é ilustrada na Figura 8. Quantidades previamente determinadas de biomassa e da mistura de solventes (água/etanol) foram adicionadas ao reator, mantendo uma razão sólido/solvente de 1:9, utilizando-se 12 g de biomassa e 108 g da mistura de

solventes. O reator foi selado e submetido a três ciclos de purga com nitrogênio para remoção do ar residual e criação de uma atmosfera inerte. Em seguida, aplicou-se uma pressão de 50 bar de nitrogênio. O aquecimento do sistema foi realizado por meio de resistências elétricas até a temperatura de reação (300, 325 ou 350 °C), com agitação constante a 100 rpm. Ao atingir a temperatura, mediu-se o tempo de reação (0 min, 15 min ou 30 min). Tempos de 0 min representam processos sem etapa isotérmica. Ao fim da contagem do tempo, iniciou-se o resfriamento com circulação de água fria através da serpentina interna.

Figura 8 – Fluxograma das etapas da liquefação térmica do bagaço e palha de cana-de-açúcar e separação dos produtos.



Fonte: O autor (2025).

Quando a temperatura interna do reator alcançou aproximadamente 40 °C, o reator foi despressurizado e aberto. O conteúdo foi filtrado a vácuo para separar a fase aquosa da fase sólida e do bio-óleo, ambos retidos em papel de filtro. As substâncias aderidas às paredes internas e componentes do reator foram removidas manualmente com algodão embebido em acetona. A separação do bio-óleo da fase sólida foi realizada por extração Soxhlet, utilizando acetona como solvente. O material retido no filtro, juntamente com o algodão utilizado na limpeza, foi colocado em um cartucho e submetido à extração por aproximadamente 8 horas. Após esse tempo, o extrato continha o bio-óleo diluído na acetona, enquanto a fase sólida permaneceu no cartucho. O bio-óleo foi então concentrado em um evaporador rotativo (modelo 165 MA-120, Marconi, Piracicaba, SP, Brasil) a 60 °C e -150 mmHg, removendo-se a acetona e obtendo-se o produto final puro. A conversão das biomassas (X), bem como os rendimentos dos produtos (Y), foram calculados utilizando-se as Equações 4 a 8.

$$X(\%) = \frac{m_{\text{biomassa}} - m_{\text{fase sólida}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (4)$$

$$Y_{\text{bio-óleo}}(\%) = \frac{m_{\text{bio-óleo}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (5)$$

$$Y_{\text{fase sólida}}(\%) = \frac{m_{\text{fase sólida}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad (6)$$

$$Y_{\text{fase gasosa}}(\%) = \left(1 - \frac{m_{\text{bio-óleo}} + m_{\text{fase sólida}} + m_{\text{fase aquosa}}}{m_{\text{biomassa}} + m_{\text{solvente}}} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$Y_{\text{fase aquosa}}(\%) = 100 - Y_{\text{bio-óleo}} - Y_{\text{fase sólida}} - Y_{\text{fase gasosa}} \quad (8)$$

onde m é a massa.

3.6 Caracterização do bio-óleo

Após a realização dos experimentos, as amostras de bio-óleo foram caracterizadas por análises de poder calorífico superior e cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa. Nesta seção são abordadas as metodologias utilizadas em cada caracterização.

3.6.1 Poder calorífico superior

O poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo foi determinado por meio de um calorímetro isoperibólico (modelo 6200, Parr Instrument Company, Moline, IL, EUA). As amostras de foram pesadas em cadinhos metálicos em uma balança analítica com resolução de 0,1 mg, posteriormente inseridos na bomba de combustão. Um fio de algodão foi amarrado ao estopim da bomba para garantir o contato com o bio-óleo e viabilizar a ignição. A bomba foi então selada, pressurizada com oxigênio puro a aproximadamente 30 bar, conectada aos eletrodos do equipamento e submersa em um banho de 2 L de água deionizada, previamente estabilizado a $30 \pm 0,5$ °C. A elevação de temperatura da água, decorrente da combustão completa da amostra, foi utilizada para o cálculo do PCS. A eficiência de recuperação de energia (ERE) da liquefação térmica foi avaliada com base na energia contida no bio-óleo em relação à energia do material de partida, sendo determinada conforme a Equação 9 (Chukaew et al., 2024).

$$\text{ERE}[\%] = \frac{\text{PCS}_{\text{bio-óleo}}[\text{MJ/kg}]}{\text{PCS}_{\text{biomassa}}[\text{MJ/kg}]} \times Y_{\text{bio-óleo}} \quad (9)$$

3.6.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa

As amostras de bio-óleo que apresentaram os maiores rendimentos (BAE300-30C e PAE300-30C) e valores de PCS (BAE350-30C e PAE350-30C) foram submetidas à caracterização por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Para a preparação das amostras, 5 mg de bio-óleo foram dissolvidos em 10 mL de tetrahydrofurano (THF), obtendo-se uma solução com concentração final de 0,5 mg/mL. Em seguida, 1 mL dessa solução foi submetido à derivatização com 110 µL de *N,O*-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA) em frasco-ampola, sendo a mistura aquecida a 60 °C por 30 minutos em estufa. O THF ((CH₂)₄O; 99,9%) e BSTFA (CF₃C[=NSi(CH₃)₃]OSi(CH₃)₃; 99%) foram obtidos de Merck KGaA (Darmstadt, Alemanha).

As análises foram realizadas em um sistema CG-EM do tipo quadrupolo (modelo GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japão), acoplado a um amostrador automático AOC-20i e operando com ionização eletrônica (EI) a 70 eV. Para a separação dos compostos, utilizou-se uma coluna capilar de 60 m × 0,25 mm × 0,25 µm (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, EUA) (Liborio et al., 2024; Alves et al., 2023). A injeção das amostras foi feita no modo

split, com razão de 15,3, mantendo-se a temperatura do injetor em 280 °C. Gás hélio (He; 99,999%) foi empregado como fase móvel, com vazão constante de 1 mL/min, e foi obtido de White Martins (Rio de Janeiro/RJ, Brasil). O método de programação de temperatura do forno consistiu em um aquecimento inicial a 60 °C por 4 minutos, seguido de um aumento de 4 °C/min até atingir 300 °C, esta temperatura foi mantida por mais 10 minutos. Os espectros de massas foram registrados na faixa de m/z 50 a 550 Da. A aquisição e o tratamento dos dados foram conduzidos com o software GCMSsolution (versão 4.54, Shimadzu, Kyoto, Japão). A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos espectros obtidos com as bibliotecas NIST5, NIST5s e NIST21 (Silva et al., 2024), considerando-se válidas as atribuições com índice de similaridade superior a 70%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

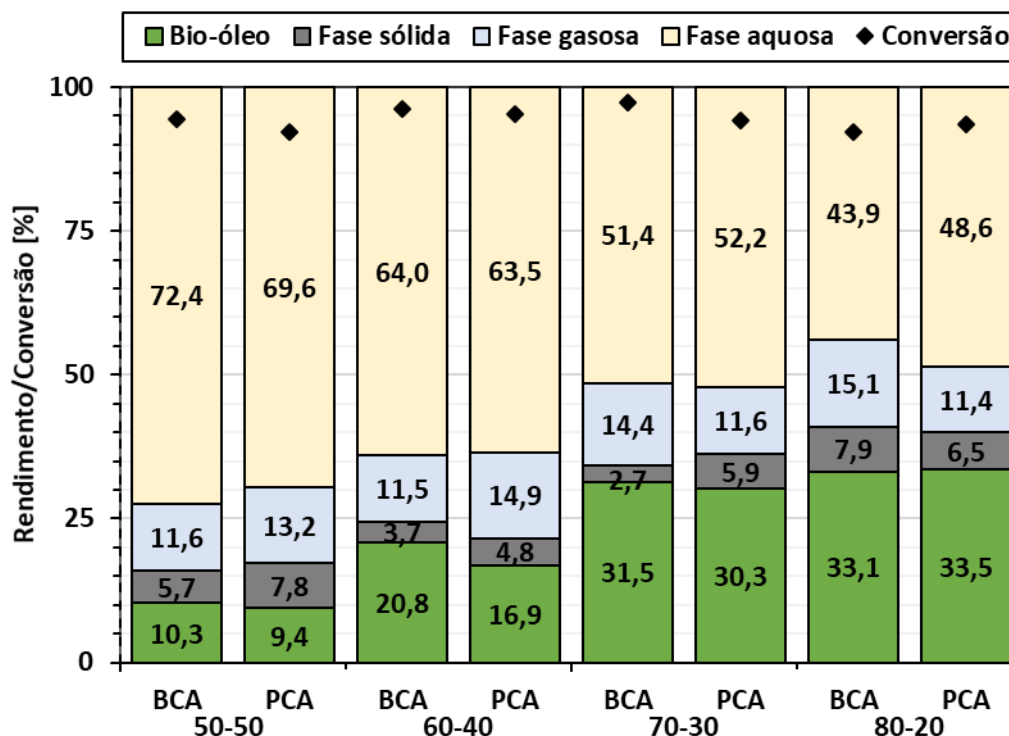
Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos preliminares realizados com o objetivo de otimizar a proporção entre água e etanol que maximize os rendimentos de bio-óleo por meio da liquefação térmica das biomassas. São também apresentados os resultados dos planejamentos experimentais empregados para investigar os efeitos dos parâmetros operacionais, temperatura, tempo de reação e concentração do catalisador, sobre o rendimento de bio-óleo. Por fim, são discutidos os resultados das análises do poder calorífico superior (PCS) e da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) dos bio-óleos produzidos. Os dados obtidos neste estudo são comparados com resultados reportados na literatura, sendo as referências acompanhadas das respectivas condições operacionais utilizadas, tais como a composição da mistura água-etanol, temperatura, tempo de reação e concentração do catalisador.

4.1 Otimização da concentração dos solventes (experimentos preliminares)

A Figura 9 apresenta graficamente os resultados médios de cada produto e da conversão das biomassas obtidos após a realização dos 16 experimentos que compõem os experimentos preliminares. Esses resultados encontram-se nas Tabelas A1 e A2 do Apêndice A, e estão expressos em porcentagem, acompanhados das respectivas médias e desvios-padrão.

A conversão das biomassas permaneceu consistentemente acima de 90%, o que confirma a eficiência do processo de liquefação térmica em degradar a estrutura lignocelulósica. Como o rendimento da fase sólida está inversamente relacionado à conversão da biomassa, sua produção manteve-se baixa em todas as misturas água-etanol, com valores variando entre 5 e 8% em massa. Os rendimentos da fração gasosa foram semelhantes para ambos os materiais, situando-se entre aproximadamente 11 e 15% em massa, o que sugere que as diferenças na composição entre o bagaço e a palha, bem como as diferentes proporções dos solventes utilizados não impactaram tão significativamente sobre os rendimentos das frações sólida e gasosa.

Figura 9 – Efeito da concentração dos solventes na conversão de biomassa e nos rendimentos dos produtos da liquefação térmica de bagaço (BCA) e palha (PCA) de cana-de-açúcar.



Fonte: O autor (2025).

Ambas as biomassas apresentaram rendimentos de bio-óleo e fase aquosa semelhantes, com os maiores valores de bio-óleo obtidos nas proporções de solventes água-etanol de 70-30 e 80-20. Nessas condições, o rendimento de bio-óleo atingiu 31,5 e 33,1% em massa para o bagaço, respectivamente, e 30,3 e 33,5% em massa para a palha, respectivamente. De acordo com o teste de Tukey, não foi identificada diferença estatisticamente significativa entre as condições 70-30 e 80-20 para ambas as biomassas. Ainda assim, a proporção 80-20 foi selecionada como a condição mais favorável, uma vez que demanda menor volume de etanol, o que implica em redução dos custos operacionais e contribui para maior viabilidade econômica do processo de liquefação térmica, principalmente quando aumento de escala for avaliado (Okoro et al., 2024).

Em contraste, os menores rendimentos de bio-óleo foram observados na proporção 50-50 de água e etanol, com valores de 10,3% para o bagaço e 9,4% para a palha em massa. Por outro lado, os rendimentos da fase aquosa apresentaram um aumento expressivo e uma relação inversa clara com os rendimentos de bio-óleo. Os maiores rendimentos da fase aquosa foram registrados na proporção 50-50, com médias de 72,4% para o bagaço e 69,6% para a palha em massa, enquanto os menores valores foram obtidos na proporção 80-20, sendo 43,9 e 48,6% em

massa, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído à solubilidade parcial de certos componentes do bio-óleo na mistura água-etanol. Durante o processo de liquefação, especialmente quando se utilizam misturas com alto teor de etanol, compostos de baixa massa molar e intermediários oxigenados derivados da biomassa podem permanecer dissolvidos na fase aquosa rica em etanol, em vez de migrarem para a fase oleosa. Esse efeito de partição pode resultar na subestimação do rendimento real de bio-óleo e, consequentemente, na superestimação da fração aquosa (Zhao et al., 2022). Uma outra possível explicação para esse comportamento é que, com meio reacional rico em etanol, a mistura solvente atingiu condições supercríticas nas condições operacionais utilizadas (Tabela 7). Esse regime supercrítico pode favorecer a maior solubilização de intermediários na fase aquosa. Em contrapartida, com concentrações mais baixas de etanol ($\leq 30\%$), o processo ocorreu em condições subcríticas, limitando esses efeitos (Awadakkam et al., 2025). Além disso, a presença do etanol no meio reacional pode reduzir a eficiência da hidrólise da biomassa quando utilizado em maiores proporções (Baloch et al., 2021).

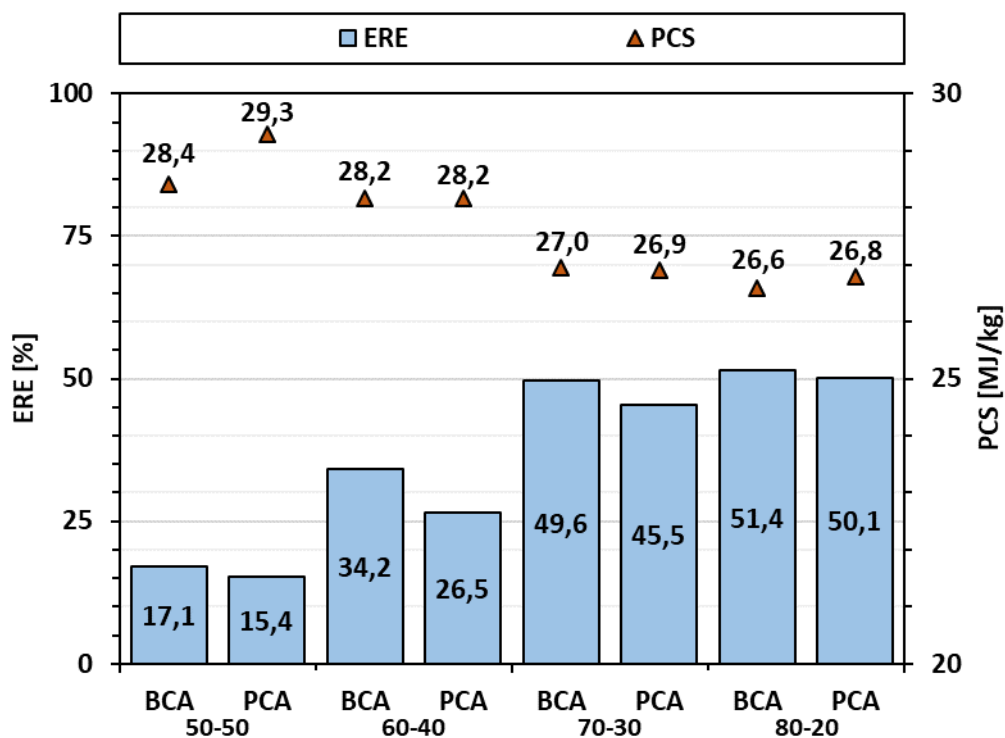
Embora a conversão global da biomassa tenha permanecido elevada, a formação de bio-óleo mostrou-se altamente sensível à interação entre os componentes da mistura solvente, evidenciando um efeito sinérgico. Esse fenômeno já foi observado em estudos anteriores de liquefação térmica de materiais lignocelulósicos. Pan et al. (2018) (50-50, 280 °C, 30 min, sem catalisador), por exemplo, verificaram que a utilização de uma mistura água-etanol foi mais eficaz do que os solventes puros na liquefação de serragem de cânfora a 280 °C. De modo semelhante, Baloch et al. (2021) (60-40, 280 °C, 90 min, sem catalisador) obtiveram um rendimento de bio-óleo de 39% em massa ao empregar uma mistura de bagaço de cana-de-açúcar com polietileno de alta densidade, utilizando como solvente uma proporção de 60-40 de água e etanol. Teoh et al. (2025) (60-40, 275 °C, 30 min, sem catalisador) também relataram rendimento máximo de bio-óleo (40,8% em massa) com uma mistura de água-etanol na proporção 60-40 durante a liquefação térmica de resíduos de palmeira. Os resultados obtidos tanto neste trabalho quanto nos trabalhos citados reforçam o papel decisivo da escolha e proporção dos solventes na eficiência da liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.

4.1.1 Efeito dos solventes no poder calorífico superior dos bio-óleos dos experimentos preliminares

O poder calorífico superior (PCS) quantifica o total de calor liberado durante a combustão de um material, incluindo o calor latente de vaporização da água (Saw et al., 2025).

Esse parâmetro indica a quantidade de energia contida no material, sendo considerado um critério essencial para avaliar a qualidade de combustíveis. Além disso, o PCS pode ser utilizado como um indicador da eficiência do processo de liquefação térmica, refletindo a capacidade do processo em converter biomassa em um produto com elevado valor energético (Mansuri; Shekhawat, 2024). Assim, as 16 amostras de bio-óleos obtidos em diferentes concentrações de solventes para as duas biomassas foram analisadas conforme metodologia descrita para medição de seus PCS. Esses resultados são expressos em MJ/kg e estão acompanhados de suas médias e desvio padrão na Tabela B1 do Apêndice B. A viabilidade energética do processo de liquefação térmica é avaliada por meio da ERE, que relaciona o PCS e rendimento do bio-óleo produzido com o PCS da biomassa conforme a Equação 9 (Chukaew et al., 2024). Para isso, a Figura 10 apresenta os valores médios de PCS dos bio-óleos, juntamente com os respectivos valores de ERE, para cada proporção de água-etanol empregada nas reações com bagaço e palha de cana-de-açúcar a 300 °C.

Figura 10 – Efeito da concentração dos solventes no poder calorífico superior (PCS) e eficiência de recuperação energética (ERE) dos bio-óleos produzidos da liquefação térmica de bagaço (BCA) e palha (PCA) de cana-de-açúcar.



Fonte: O autor (2025).

A proporção 50-50 de água-etanol (m/m) resultou nos maiores valores de PCS dos bio-óleos obtidos a partir de bagaço e palha de cana-açúcar, atingindo 28,4 e 29,3 MJ/kg, respectivamente. À medida que a concentração de etanol no meio reacional diminuiu, observou-se uma leve redução no PCS, com os menores valores registrados para a proporção 80-20, correspondendo a 26,6 MJ/kg para bagaço e 26,8 MJ/kg para palha. Ainda assim, todos os valores de PCS superaram significativamente os respectivos valores das biomassas, que apresentaram 17,1 MJ/kg (bagaço) e 17,9 MJ/kg (palha), evidenciando o efeito de densificação energética promovido pela liquefação térmica. Observou-se uma relação inversa entre o PCS e os rendimentos de bio-óleo: enquanto a razão 80-20 de água-etanol proporcionou os maiores rendimentos e menores valores de PCS, a proporção 50-50 resultou nos menores rendimentos e maiores valores de PCS. Essa tendência também se refletiu na ERE, que seguiu o mesmo comportamento dos rendimentos de bio-óleo, atingindo os maiores valores na condição 80-20, com 51,4% para o bagaço e 50,1% para palha.

O aumento da proporção de etanol na mistura solvente favorece a dissolução de compostos oxigenados menos polares e com maior teor de oxigênio na fase aquosa/etanólica, resultando em um incremento no rendimento da fase aquosa e, consequentemente, em uma redução no rendimento da fase oleosa (Awadakkam et al., 2025). Como resultado, a fase oleosa torna-se relativamente mais rica em compostos oxigenados menos polares e com menor teor de oxigênio, o que contribui para o aumento de seu PCS (Abbas et al., 2025). Na prática, a elevação da proporção de etanol de 20 para 40 ou 50% promove um aumento do PCS em aproximadamente 7%. No entanto, esse acréscimo é acompanhado por uma expressiva redução no rendimento de bio-óleo, que passa de 33% para valores entre 10 e 20%. Dessa forma, o incremento obtido no PCS não compensa a significativa perda no rendimento do bio-óleo.

A maior proporção de etanol no meio reacional resultou em uma redução no rendimento de bio-óleo, mas com uma elevação no valor de seu PCS. Esses resultados podem ser atribuídos ao papel do etanol na redução do teor de oxigênio dos produtos finais, favorecendo a formação de frações mais ricas em hidrocarbonetos e, consequentemente, elevando a densidade energética dos bio-óleos (Yan et al., 2023). Estudos prévios que demonstraram o impacto positivo de solventes orgânicos na melhoria das propriedades energéticas dos bio-óleos estão de acordo com esses resultados. Awadakkam et al. (2025) (70-30, 280 °C, 30 min, 5% de K_2CO_3) relataram uma ERE máxima de 57,4% utilizando a razão 70-30 de água-etanol na liquefação térmica de resíduos florestais. Jiang et al. (2021) (40-60, 275 °C, 30 min, sem catalisador) observaram aumento da ERE de 17,4% com água pura para 36,1% ao empregar uma mistura 40-60 de água-etanol na liquefação térmica de *Amaranthus hypochondriacus* L.,

uma biomassa lignocelulósica. Similarmente, Zhao et al. (2022) (50-50, 300 °C, 30 min, sem catalisador) identificaram que com a razão 50-50 de água-etanol obteve-se os maiores valores de ERE, superando tanto a água quanto etanol puros como solventes da liquefação térmica de serragem de seringueira.

4.2 Planejamento experimental

De acordo com o que foi discutido na seção 4.1, a fração mássica de água-etanol de 80-20 foi a mistura de solventes que proporcionou maiores rendimentos de bio-óleo. Assim, os 18 experimentos do planejamento experimental para cada biomassa foram realizados utilizando essa proporção de solventes. A Tabela 9 apresenta os resultados de rendimento de bio-óleos (variável-resposta) obtido em cada condição experimental.

Os resultados das análises de regressão OLS e da tabela ANOVA encontram-se nas Tabelas C1, C2, C3 e C4 do Apêndice C. A Tabela 10 apresenta os resultados da análise estatística com os respectivos efeitos, erros experimentais, estatística t e p-valores.

Tabela 9 – Matriz de planejamento experimental e respectivas respostas obtidas nos ensaios de liquefação térmica com as duas biomassas com relação ao rendimento de bio-óleo.

Ensaio	Níveis			Rendimento médio $\pm$ DP (%)	
	T	t	C	Bagaço	Palha
1	-1	-1	-1	33,1 $\pm$ 1,00	33,5 $\pm$ 1,25
2	-1	-1	+1	38,6 $\pm$ 0,37	39,3 $\pm$ 0,50
3	-1	+1	-1	38,5 $\pm$ 1,38	36,5 $\pm$ 0,37
4	-1	+1	+1	41,3 $\pm$ 0,79	39,6 $\pm$ 0,79
5	+1	-1	-1	30,9 $\pm$ 1,12	33,3 $\pm$ 0,25
6	+1	-1	+1	32,2 $\pm$ 0,75	34,4 $\pm$ 1,79
7	+1	+1	-1	24,4 $\pm$ 0,46	28,1 $\pm$ 1,58
8	+1	+1	+1	27,3 $\pm$ 0,96	29,1 $\pm$ 0,50
9	0	0	0	38,3 $\pm$ 0,54	39,0 $\pm$ 2,33

Fonte: O autor (2025).

Tabela 10 – Análise estatística

Termo	Efeito	Bagaço ($R^2=0,893$)			Efeito	Palha ($R^2=0,786$)		
		Erro padrão	Estatística t	p-valor		Erro padrão	Estatística t	p-valor
Média	33,84	0,57	59,508	< 0,001	34,77	0,62	56,551	< 0,001
T	-4,62	0,60	-7,658	< 0,001	-3,00	0,65	-4,601	0,001
t	-0,42	0,60	-0,694	0,503	-0,90	0,65	-1,380	0,198
C	1,56	0,60	2,580	0,027	1,36	0,65	2,089	0,063
T x t	-2,44	0,60	-4,052	0,002	-1,74	0,65	-2,665	0,024
T x C	-0,52	0,60	-0,860	0,410	-0,85	0,65	-1,304	0,222
t x C	-0,14	0,60	-0,238	0,816	-0,35	0,65	-0,537	0,603
T x t x C	0,56	0,60	0,922	0,378	0,34	0,65	0,518	0,616

Fonte: O autor (2025).

Para o bagaço, o modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,893, indicando que 89,3% da variação do rendimento pode ser explicada pelas variáveis independentes incluídas. O teste F global do modelo foi estatisticamente significativo ($F = 11,98$; $p\text{-valor} < 0,001$), evidenciando que, coletivamente, os fatores considerados contribuíram de forma relevante para a explicação da variável resposta. A análise dos coeficientes estimados revelou que apenas o fator T apresentou significância estatística ao nível de 1% (coeficiente = -4,62; $p\text{-valor} < 0,001$), indicando uma influência negativa expressiva sobre o rendimento. Em outras palavras, o aumento no nível da temperatura está associado a uma redução média de 4,62 unidades no rendimento, mantendo-se constantes os demais fatores. A interação T x t apresentou significância estatística ao nível de 2% (coeficiente = -2,44; $p\text{-valor} = 0,002$), indicando que a interação entre temperatura e tempo de reação possui influência sobre o rendimento de bio-óleo. Os fatores t e C, bem como as interações T x C, t x C e T x t x C, não apresentaram significância estatística. O fator t apresentou coeficiente de -0,42 e $p\text{-valor}$ de 0,503, sugerindo ausência de efeito sobre o rendimento. O fator C, embora com coeficiente positivo (1,56), não alcançou significância ao nível de 5% ($p\text{-valor} = 0,027$), situando-se em uma zona de tendência positiva moderada. As interação entre t, T e C, exceto T x t, também não demonstraram efeito relevante. Esses resultados foram corroborados pela ANOVA. O fator T concentrou a maior parte da variabilidade explicada, com soma de quadrados igual a 341,33, valor de F elevado (58,64) e $p\text{-valor}$ altamente significativo ($p\text{-valor} = 0,000017$). Sua interação

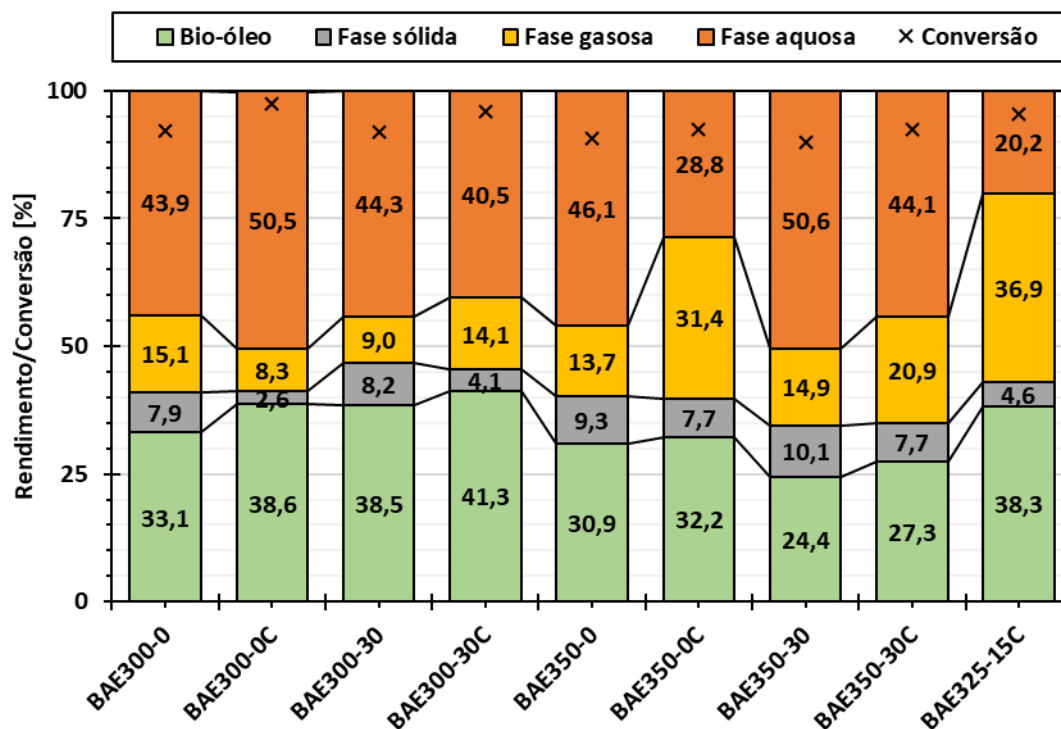
com o tempo, $T \times t$, também apresentou variabilidade explicada ($F = 16,42$, $p = 0,002$). Em contrapartida, os fatores t ($F = 0,48$; $p = 0,503$), C ($F = 6,66$; $p = 0,027$) e as interações $T \times C$ ($F = 0,74$; $p = 0,409$), $t \times C$ ($F = 0,06$; $p = 0,816$) e $T \times t \times C$ ($F = 0,85$; $p = 0,378$) apresentaram contribuições estatisticamente não significativas. Assim, a temperatura e sua interação com o tempo foram os principais responsáveis pela variação do rendimento no modelo analisado, apresentando efeitos negativos e estatisticamente significativos. Os demais fatores e suas interações não mostraram influência relevante dentro do escopo do experimento.

Para a palha, o modelo ajustado apresentou um R^2 de 0,786, indicando que cerca de 78,6% da variabilidade na resposta pode ser explicada pelas variáveis incluídas. O teste F global foi estatisticamente significativo ($F = 5,256$; $p\text{-valor} = 0,00963$), o que demonstra que o modelo, como um todo, possui capacidade explicativa relevante. A análise individual dos coeficientes revelou que apenas a temperatura apresentou significância estatística (coeficiente = $-3,00$; $p\text{-valor} = 0,001$), indicando um efeito negativo sobre o rendimento ao nível de 1%. Já os fatores t (coeficiente = $-0,90$; $p\text{-valor} = 0,198$) e C (coeficiente = $1,36$; $p\text{-valor} = 0,063$) não apresentaram significância ao nível de 5%, embora a concentração do catalisador tenha mostrado uma tendência positiva. As interações entre os fatores não apresentaram significância estatística, indicando ausência de efeitos combinados relevantes. Esses resultados também foram confirmados pela ANOVA: o fator T apresentou o maior valor de soma de quadrados (144,00), acompanhado de um F elevado (21,1663) e $p\text{-valor}$ significativo (0,0009). Os demais termos, t , C , $T \times t$, $T \times C$, $t \times C$ e $T \times t \times C$, apresentaram valores de F baixos e $p\text{-valores}$ acima do nível de significância, corroborando sua irrelevância estatística no modelo. Dessa forma, a temperatura foi o principal responsável pela variação observada no rendimento de bio-óleo, enquanto os demais termos não contribuíram significativamente dentro do contexto experimental considerado.

4.2.1 Efeito dos fatores no rendimento do bio-óleo

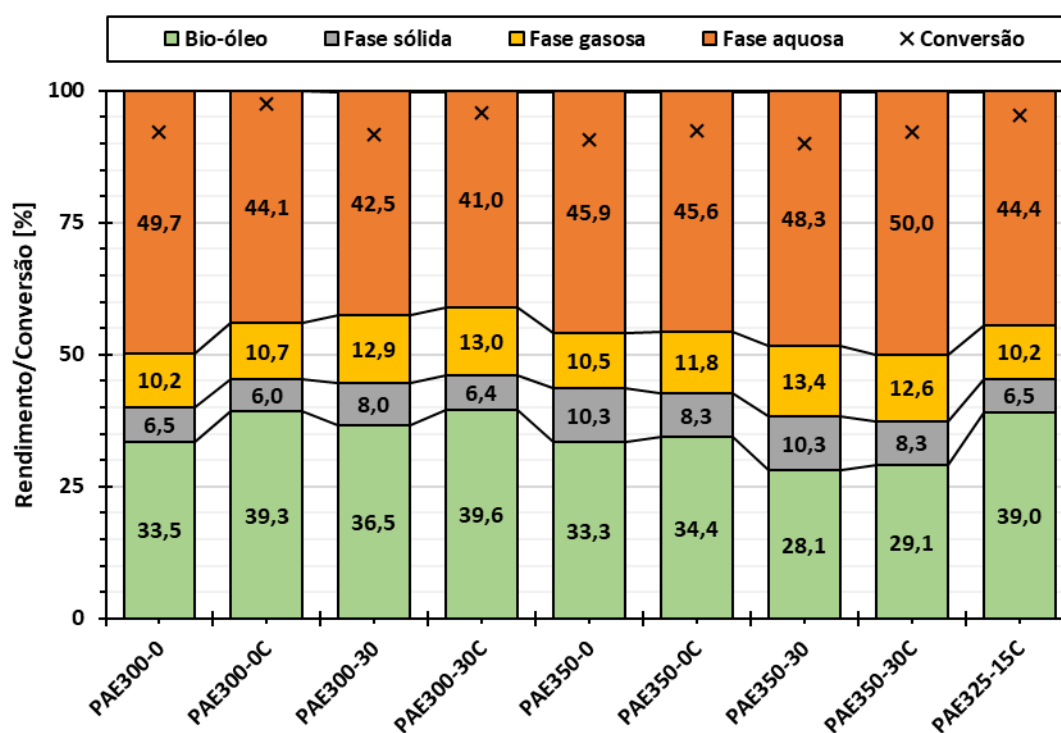
Após a realização dos 18 experimentos que compõem os planejamentos experimentais de cada biomassa, foram obtidos os rendimentos das quatro frações dos produtos em cada um deles. As Figuras 11 e 12 apresentam graficamente os rendimentos médios de cada produto da liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar, respectivamente. Nas Tabelas A3 e A4 do Apêndice A encontram-se os valores médios dos rendimentos e das conversões com seus respectivos desvios. A nomenclatura de cada amostra coletada foi apresentada anteriormente na seção 3.4.

Figura 11 – Conversões médias e rendimentos médios dos produtos da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: O autor (2025).

Figura 12 – Conversões médias e rendimentos médios dos produtos da liquefação térmica de palha de cana-de-açúcar.



Fonte: O autor (2025).

As conversões de biomassa permaneceram elevadas em todas as condições avaliadas, com valores em torno de 90%, demonstrando a eficiência da liquefação térmica na degradação da estrutura lignocelulósica. Contudo, apesar de altas conversões, os rendimentos do bio-óleo variaram significativamente de acordo com as condições experimentais, evidenciando que as condições do processo direcionam os produtos para diferentes frações, como as fases sólida, aquosa e gasosa. Em determinadas condições, como nas configurações 300-30C, 300-0C e 300-30, o rendimento de bio-óleo se destacaram, alcançando frações mássicas de 41,3, 38,6 e 38,5% para o bagaço, e de 39,6, 39,3 e 36,5% para a palha, respectivamente. Por outro lado, em condições como 350-30 e 350-30C, embora a conversão permaneceu elevada, os rendimentos de bio-óleo diminuíram, atingindo cerca de 24,4 e 27,3% para o bagaço, e de 28,1 e 29,1% para a palha, respectivamente.

A redução no rendimento de bio-óleo observada pode estar associada ao uso de temperaturas mais elevadas, que favorecem reações de craqueamento térmico e a formação de compostos voláteis, além de possivelmente aumentarem a conversão da biomassa em outras frações (Baloch et al., 2021). Resultados semelhantes são encontrados na literatura sobre a liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas. Zhu et al. (2015) (100-0, 300 °C, 15 min, sem catalisador) investigaram a liquefação de palha de cevada em uma faixa de temperatura de 280 a 400 °C, e relataram um rendimento máximo de bio-óleo de 34,9% em massa a 300 °C. A partir desse ponto, o aumento da temperatura levou à diminuição do rendimento de bio-óleo, atingindo cerca de 25% a 360 °C. De forma semelhante, Wu et al. (2019) (100-0 e 0-100, 300 °C, 30 min, sem catalisador) estudaram a liquefação térmica de eucalipto e também observaram rendimento máximo a 300 °C. Segundo os autores, temperaturas superiores a esse valor favorecem a formação de fase sólida, reduzindo, assim, o rendimento da fase orgânica. Similarmente, Silva et al. (2024) (100-0, 300 °C, 0 min, sem catalisador) investigaram a liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar utilizando água pura como solvente, e observaram os maiores rendimentos de bio-óleo a 300 °C, alcançando 36% em massa para o bagaço e 31% para a palha.

O tempo de reação considerado neste trabalho foi o período durante o qual o reator é mantido na temperatura final desejada antes de iniciar o ciclo de resfriamento (Mathanker et al., 2020). De modo geral, o aumento desse tempo pode contribuir para uma maior conversão da biomassa. No entanto, o efeito do tempo de reação está intimamente relacionado à temperatura do processo. Em temperaturas mais baixas, o rendimento de bio-óleo tende a aumentar com o tempo de residência até certo ponto, após o qual reações secundárias podem reduzir sua produção. Já em temperaturas mais elevadas, o prolongamento do tempo de reação

pode impactar negativamente sobre o rendimento do bio-óleo devido a reações secundárias, como o craqueamento excessivo, promovendo a formação de *biochar*, aumento da fase gasosa e formação de compostos solúveis na fase aquosa (Kameel et al., 2022; Silva et al., 2024).

Esse comportamento pode ser observado nos resultados obtidos para ambas as biomassas. Por exemplo, nos experimentos a 300 °C, verificou-se um aumento no rendimento de bio-óleo entre as condições 300-0 e 300-30 (5,4% para o bagaço e 3,0% para a palha), bem como entre 300-0C e 300-30C (2,7% para o bagaço e 0,3% para a palha). Por outro lado, nos experimentos realizados a 350 °C, notou-se uma redução no rendimento entre as condições 350-0 e 350-30 (6,5% para o bagaço e 5,2% para a palha), e também entre 350-0C e 350-30C (4,9% para o bagaço e 5,3% para a palha).

Resultados semelhantes são reportados na literatura em estudos que investigaram a influência do tempo de reação na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas. Zhao et al. (2021) (50-50, 300 °C, 30 min, sem catalisador), por exemplo, avaliaram os efeitos do tempo de reação a 300 °C, variando de 15 a 75 minutos, na liquefação térmica de resíduos de milho. Os autores observaram que o rendimento de bio-óleo atingiu um valor máximo de 40,9% em massa aos 30 minutos, diminuindo com o aumento posterior do tempo de reação. De forma similar, Yuan et al. (2022) (100-0, 300 °C, 0 a 120 min, sem catalisador) avaliaram os efeitos do tempo de reação a 300 °C, variando de 0 a 2 horas, na liquefação térmica de uma mistura de palha de arroz e resíduos de polietileno. Os autores observaram que o tempo teve pouca influência nos rendimentos de bio-óleo, aumentando inicialmente de 24,5 para 33,0% em massa com a elevação do tempo de reação até 1,5 h, mas apresentaram uma leve queda para 31,0% em massa quando o tempo foi estendido para 2 h. Essa redução foi atribuída à degradação adicional de parte do bio-óleo em produtos gasosos. Em comparação com o tempo de reação, o ajuste da temperatura é uma estratégia mais eficaz para otimizar a distribuição dos produtos.

É possível notar ainda que a presença do catalisador, K_2CO_3 , promoveu o aumento do rendimento de bio-óleo e da conversão da biomassa nos experimentos. Comparado às condições sem catalisador, o bio-óleo apresentou rendimentos mais altos, como em 300-0 e 300-0C, que elevou cerca de 5,5% para o bagaço e 5,8% para a palha, com catalisador, e 300-30 e 300-30C, que aumentou cerca de 2,8% para o bagaço e 3,1% para a palha. Em todas as condições testadas a 350 °C, para ambas as biomassas, também foi observado um aumento no rendimento de bio-óleo, embora em proporções menores quando comparado aos experimentos realizados a 300 °C. A presença de K_2CO_3 no meio reacional promove a hidrólise da lignina. Sob meio alcalino, a complexa e extensa molécula da lignina pode ser despolimerizada em pequenos oligômeros e até mesmo moléculas monocíclicas. Além disso, os monômeros de glicose, formados pela

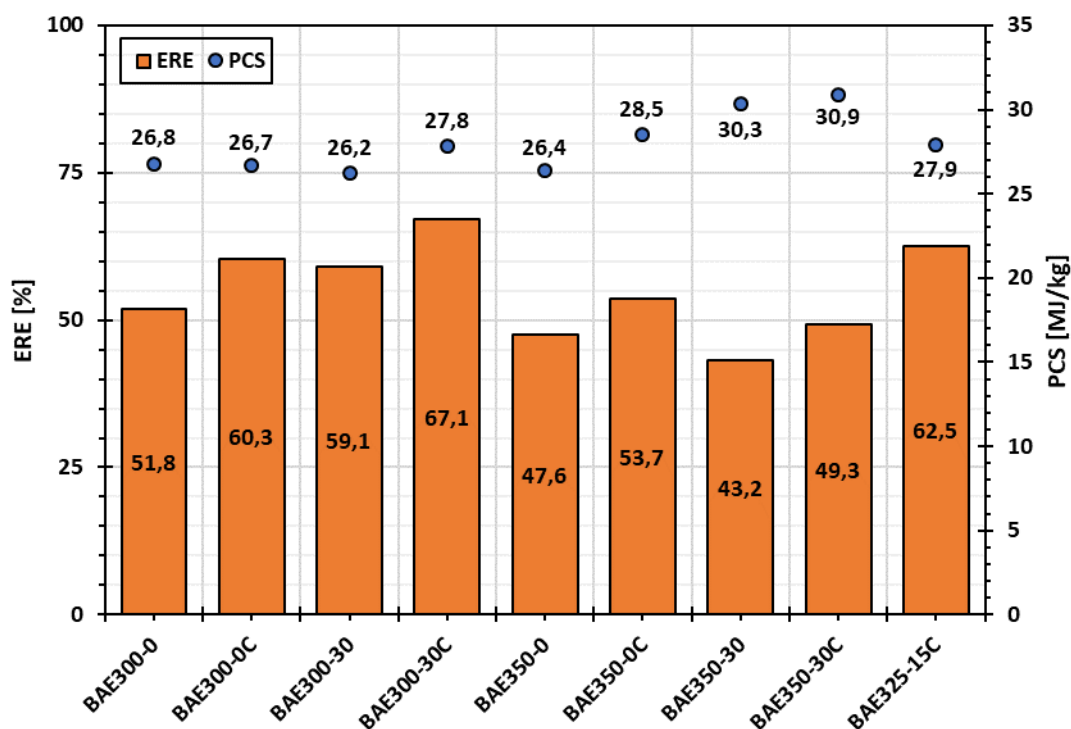
decomposição da celulose e hemicelulose, podem se decompor ainda mais em aldeídos e ácidos em condições alcalinas, o que, por sua vez, favorece a formação de bio-óleo (Cheikhwafa; Torrens; Bengoa, 2024; Nazari et al., 2015).

Trabalhos da literatura apresentaram resultados semelhantes quanto ao uso do K_2CO_3 na liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas. Nazari et al. (2015) (100-0, 300 °C, 30 min, 5% de K_2CO_3), por exemplo, comparam diversos catalisadores na liquefação térmica de serragem de bétula, com água pura como solvente, com experimentos sem catalisador, e reportaram que a adição de K_2CO_3 ao meio reacional elevou o rendimento de bio-óleo de 18,9 para 38,5% em massa. Kaur et al. (2020) (100-0, 300 °C, 60 min, 5% de K_2CO_3) estudaram a liquefação térmica catalítica de resíduos de rícino em água e observaram que, com o uso de 0,5 mol/L de K_2CO_3 , foi obtido um rendimento máximo de bio-óleo de 21,2% em massa. De forma semelhante, Awadakkam et al. (2025) (70-30, 280 °C, 30 min, 5% de K_2CO_3) avaliaram o efeito da variação da concentração de K_2CO_3 (de 0 a 7,5% em massa) na liquefação térmica de resíduos florestais, utilizando misturas de água-etanol como solvente, e relataram que a concentração de 5% resultou no rendimento máximo de bio-óleo de 31%. Os autores também destacaram que a combinação de K_2CO_3 e etanol, sob condições reacionais otimizadas, pode aumentar significativamente a eficiência e a eficácia do processo. O efeito catalítico do K_2CO_3 acelera reações-chave, como hidrólise, descarboxilação e desidratação, promovendo uma conversão mais eficiente da biomassa em bio-óleo. Já o etanol contribui para a solubilização da biomassa e dos produtos intermediários, favorecendo o contato entre a biomassa e o catalisador (Ahmad et al., 2025).

4.2.2 Efeito dos fatores no poder calorífico superior dos bio-óleos

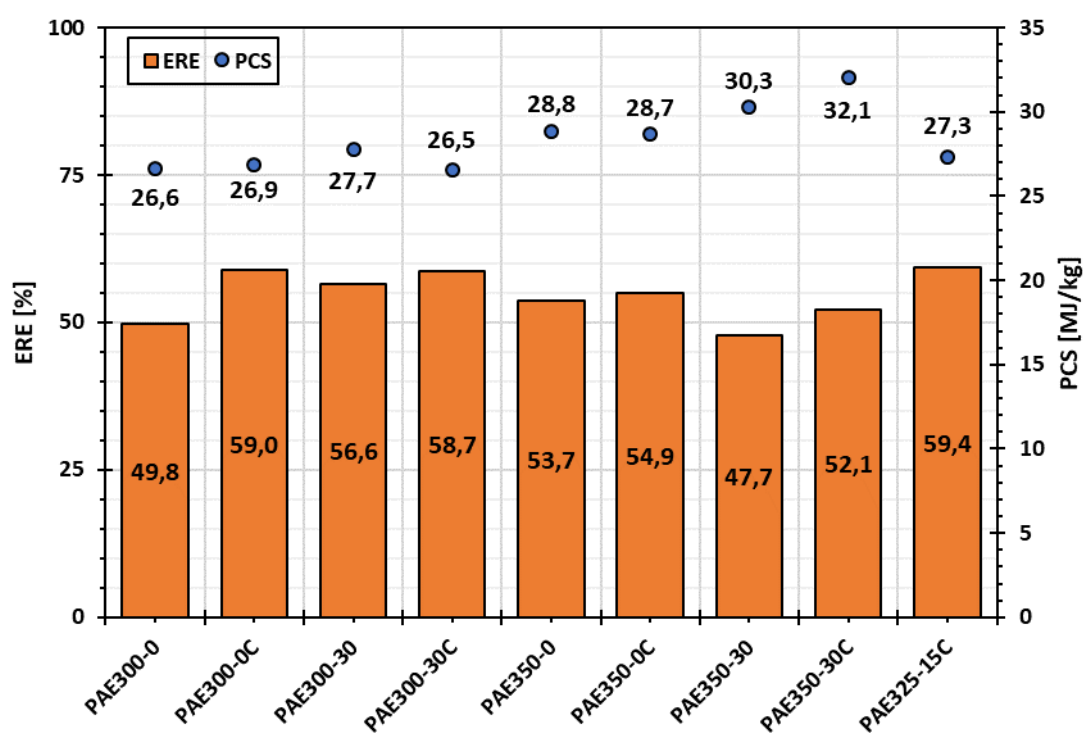
Conforme citado anteriormente, o PCS é um importante parâmetro de avaliação da qualidade do bio-óleo e do processo de liquefação térmica. Os bio-óleos obtidos de acordo com as diferentes condições dos planejamentos experimentais foram analisados conforme metodologia descrita para medição de seus PCS (seção 3.6.1). Esses resultados são expressos em MJ/kg e estão acompanhados de seus desvios padrão na Tabela B2 do Apêndice B. Além disso, as Figuras 13 e 14 apresentam os valores médios de PCS dos bio-óleos e os relaciona com os respectivos valores de ERE de sua respectiva condição operacional nas reações com bagaço e palha, respectivamente. A análise conjunta permite comparar o desempenho energético dos bio-óleos produzidos a partir das duas biomassas residuais da cana-de-açúcar.

Figura 13 – Efeitos da temperatura, tempo de reação e concentração do catalisador no poder calorífico superior e eficiência de recuperação energética dos bio-óleos obtidos na liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: O autor (2025).

Figura 14 – Efeitos da temperatura, tempo de reação e concentração do catalisador no poder calorífico superior e eficiência de recuperação energética dos bio-óleos obtidos na liquefação térmica de palha de cana-de-açúcar.



Fonte: O autor (2025).

Para o bagaço, observa-se que nas condições de menor temperatura, 300 °C, os valores de PCS permaneceram mais baixos (em torno de 26 a 27 MJ/kg), enquanto a ERE variou de 51,8% a 60,3%. O destaque é para a condição BAE300-30C, que apresentou a maior ERE (67,1%), indicando alta eficiência na conversão da energia da biomassa em bio-óleo, mesmo com PCS moderado (27,8 MJ/kg). Por outro lado, o maior PCS foi obtido entre as condições mais severas, com destaque ao BAE350-30C (30,9 MJ/kg), embora a ERE nesse caso tenha sido de 49,3%. Isso demonstra que a junção de temperaturas elevadas, tempos prolongados e o uso do catalisador podem favorecer a qualidade energética do bio-óleo, enquanto condições mais suaves favorecem a conversão da biomassa em bio-óleo. No caso da palha, observou-se comportamento semelhante. As condições a 300 °C também geraram bio-óleos com valores de PCS menores (de 26,5 a 27,7 MJ/kg), mas com ERE relativamente altas. A condição PAE300-0C destacou-se com ERE de 59,0%, enquanto PAE325-15C atingiu 59,4%, mesmo com menor PCS (27,3 MJ/kg), indicando que o catalisador pode favorecer a recuperação energética. O experimento com maior PCS foi PAE350-30C, com o valor de 32,1 MJ/kg e ERE de 52,1%, reafirmando o papel da temperatura elevada, tempo e catalisador na densidade energética do produto. Entre os parâmetros avaliados, apenas a temperatura apresentou correlação evidente com o PCS dos bio-óleos. Com exceção da condição BAE350-0, todos os experimentos conduzidos em temperaturas elevadas resultaram em PCS superiores aos observados nas condições a 300 °C. De maneira geral, condições mais brandas favoreceram a recuperação de energia devido aos maiores rendimentos de bio-óleo, mesmo com PCS moderado, o que indica um equilíbrio interessante entre a quantidade e qualidade da energia recuperada (Chukaew et al., 2024). Além disso, em condições mais severas favorecem a degradação de intermediários formando compostos oxigenados que se dissolvem na fase aquosa, promovendo o PCS do bio-óleo, mas como consequência, diminuindo seu rendimento (Dave; Kumar; Reddy, 2025).

Diversos estudos da literatura que investigaram a liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas relataram um aumento do PCS dos bio-óleos com o incremento da temperatura de operação. Mathanker et al. (2020) (100-0, 300 °C, 0 min, sem catalisador), por exemplo, estudaram a liquefação térmica de palha de milho em diferentes temperaturas (250 a 375 °C) e tempos de reação (0 a 60 minutos), relatando um rendimento máximo de 29,2% em massa sob condições moderadas (300 °C e 0 minutos), com PCS de 28,2 MJ/kg. Em contrapartida, experimentos em condições mais severas, como 375 °C e 15 min, resultaram em menor rendimento de bio-óleo, cerca de 20,9% em massa, porém com PCS mais elevado, alcançando 35,1 MJ/kg. Os autores concluíram que o aumento da temperatura e do tempo intensifica reações de desoxigenação no processo, o que justifica o aumento no conteúdo energético do

bio-óleo, apesar da redução no seu rendimento. De forma similar, Shah et al. (2024) (100-0, 350 – 400 °C, 60 min, 2% de K_2CO_3) estudaram a liquefação térmica de madeira de pinho em temperaturas severas (350 e 400 °C) na presença do catalisador K_2CO_3 no meio reacional. Os autores observaram uma redução no rendimento de bio-óleo com o aumento da temperatura, passando de 31% em 350 °C para 23% em 400 °C. No entanto, o PCS do bio-óleo aumentou de 33,4 para 36,2 MJ/kg na mesma faixa de temperatura, indicando que condições mais severas, apesar de reduzirem o rendimento, favorecem a qualidade energética do produto final. Esses resultados corroboram os resultados encontrados no presente estudo, no qual condições mais elevadas do processo resultaram em menores rendimentos de bio-óleo, porém com maiores valores de poder calorífico superior.

Temperaturas elevadas favorecem a redução do teor de oxigênio do bio-óleo por meio da remoção de grupos funcionais oxigenados, via reações de desidratação e descarboxilação. A eliminação desses grupos contribui para o aumento do PCS, além de reduzir a viscosidade e melhorar a estabilidade do bio-óleo, promovendo uma maior qualidade ao bio-óleo (Abbas et al., 2025). Zhu et al. (2015) (100-0, 300 °C, 15 min, sem catalisador), por exemplo, investigaram o efeito do aumento da temperatura (de 280 a 400 °C) sobre o bio-óleo da liquefação térmica de palha de cevada e concluíram que temperaturas mais baixas favorecem a formação de bio-óleo, obtendo rendimento máximo de 34,9% em massa a 300 °C. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, observou-se menor rendimento, porém com menor teor de oxigênio e maior PCS. De forma similar, Kariim et al. (2024) (50-50, 230 – 430 °C, 15 min, sem catalisador) investigaram os efeitos da temperatura na liquefação térmica de cascas de laranja e reportaram que o aumento da temperatura de 230 a 430 °C promoveu uma diminuição no teor de oxigênio do bio-óleo de 30,5 para 14,2% e, conseqüentemente, um aumento no PCS de 25,9 para 36,4 MJ/kg.

Por meio dos resultados deste trabalho, comparando as duas biomassas, a palha demonstrou maior potencial para gerar bio-óleos com PCS elevados sob condições mais elevadas (350-30 e 350-30C), enquanto o bagaço apresentou maiores valores de ERE sob condições menores (300-0C, 300-30, 300-30C e 325-15C), sugerindo que cada resíduo pode ser mais vantajoso dependendo do objetivo do processo. Todos os valores de PCS observados neste estudo (de 26 a 32 MJ/kg), independente da concentração dos solventes, temperatura, tempo de reação e concentração de catalisador, são comparáveis ao do próprio etanol, 26,8 MJ/kg (Kumar et al., 2025). No entanto, para que o bio-óleo possa ser utilizado efetivamente como combustível, ele deve passar por etapas de “*upgrade*” e refino para se adequar a infraestrutura atual do setor energético. Essas etapas são cruciais para aumentar o PCS do bio-

óleo, permitindo que ele se equipare às densidades energéticas dos combustíveis fósseis convencionais, como o diesel (45,44 MJ/kg), a gasolina (44,94 MJ/kg) e o combustível de aviação (45,24 MJ/kg) (Koti; Khongprom; Ratanawilai, 2025; Kumar et al., 2025).

4.2.3 Composição química dos bio-óleos

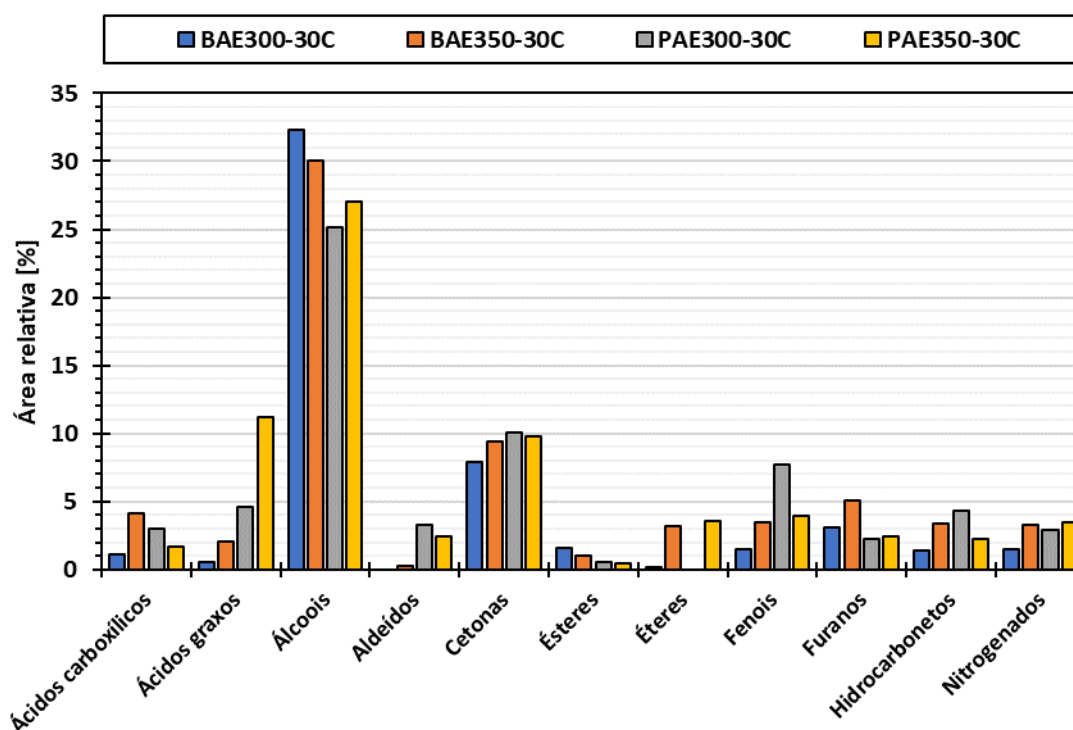
Amostras de bio-óleos que apresentaram maiores rendimentos em massa (BAE300-30C e PAE300-30C) e os maiores valores de PCS (BAE350-30C e PAE350-30C) foram analisados por CG-EM. Os compostos identificados nos bio-óleos, junto com seu tempo de retenção (t_R), classes químicas e área relativa (%) são apresentados na Tabela D1 do Apêndice D. Ressalta-se que as áreas dos picos cromatográficos não representam as concentrações absolutas dos compostos presentes nos bio-óleos, mas sim suas proporções relativas em cada amostra (Wang et al., 2022). Foram identificados 40 compostos na amostra de bio-óleo obtida a partir do bagaço na condição BAE300-30C e 44 compostos na condição BAE350-30C. Nas amostras provenientes da palha, foram detectados 53 compostos na condição PAE300-30C e 52 compostos na condição PAE350-30C, indicando que os bio-óleos derivados da palha apresentam uma maior diversidade de compostos em comparação com aqueles obtidos a partir do bagaço. Esse comportamento pode estar relacionado à maior concentração de extrativos e cinzas na palha (Tabela 6). Esse resultado está em concordância com os achados de Silva et al. (2024), os quais investigaram a liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar utilizando água pura como solvente e observaram uma maior variedade de compostos nos bio-óleos produzidos da palha.

Considerando a quantidade de substâncias identificadas e a complexidade composicional dos bio-óleos, os compostos detectados foram agrupados de acordo com seus grupos funcionais: em grande maioria, os compostos oxigenados e, em menor quantidade, hidrocarbonetos e compostos nitrogenados. A Figura 15 apresenta a proporção entre os grupos funcionais dos compostos identificados nos bio-óleos.

Observa-se que a maioria dos compostos identificados pertence à classe dos oxigenados, seguidos em menor proporção, pelos hidrocarbonetos e compostos nitrogenados. Dentre os oxigenados, destacam-se álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos e graxos, fenóis, furanos, éteres e ésteres. Durante o processo de liquefação térmica, a celulose e a hemicelulose são inicialmente hidrolisadas em sacarídeos, os quais, por meio de duas principais rotas reacionais (desidratação e condensação retro-aldólica), são subsequentemente convertidos em álcoois, cetonas, fenóis, ácidos orgânicos e outros compostos derivados (Luo et al., 2024). A presença de uma ampla

variedade desses compostos nos bio-óleos evidencia uma alta taxa de degradação térmica da celulose e hemicelulose, sugerindo que os parâmetros reacionais aplicados foram adequados para a liquefação desses biopolímeros estruturais (Silva et al., 2024; Kruse; Dahmen, 2018). Além disso, considerando a alta proporção desses polissacarídeos na composição das biomassas avaliadas, representando 71,3% no bagaço e 67,4% na palha (Tabela 6), justifica-se a predominância desses compostos oxigenados nos produtos obtidos (Zhao et al., 2022; Xu; Li, 2021).

Figura 15 – Funções orgânicas identificadas por CG-EM em bio-óleos obtidos a partir do bagaço e da palha de cana-de-açúcar nas condições de maior rendimento e poder calorífico superior.



Fonte: O autor (2025).

A lignina é um biopolímero aromático constituído por monômeros fenilpropanóides e, em comparação com a celulose e a hemicelulose, apresenta uma estrutura mais complexa e recalcitrante, o que a torna mais resistente à degradação (Silva et al., 2024). Sua degradação durante o processo de liquefação térmica ocorre, principalmente, por meio de reações de hidrólise, quebra de ligações éter e carbono-carbono, degradação de grupos metoxi ligados ao anel benzênico e alquilação de cadeias laterais na estrutura aromática. Esses diversos caminhos reacionais resultam, principalmente, na formação de compostos fenólicos (Cao et al., 2016; Xu; Li, 2021). Alguns compostos fenólicos foram identificados nas quatro amostras de bio-óleo,

como guaiacol, catecol, o-cresol, p-cresol e isovanilina. Esses compostos estiveram presentes em menores proporções quando comparados a outros grupos de compostos oxigenados. Esse comportamento pode ser atribuído aos menores teores de lignina nas biomassas utilizadas, 26,4 no bagaço e 21,1% na palha, em relação às frações de celulose e hemicelulose. quando comparado ao teor de celulose e hemicelulose. Como a lignina é o principal precursor de compostos fenólicos durante a liquefação térmica, sua menor abundância nas biomassas pode justificar a menor geração relativa desses produtos (Bao et al., 2024).

Alguns compostos merecem destaque pela sua ocorrência frequente e abundância relativa significativa. A di-hidroxiacetona, por exemplo, apresentou alta área relativa em todas as amostras, variando de 7 a 9%, sugerindo que as condições do processo adotadas favorecem a reação retro-aldol em monossacarídeos (glicose, galactose e xilose) provenientes da decomposição da celulose e hemicelulose (Colnik et al., 2025). Nas reações de retro-aldol, a clivagem da ligação carbono-carbono iniciada entre os carbonos α e β adjacentes ao grupo carbonila, resultando na formação de compostos como glicolaldeído e di-hidroxiacetona (Ahmad et al., 2025). Além disso, compostos de cadeia curta formados por reações de retro-aldol, como cetonas, aldeídos e álcoois, são favorecidos em condições alcalinas (Abbas et al., 2025). Esse fato pode justificar as áreas relativas consistentemente elevadas de compostos como a da di-hidroxiacetona, do etileno glicol (5 a 6%) e do 2-metil-1-butanol (4 a 7%) que foram observadas nos quatro bio-óleos analisados, os quais foram todos produzidos na presença do catalisador alcalino.

Foi identificada a presença de ácidos graxos nas amostras obtidas a partir de ambas as biomassas, com maior predominância naqueles derivados da palha. Entre os compostos identificados destacam-se os ácidos esteárico, palmítico, elaídico, araquídico e lignocérico, os quais foram identificados em maiores proporções nas condições reacionais com temperaturas mais elevadas, em comparação às de menor temperatura. Em temperaturas elevadas, ocorre a quebra e a desestruturação das paredes celulares da biomassa, o que permite a liberação de matéria orgânica, como os ácidos graxos, retida na matriz lignocelulósica (Wei et al., 2023; Abbas et al., 2025). Adicionalmente, ácidos graxos podem ser formados a partir de impurezas presentes na biomassa, como extrativos e cinzas (Ahmed et al., 2025). Isso pode justificar a presença significativamente maior de ácidos graxos nos bio-óleos obtidos a partir da palha de cana-de-açúcar, a qual apresenta concentrações relativamente mais elevadas dessas impurezas em comparação ao bagaço (Tabela 6). A presença desses compostos no bio-óleo é considerada vantajosa, uma vez que podem ser convertidos em hidrocarbonetos por meio de processos de hidroprocessamento. Esse tratamento tem sido apontado por diversos autores como um dos

mais consolidados para a produção de biocombustíveis avançados (Monteiro et al., 2022; Long et al., 2025).

Uma análise preliminar do potencial de um bio-óleo como biocombustível pode ser realizada por meio da avaliação do teor de hidrocarbonetos presentes em sua composição (Silva et al., 2024). A Figura 15 mostra que os maiores teores de hidrocarbonetos foram observados nas condições BAE350-30C e PAE300-30C, com valores de 3,4% e 4,4%, respectivamente. Por exemplo, foram detectados tolueno e fluoreno em todas as quatro amostras, com áreas relativas variando entre 1 e 2%. A formação de hidrocarbonetos aromáticos alquilados e oligômeros aromáticos é favorecida por reações adicionais de hidrólise, desmetoxilação e alquilação dos compostos fenólicos formados pela degradação da lignina. A baixa detecção de hidrocarbonetos nas amostras pode ser explicada pela levemente elevada proporção de fenóis que não passaram por essas reações adicionais (Jiang; Zhao; Hu, 2016; Xu; Li, 2021). A variação de temperatura no processo de liquefação térmica não apresentou contribuição significativa para a formação desses compostos.

É importante destacar que, embora todas as amostras de bio-óleo tenham apresentado elevada concentração de compostos oxigenados, os quais, em geral, estão associados a menor PCS devido à presença de grupos funcionais polares e à menor proporção de carbono, os valores de PCS obtidos foram surpreendentemente favoráveis. Como etanol foi identificado em todas as amostras e apesar de ser possível ter sido formado ao longo do processo, sua presença no produto pode indicar que parte do solvente permanece no bio-óleo após o processo. Isso pode indicar esse resíduo de etanol possa ter influenciado os resultados das análises de PCS. No entanto, em todas as amostras a área relativa foi baixa, variando de 0,08 a 0,29%. Dessa forma, o possível etanol residual pode não ter tido tanta influência sobre os valores observados de PCS. Esses resultados sugerem que, apesar do alto teor de oxigênio, os bio-óleos contêm uma proporção significativa de compostos com alta densidade energética, possivelmente devido à presença de estruturas oxigenadas específicas, como fenóis, álcoois e ácidos graxos com menor número de átomos de oxigênio em sua composição, os quais podem contribuir positivamente para o PCS (Araújo et al., 2021).

Dentre os compostos identificados nos ensaios realizados, destacam-se alguns pelo seu valor comercial, especialmente devido à suas aplicações nas indústrias química e farmacêutica. A Tabela 11 apresenta exemplos desses compostos.

Tabela 11 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleos e suas aplicações industriais.

Composto	Aplicação industrial	Referência
Etileno glicol	Intermediário em diversos setores, como indústrias energética, de plásticos, automobilísticas, produção de fibras de poliéster e de produtos químicos em geral.	Wang; Dong, 2021
O-cresol e p-cresol	Empregados na produção de químicos e fármacos, como antioxidantes, resinas fenólicas e corantes.	Guo; Zuo, 2011
Di-hidroxiacetona	Ingrediente ativo em produtos autobronzeadores. E, em menor escala nas indústrias farmacêuticas e alimentícia.	Bricotte et al., 2023
Guaiacol	Aplicações nas indústrias farmacêuticas, de inseticidas, fragrâncias, cosméticos e em diversos outros setores.	Yaakob et al., 2024
Glicerol	Amplamente utilizado na produção de alimentos, sabonetes, medicamentos e produtos para cuidados dermatológicos.	Guo et al., 2024
Catecol	Síntese de pesticidas, herbicidas, fármacos, conservantes, corantes, estabilizantes, antioxidantes e cosméticos	Padmanaban et al., 2021
Isovanilina	Agente aromatizante nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de fragrâncias.	Martau; Calinoiu; Vodnar, 2021
Álcool p-cumarílico	Produção de fragrâncias, aromatizantes e fármacos. Propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias; potencial na prevenção e tratamento de doenças.	Tiz et al., 2024

Fonte: O autor (2025).

Além das propriedades físico-químicas do bio-óleo, é fundamental avaliar seu potencial valor agregado, pois essa análise permite estimar a viabilidade econômica do produto obtido por liquefação térmica, especialmente em cenários de aplicação em escala industrial. Parte dos compostos foi identificada nas quatro condições analisadas. No entanto, certos compostos, como a glicerina, foram detectados exclusivamente nas amostras provenientes da palha. Mesmo com uma amostragem limitada dos compostos presentes no bio-óleo, observa-se uma considerável diversidade de substâncias químicas geradas durante o processo, o que indica um potencial significativo de agregação de valor ao bio-óleo.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a liquefação térmica de resíduos lignocelulósicos da cana-de-açúcar, especificamente bagaço e palha, com o objetivo de avaliar o impacto das condições operacionais e da composição do solvente sobre o rendimento, o poder calorífico superior e a eficiência de recuperação energética dos bio-óleos produzidos. A escolha dessas biomassas se fundamentou na abundância, baixo custo e composição favorável para conversão termoquímica, representando uma estratégia promissora para a valorização de resíduos agroindustriais.

A etapa preliminar da pesquisa demonstrou que misturas de água e etanol, especialmente na proporção 80-20 (m/m), favoreceram significativamente os rendimentos de bio-óleo para ambas as biomassas, sem comprometer a conversão da biomassa, que se manteve superior a 90%. Esta proporção foi adotada nas etapas subsequentes devido ao seu bom desempenho e maior viabilidade econômica em comparação a proporções com maiores teores de etanol.

Nos planejamentos experimentais, verificou-se que a temperatura exerceu influência estatisticamente significativa e negativa sobre o rendimento de bio-óleo, indicando que condições mais brandas tendem a favorecer a produção da fração líquida desejada (bio-óleo). Já o tempo de reação e a concentração do catalisador (K_2CO_3) não apresentaram efeitos significativos individualmente, embora este último tenha mostrado tendência positiva. Para ambas as biomassas, os maiores rendimentos de bio-óleo foram alcançados em condições de temperatura mais baixa (300 °C), com destaque para as condições 300-30C, 300-0C e 300-30.

Quanto às características dos bio-óleos, observou-se que a elevação da temperatura, do tempo de reação e do uso do catalisador favoreceu o aumento do PCS, o que foi atribuído à redução do teor de oxigênio e/ou à formação de compostos com maior densidade energética, como hidrocarbonetos e ácidos graxos. No entanto, essas mesmas condições mais severas resultaram em menores rendimentos de bio-óleo, comprometendo a ERE. Assim, ficou evidente a existência de uma relação mutuamente exclusiva entre rendimento e qualidade do bio-óleo, sendo necessário encontrar um ponto de equilíbrio entre esses dois parâmetros para aplicações específicas. A análise por CG-EM evidenciou a presença de compostos com potencial para aplicações em combustíveis e produtos químicos de base renovável. A identificação de ácidos graxos e hidrocarbonetos, ainda que em concentrações moderadas, aponta para a possibilidade de aprimoramento desses bio-óleos por meio de processos de *upgrade*, como a hidredesoxigenação.

Em síntese, os resultados obtidos nesta dissertação evidenciam o potencial técnico da liquefação térmica como rota de conversão de resíduos agroindustriais em biocombustíveis líquidos, destacando a importância do controle das variáveis operacionais e da escolha do solvente para otimizar a eficiência do processo. Os achados aqui apresentados contribuem para o aprofundamento do conhecimento sobre o uso de misturas de água e etanol em sistemas de liquefação térmica e fornecem subsídios para futuras pesquisas e à aplicação prática dessa tecnologia, especialmente sob ótica de biorrefinarias sustentáveis.

Por fim, para trabalhos futuros, podem ser sugeridas algumas opções com o intuito de complementar os resultados obtidos e aprofundar a compreensão acerca da liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar utilizando misturas de água e etanol como solvente:

- Análise e caracterização dos demais produtos gerados da liquefação térmica (fases aquosa, sólida e gasosa), a fim de compreender a distribuição dos componentes das biomassas entre as diferentes frações, contribuindo para a compreensão dos mecanismos reacionais envolvidos.
- Reutilização da fase aquosa como solvente e/ou recuperação do bio-óleo leve por meio de extração líquido-líquido da fase, utilizando um solvente apropriado, conforme abordado em alguns estudos da literatura.
- Aplicar misturas de solventes para liquefação térmica de outras biomassas de interesse regional, especialmente resíduos agroindustriais provenientes da economia brasileira, como subprodutos do processamento de soja, milho, algodão, entre outros.
- Avaliar o emprego de outros catalisadores diversos, homogêneos e heterogêneos.
- Avaliar a utilização de outros solventes orgânicos em combinação com água ou entre si, para investigar possíveis melhorias no desempenho do processo e nas características dos produtos obtidos.
- Analise econômica e ambiental do processo.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. C.; ALAM, A.; MIAN, M. M.; WALKER, C.; NI, Y. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge for circular bioeconomy: Focus on lignocellulose wastes, microplastics, and pharmaceuticals. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2025.02.001>.
- ABOU-YOUSEF, H.; DACRORY, S.; HASANIN, M.; SABER, E.; KAMEL, S. Biocompatible hydrogel based on aldehyde-functionalized cellulose and chitosan for potential control drug release. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, p. 100419, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100419>.
- AGÊNCIA NATURAL DO PÉTROLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Sobre RenovaBio, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio/sobre-o-renovabio>. Acessado em: 10 maio 2025.
- AGUIAR, A.; MILESSI, T. S.; MULINARI, D. R.; LOPES, M. S.; DA COSTA, S. M.; CANDIDO, R. G. Sugarcane straw as a potential second generation feedstock for biorefinery and white biotechnology applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 105896, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105896>.
- AHMAD, F.; DODDAPANENI, T. R. K. C.; TOOR, S. S.; KIKAS, T. Reaction mechanism and kinetics of hydrothermal liquefaction at sub- and supercritical conditions: a review. **Biomass**, v. 5, p. 9, 2025. <https://doi.org/10.3390/biomass5010009>.
- ALOKIKA; ANU; KUMAR, A.; KUMAR, V.; SINGH, B. Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, p. 564-582, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.175>.
- ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; MUMBACH, G. D.; ARIAS, S.; PACHECO, J. G. A.; DOMENICO, M. D.; MARANGONI, C. Valorization of royal palm tree agroindustrial waste via pyrolysis with a focus on physicochemical properties, kinetic triplet, thermodynamic parameters, and volatile products. **Biomass and Bioenergy**, v. 177, p. 106937, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106937>.
- ARAÚJO, M. F. R.S.; CARDOSO, P. L.; SOUZA, G. L. R.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Simultaneous thermal liquefaction of sugarcane bagasse and esterification with ethanol and fusel oil: One-Step process for biofuel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 413, p. 127432, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127432>.
- ARAÚJO, M. F. R. S.; LIMA, P. C.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Biocrude production from sugarcane bagasse and ethanol over green catalysts based on shellfish waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, p. 123709, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123709>.
- AWADAKKAM, S.; CHAUDHARY, V.; KALAGNANAM, R.; BORUGADDA, V. B.; DALAI, A. K. Advancing hydrothermal liquefaction of Canadian forestry biomass for sustainable biocrude production: co-solvent integration, co-liquefaction, and process

optimization. **Sustainable Energy Fuels**, v. 9, p. 1717-1728, 2025.
<https://doi.org/10.1039/d4se01347f>.

AYALA-CORTÉS, A.; TORRES, D.; FRECHA, E.; ARCELUS-ARRILLAGA, P.; VILLAFÁN-VIDALES, H. I.; LONGORIA, A.; PINILLA, J. L.; SUELVE, I. Upgrading of biomass-derived solar hydrothermal bio-oils through catalytic hydrodeoxygenation in supercritical ethanol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, p. 111395, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111395>.

BAISCH, J. S.; DJADJO, C. L.; NUNES, É. J. A.; CARNEIRO, L. DE O.; TRES, M. V.; ZABOT, G. L. Promising products based on hydrothermal liquefaction of agricultural biomass: an overview. **Discover Applied Sciences**, v. 7, p. 430, 2025.
<https://doi.org/10.1007/s42452-025-06898-2>.

BALOGH, H. A.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; MUBARAK, N. M.; DUMBRE, D. K.; SRINIVASAN, M. P.; GRIFFIN, G. J. Sub-supercritical liquefaction of sugarcane bagasse for production of bio-oil and char: Effect of two solvents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.017>.

BALOGH, H. A.; SIDDIQUI, M. T. H.; NIZAMUDDIN, S.; RIAZ, S.; HARIS, M.; MUBARAK, N. M.; GRIFFIN, G. J.; SRINIVASAN, M. P. Effect of solvent on hydro-solvothermal co liquefaction of sugarcane bagasse and polyethylene for bio-oil production in ethanol-water system. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 148, p. 1060-1069, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.02.015>.

BALOYI, H.; PATEL, B. A review of the co-liquefaction of biomass feedstocks and plastic wastes for biofuel production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 18, p. 1799-1820, 2024. Doi:10.1002/bbb.2641.

BANGAR, S. P.; WHITESIDE, W. S.; CHOWDHURY, A.; ILYAS, R. A.; SIROHA, A. K. Recent advancements in functionality, properties, and applications of starch modification with stearic acid: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 280, p. 135782, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135782>.

BAO, R.; WANG, S.; FENG, J.; DUAN, Y.; LIU, K.; ZHAO, J.; LIU, H.; YANG, J. A review of hydrothermal biomass liquefaction: operating parameters, reaction mechanism, and bio-oil yields and compositions. **Energy Fuels**, v. 38, p. 8437-8459, 2024.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00240>.

BASAR, I. A.; LIU, H.; CARRERE, H.; TRABLY, E.; ESKICIOGLU, C. A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications. **Green Chemistry**, v. 23, p. 1404-1446, 2021.
<https://doi.org/10.1039/D0GC04092D>.

BASAR, I. A.; LIU, H.; ESKICIOGLU, C. Effects of municipal sludge composition on hydrothermal liquefaction products: Aqueous phase characterization and biodegradability assessment. **Bioresource Technology**, v. 400, p. 130671, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130671>.

BASSOLI, S. C.; CARDOZO, M. H. A. DE L.; NAVES, F. L.; LAMAS-SAMANAMUD, G.; AMARAL, M. DE S. Proposal for a conceptual biorefinery for the conversion of waste into biocrude, H₂ and electricity based on hydrothermal co-liquefaction and bioelectrochemical systems. **Fermentation**, v. 11, p. 162, 2025. <https://doi.org/10.3390/fermentation11040162>.

BAUTISTA-PENUELAS, E.; PINEDA-ARELLANO, C. A.; MORENO-PÉREZ, J.; VILLAFÁN-VIDALES, H. I.; ARCELUS-ARRILLAGA, P.; PEÑA-CRUZ, M. I. Evaluation of thermal source in the yield of hydrothermal liquefaction batch reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 268, p. 125891, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.125891>.

BEIMS, R. F.; HU, Y.; SHUI, H.; XU, C. C. Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations. **Biomass and Bioenergy**, v. 135, p. 105510, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105510>.

BHATTACHARYA, T.; KHAN, A.; GHOSH, T.; KIM, J. T.; RHIM, J-W. Advances and prospects for biochar utilization in food processing and packaging applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 39, p. 831, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00831>.

BRICOTTE, L.; CHOUGRANI, K.; ALARD, V.; LADMIRAL, V.; CAILLOL, S. Dihydroxyacetone: a user guide for a challenging bio-based synthon. **Molecules**, v. 28, p. 2724, 2023. <https://doi.org/10.3390/molecules28062724>.

CAO, L.; ZHANG, C.; HAO, S.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. Effect of glycerol as co-solvent on yields of bio-oil from rice straw through hydrothermal liquefaction. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 471-478, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.110>.

CAPRARIIS, B. DE; BRACCIALE, M. P.; BAVASSO, I.; CHEN, G.; DAMIZIA, M.; GENOVA, V.; MARRA, F.; PAGLIA, L.; PULCI, G.; SCARSELLA, M.; TAI, L.; FILIPPIS, P. DE. Unsupported Ni metal catalyst in hydrothermal liquefaction of oak wood: Effect of catalyst surface modification. **Science of The Total Environment**, v. 709, p. 136215, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136215>.

CARPIO, R. B.; AVENDAÑO, C. I. L.; BASBAS, C. A.; HABULAN, A. A.; GUERRERO, G. A. M.; MAGUYON-DETRAS, M. C.; BAMBASE JR, M. E. Assessing the effect of K₂CO₃ and aqueous phase recycling on hydrothermal liquefaction of corn stover. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101093, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101093>.

CASTELLO, D.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAHL, L. A. Continuous hydrothermal liquefaction of biomass: a critical review. **Energies**, v. 11, p. 3165, 2018. <https://doi.org/10.3390/en11113165>.

CHAUDHARY, V.; AWADAKKAM, S.; CHURCHILL, J. G. B.; BORUGADDA, B.; DALAI, A. K. Production of sustainable biocrude from canadian agricultural biomass: process optimization and product characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 261, p. 108108, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2024.108108>.

CHEIKHWAGA, J.; TORRENS, E.; BENGUA, C. Influence of catalysts on the hydrothermal liquefaction of municipal primary sludge: Upgrading to a higher quality biocrude. **Fuel**, v. 369, p. 131715, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131715>.

CHEIRSILP, B.; MANEECHOTE, W. Insight on zero waste approach for sustainable microalgae biorefinery: Sequential fractionation, conversion and applications for high-to-low value-added products. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101003>.

CHEN, Z.; WANG, Y.; CHENG, H.; ZHOU, H. Hemicellulose degradation: An overlooked issue in acidic deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass. **Industrial Crops & Products**, v. 187, p. 115335, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115335>.

CHUKAEW, P.; KUBOON, S.; KRAITHONG, W.; PANYAPINYOPOL, B.; KANOKKANTAPONG, V.; PHANTHUWONGPAKDEE, J.; NAKASON, K. Enhancing biofuel production in hydrothermal liquefaction of cassava rhizome through alkaline catalyst application and water-soluble product recirculation. **Journal of the Energy Institute**, v. 117, p. 101848, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101848>.

COLNIK, M.; IRGOLIC, M.; PERVA, A.; SKERGET, M. Hydrolytic decomposition of corncobs to sugars and derivatives using subcritical water. **Processes**, v. 13, p. 267, 2025. <https://doi.org/10.3390/pr13010267>.

CUTZ, L.; MALDONADO, H.; ZAMBRANO, G.; AL-NAJI, M.; JONG, W. DE. Hydrothermal liquefaction of *Elaeis guineensis* trunks: lessons learned from a case study in Guatemala. **Industrial Crops & Products**, p. 206, v. 117552, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117552>.

DAHDOUH, A.; BRECH, Y. L.; KHAY, I.; MAAKOUL, A. L.; BAKHOUYA, M. Hydrothermal liquefaction of Moroccan two-phase olive mill waste (*alperujo*): Parametric study and products characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 205, p. 117519, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117519>.

DAVE, A.; KUMAR, P.; REDDY, S. N. Hydrothermal liquefaction: Exploring biomass/plastic synergies and pathway for enhanced biofuel production. **Science of the Total Environment**, v. 969, p. 178909, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178909>.

DEUBER, R. DE 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**, v. 16, p. 2723, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16062723>.

DONG, S.; HUANG, X.; YANG, X. Optimizing on flash hydrothermal liquefaction environmental for improving the quality of bio-crude. **Fuel**, v. 324, p. 124641, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124641>.

DONG, S.; LIU, Z.; YANG, X.; Hydrothermal liquefaction of biomass for jet fuel precursors: A review. **Chinese Chemical Letters**, v. 35, p. 109142, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.109142>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Plano decenal de expansão de energia, 2024. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Plano-Decenal-de-Expansao-de-Energia-2024>. Acesso em: 10 maio 2025.

FORERO, J. A. J.; TRAN, T. H. T.; TANA, T.; BAKER, A.; BELTRAMINI, J.; DOHERTY, W. O. S.; MOGHADDAM, L. Hydrothermal liquefaction of sugarcane bagasse to bio-oils: Effect of liquefaction solvents on bio-oil stability. **Fuel**, v. 312, p. 122793, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122793>.

GAO, J.; CAO, Y.; ZHANG, Y.; LUO, G.; FAN, J.; CLARK, J. H.; ZHANG, S. Highly efficient lignin depolymerization and enhanced bio-oil upgrading via *in-situ* hydrogenation: Impact of lignin structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 498, p. 155837, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155837>.

GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1378-1392, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>.

GUIMARÃES, H. R.; BRESSANIN, J. M.; MOTTA, I. L.; CHAGAS, M. F.; KLEIN, B. C.; BONOMI, A.; MACIEL FILHO, R. M.; WATANABE, M. D. B. Bottlenecks and potentials for the gasification of lignocellulosic biomasses and Fischer-Tropsch synthesis: A case study on the production of advanced liquid biofuels in Brazil. **Energy Conversion and Management**, v. 245, p. 114629, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114629>.

GUIMARÃES, H. R.; BRESSANIN, J. M.; MOTTA, I. L.; CHAGAS, M. F.; KLEIN, B. C.; BONOMI, A.; MACIEL FILHO, R. M.; WATANABE, M. D. B. Decentralization of sustainable aviation fuel production in Brazil through biomass-to-liquids routes: a techno-economic and environmental evaluation. **Energy Conversion and Management**, v. 276, p. 116547, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116547>.

GUNDUPALLI, M. P.; BHATTACHARYYA, D. Hydrothermal liquefaction of residues of *Cocos nucifera* (coir and pith) using subcritical water: Process optimization and product characterization. **Energy**, v. 236, p. 121466, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121466>.

GUO, T. L.; NAVARRO, J.; LUNA, M. I.; XU, H. S. Dietary supplements and the gut-brain axis: a focus on lemon, glycerin, and their combinations. **Dietetics**, v. 3, p. 463-482, 2024. <https://doi.org/10.3390/dietetics3040034>.

HAO, B.; XU, D.; WANG, Y.; WANG, Y.; WANG, Y.; KAPUSTA, K.; GUO, Y. Catalytic hydrothermal liquefaction of municipal sludge for biocrude production over non-stable bimetallic catalyst in ethanol solvent. **Fuel**, v. 331, p. 125812, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125812>.

HARISANKAR, S.; MOHAN, R. V.; CHOUDHARY, V.; VINU, R. Effect of water quality on the yield and quality of the products from hydrothermal liquefaction and carbonization of rice straw. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 127031, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127031>.

HU, Y.; ZHANG, W.; YAN, J.; YUAN, C.; CAO, B.; NI, J.; QIAN, L.; WANG, Q.; WANG, S. Effect of Ni, Mo and W on hydrothermal co-liquefaction of macroalgae and microalgae: Impact on bio-crude yield and composition. **Journal of the Energy Institute**, v. 110, p. 101311, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101311>.

HWANG, H.; LEE, J. H.; CHOI, I-G.; CHOI, J. W. Comprehensive characterization of hydrothermal liquefaction products obtained from woody biomass under various alkali catalyst concentrations. **Environmental Technology**, v. 40, p. 1657-1667, 2018. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1427799>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global Energy Review 2025 – CO₂ emissions, 2025. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025/co2-emissions>. Acesso em: 10 maio 2025.

JAIN, R.; DHALI, S.; MALIK, A.; SATYAKAM, R. Sustainable biorefining: Hydrothermal liquefaction of diatom biomass for bio-crude and nano-biosilica recovery. **Process Safety and Environment Protection**, v. 187, p. 940-949, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.05.025>.

JIANG, H.; YAN, R.; CAI, C.; CHEN, X.; ZHAO, F.; FAN, L.; XU, C. C.; YANG, W. Hydrothermal liquefaction of Cd-enriched *Amaranthus hypochondriacus* L. in ethanol-water co-solvent: Focus on low-N bio-oil and heavy metal/metal-like distribution. **Fuel**, v. 303, p. 121235, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121235>.

JIANG, Z.; ZHAO, P.; HU, C. Controlling the cleavage of the inter- and intra-molecular linkages in lignocellulosic biomass for further biorefining: A review. **Bioresource Technology**, v. 256, p. 466-477, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.061>.

JIN, Y.; ZHONG, X.; YUAN, R.; FENG, C.; TANG, X. Methane emissions from fossil fuel extraction and embodied in fossil fuel trade in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 516, p. 145802, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145802>.

KAMEEL, N. I. A.; DAUD, W. M. A. W.; PATAH, M. F. A.; ZULKIFLI, N. W. M. Influence of reaction parameters on thermal liquefaction of plastic wastes into oil: A review. **Energy Conversion and Management: X**, v. 14, p. 100196, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100196>.

KARIIM, I.; PARK, J-Y.; KAZMI, W. W.; SWAI, H.; LEE, I-G.; KIVEVELE, T. Solvothermal liquefaction of orange peels into biocrude: An experimental investigation of biocrude yield and energy compositional dependency on process variables. **Bioresource Technology**, v. 391, p. 129928, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129928>.

KAUR, R.; BISWAS, B.; KUMAR, J.; JHA, M. K.; BHASKAR, T. Catalytic hydrothermal liquefaction of castor residue to bio-oil: Effect of alkali catalysts and optimization study. **Industrial Crops Products**, v. 149, p. 112359, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112359>.

KHALEKUZZAMAN, M.; FAYSHAL, M. A.; ADNAN, H. M. F. Production of low phenolic naphtha-rich biocrude through co-hydrothermal liquefaction of fecal sludge and

organic solid waste using water-ethanol co-solvent. **Journal of Cleaner Production**, v. 436, p. 140593, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140593>.

KIM, S-J.; KIM, G-H.; UM, B-H. Use of an alkaline catalyst with ethanol-water as a co-solvent in the hydrothermal liquefaction of the Korean native kenaf: An analysis of the light oil and heavy oil characteristics. **Energy**, v. 249, p. 123509, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123509>.

KOTI, A.; KHONGPROM, P.; RATANAWILAI, S. Catalytic pyrolysis oil from landfilled plastics through Ni/HZSM-5 and Co/HZSM-5 Catalysts. **ACS Omega**, v. 10, p. 5744-5755, 2025. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c09247>.

KRUSE, A.; DAHMEN, N. Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis? **Journal of Supercritical Fluids**, v. 134, p. 114-123, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2017.12.035>.

KUMAR, V.; SHARMA, N.; ABDELAAL, A. S.; CHAKRABORTY, P.; THOMAS, J.; DUHAN, L.; PASRIJA, R.; DOGRA, S.; JAYARAJ, I. Bio-oil production and catalytic upgrade to value added product: A review on recent technologies. **Journal of the Energy Institute**, v. 118, p. 101880, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101880>.

KUMAR, M. S. J.; PRAKASH, R.; PANNEERSELVAM, P. Hydrothermal liquefaction – A sustainable technique for present biofuel generation: Opportunities, challenges and future prospects. **Fuel**, v. 385, p. 134141, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134141>.

LAREDO, G. C.; REZA, J.; RUIZ, E. M. Hydrothermal liquefaction processes for plastics recycling: A review. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 5, p. 100094, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2023.100094>.

LEONG, H. Y.; CHANG, C-K.; KHOO, K. S.; CHEW, K. W.; CHIA, S. R.; LIM, J. W.; CHANG, J-S.; SHOW, P. L. Waste biorefinery towards a sustainable circular bioeconomy: a solution to global issues. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, p. 87, 2021. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01939-5>.

LE, T-H.; WANG, S.; KIM, B-S.; NAM, H.; LEE, D. Advancements and challenges in catalytic hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 498, p. 155559, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155559>.

LIBORIO, D. O.; GONZALEZ, J. F.; ARIAS, S.; MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; SILVA, J. M. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; CARVAHO, F. R., SOARES, R. R.; SIMÕES, D. A.; PACHECO, J. G. A. Pyrolysis of energy cane bagasse: investigating kinetics, thermodynamics, and effect of temperature on volatile products. **Energies**, v. 16, p. 5669, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16155669>.

LIBORIO, D. O.; ARIAS, S.; MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; SILVA, J. M. F.; FRET, R.; PACHECO, J. G. A. Evaluating black wattle bark industrial residue as a new feedstock for bioenergy via pyrolysis and multicomponent kinetic modeling. **Renewable Energy**, v. 228, p. 120693, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120693>.

- LIU, Q.; KONG, G.; ZHANG, G.; CAO, T.; WANG, K.; ZHANG, X.; HAN, L. Recent advances in hydrothermal liquefaction of manure wastes into value-added products. **Energy Conversion and Management**, v. 292, p. 117392, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117392>.
- LONG, S.; YU, P.; HUANG, J.; KU, C.; MIAO, X.; LAN, J.; FU, H.; XU, C. C.; JIANG, H.; LIU, Z.; YANG, W. Sequential hydrothermal liquefaction of lignocellulose-rich livestock manure: A new perspective on enhancing the production and quality of low-phenolic biocrude. **Bioresource Technology**, v. 430, p. 132556, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2025.132556>.
- LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H.; HU, C. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14-24, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>.
- LUO, Z.; XIONG, J.; JIANG, M.; LI, L.; WANG, G.; HUANG, H. Co-treatment of swine manure and lignocellulosic biomass by liquefaction: Parameter optimization, product characterization, reaction mechanism. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 205, p. 106138, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.106138>.
- MADSEN, R. B.; CHRISTENSEN, P. S.; HOUBERG, K.; LAPPA, E.; MORUP, A. J.; KLEMMER, M.; OLSEN, E. M.; JENSEN, M. M.; BECKER, J.; IVERSEN, B. B.; GLAUSIUS, M. Analysis of organic gas phase compounds formed by hydrothermal liquefaction of Dried Distillers Grains with Solubles. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 826-830, 2015.
- MADSEN, R. B.; ZHANG, H.; BILLER, P.; GOLDSTEIN, A. H.; GLASIUS, M. Characterizing semivolatile organic compounds of biocrude from hydrothermal liquefaction of biomass. **Energy & Fuels**, v. 31, p. 4122-4134, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00160>.
- MANSURI, S. Q.; SHEKHAWAT, V. P. S. Hydrothermal liquefaction: exploring feedstock for sustainable biofuel production. **Environmental and Experimental Biology**, v. 22, p. 135-147, 2024. <http://doi.org/10.22364/eeb.22.13>.
- MARRAKCHI, F.; TOOR, S. S.; NIELSEN, A. H.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAHL, L. A. Bio-crude oils production from wheat stem under subcritical water conditions and batch adsorption of post-hydrothermal liquefaction aqueous phase onto activated hydrochars. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139293, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139293>.
- MARTAU, G. A.; CALINOIU, L-F.; VODNAR, D. C. Bio-vanillin: Towards a sustainable industrial production. **Trends in Food Science & Technology**, v. 109, p. 579-592, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.01.059>.
- 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**, v. 14, p. 4916, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14164916>.

MATHANKER, A.; PUDASAINEE, D.; KUMAR, A.; GUPTA, R. Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce bio-fuels: Parametric study and products characterization. **Fuel**, v. 271, p. 117534, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117534>.

MAZHKKOO, S.; SOLTANIAN, S.; ODEBIYI, H. O.; NOROUZI, O.; UBENE, M.; HAYDER, A.; POURALI, O.; SANTOS, R. M.; BROWN, R. C.; DUTTA, A. Process intensification in hydrothermal liquefaction of biomass: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, p. 115722, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115722>.

MEHRI, P.; SABOUHI, F.; GHADERI, S. F. Designing a sustainable and resilient biofuel supply chain considering the water-energy-land nexus: Towards a circular economy. **Energy**, v. 329, p. 136705, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.136705>.

MING, H.; YANG, X.; ZHENG, P.; ZHANG, Y.; JIANG, H.; ZHANG, L. Recent advances of solvent effects in biomass liquefaction conversion. **Energies**, v. 17, p. 2814, 2024. <https://doi.org/10.3390/en17122814>.

MONTEIRO, R. R. C.; DOS SANTOS, I. A.; ARCANJO, M. R. A.; CAVALCANTE JR, C. L.; DE LUNA, F. M. T.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; VIEIRA, R. S. Production of jet biofuels by catalytic hydroprocessing of esters and fatty acids: a review. **Catalysts**, v. 12, p. 237, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12020237>.

MOUSTAFA, A.; ABDELRAHMAN, K.; ABDELHALEEM, A.; FAHIM, I. S. Valorization of plastic waste via hydrothermal liquefaction and hydrothermal gasification: A Review and bibliometric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 189, p. 107112, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107112>.

NAVA-BRAVO, I.; ESCAMILA-ALVARADO, C.; CANO-GÓMEZ, J. J.; VALENCIA-VÁZQUEZ, R.; GALVÁN-ARZOLA, U.; CUEVAS-GARCIA, R. Bio-crude and biochar production and properties from corn stover at low energy-intensive hydrothermal liquefaction. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 15, p. 11985-12000, 2025. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05977-5>.

NAZARI, L.; YUAN, Z.; SOUZANCHI, S.; RAY, M.; XU, C. C. Hydrothermal liquefaction of woody biomass in hot-compressed water: Catalysts screening and comprehensive characterization of bio-crude oils. **Fuel**, v. 162, p. 74-83, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.055>.

OCAL, B.; RECEPOGLU, Y. K.; YUKSEL, A. Thermal liquefaction of olive tree pruning waste into bio-oil in water and ethanol with NaOH catalyst. **Journal of the Energy Institute**, v. 113, p. 101533, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101533>.

OKORO, O. V.; ROMANO, L.; KARIMI, K.; NIE, L.; GUNDUZ, O.; SHAVANDI, A. The technical, economic, and environmental assessment of solvothermal liquefaction processes: An experimental and simulation study on the influence of solvent reichardt parameter. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 208, p. 380-390, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.06.041>.

OLIVEIRA, M. V. DE; PELISSON, M.; HAMERSKI, F.; KANDA, L. R. S.; VOLL, F. A. P.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. Hydrothermal co-liquefaction of sugarcane bagasse and residual cooking soybean oil for bio-crude production. **Processes**, v. 12, p. 1371, 2024. <https://doi.org/10.3390/pr12071371>.

PADMANABAN, A.; MURUGADOSS, G.; VENKATESH, N.; HAZRA, S.; KUMAR, M. R.; TAMILSELVI, R.; SAKTHIVEL, P. Electrochemical determination of harmful catechol and rapid decolorization of textile dyes using ceria and tin doped ZnO nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105976, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105976>.

PAN, Z-Q.; HUANG, H-J.; ZHOU, C-F.; XIAO, X-F.; HE, X-W.; LAI, F-Y.; XIONG, J-B. Highly efficient conversion of camphor tree sawdust into bio-oil and biochar products by liquefaction in ethanol-water cosolvent. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 136, p. 186-198, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.006>.

PATTNAIK, F.; DHALSAMANT, K.; NANDA, S.; DALAI, A. K. Catalytic hydrothermal liquefaction of wheat straw and chemical profiling of bio-crude oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 194, p. 107643, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107643>.

PEIJS, T.; KIRSCHBAUM, R.; LEMSTRA, P. J. Chapter 5: A critical review of carbon fiber and related products from an industrial perspective. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 5, p. 90-106, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.03.008>.

PEREIRA, E.; PEREIRA, D. T. V.; RABELO, S. C.; CERIANI, R.; DA COSTA, A. C. Green solvent pretreatment for lignocellulosic biorefineries: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, p. 115303, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115303>.

PONNUSAMY, V. K.; NAGAPPAN, S.; BHOSALE, R. R.; LAY, C-H.; NGUYEN, D. D.; PUGAZHENDHI, A.; CHANG, S. W.; KUMAR, G. Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications. **Bioresource Technology**, v. 310, p. 123414, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123414>.

POVEDA-GIRALDO, J. A.; SOLARTE-TORO, J. C.; ALZATE, C. A. C. The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110688, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110688>.

PRESTIGIACOMO, C.; SCIALDONE, O.; GALIA, A. Hydrothermal liquefaction of wet biomass in batch reactors: Critical assessment of the role of operating parameters as a function of the nature of the feedstock. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 189, p. 105689, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105689>.

QIU, B.; TAO, X.; WANG, Y.; ZHANG, D.; CHU, H. Hydrothermal liquefaction for producing liquid fuels and chemicals from biomass-derived platform compounds: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 23, p. 81-115, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.11.009>.

RIVAS-ARRIETA, M. J.; BILLER, P. Influence of separation mechanism and position on char formation and characteristics in continuous hydrothermal liquefaction. **Separation and Purification Technology**, v. 375, p. 133859, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133859>.

SAW, P. A.; FAZLY, A. P. M.; DAUD, W. M. A. W.; AMIR, Z.; AZMAN, D. Q.; KAMEEL, N. I. A. Thermochemical liquefaction of thermoplastic into fuel using toluene: Product distribution and behavior. **Energy Conversion and Management**, v. 323, p. 119259, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.119259>.

SEEHAR, T. H.; TOOR, S. S.; SHAH, A. A.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAHL, L. A. Biocrude production from wheat straw at sub and supercritical hydrothermal liquefaction. **Energies**, v. 13, p. 3114, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/en13123114>.

SHAH, A. A.; SHARMA, K.; SEEHAR, T. H.; TOOR, S. S.; SANDQUIST, J.; SAANUM, I.; PEDERSEN, T. H. Sub-supercritical hydrothermal liquefaction of lignocellulose and protein-containing biomass. **Fuels**, v. 5, p. 75-89, 2024. <https://doi.org/10.3390/fuels5010005>.

SHAH, A. A.; TOOR, S. S.; SEEHAR, T. H.; SADETMAHALEH, K. K.; PEDERSEN, T. H.; NIELSEN, A. H.; ROSENDAHL, L. A. Bio-crude production through co-hydrothermal processing of swine manure with sewage sludge to enhance pumpability. **Fuel**, v. 288, p. 119407, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119407>.

SHAHBEIK, H.; PANAHI, H. K. S.; DEHHAGHI, M.; GUILLEMIN, G. J.; FALLAHI, A.; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; AMIRI, H.; REHAN, M.; RAIKWAR, D.; LATINE, H.; PANDALONE, B.; KHOSHNEVISAN, B.; SONNE, C.; VACCARO, L.; NIZAMI, A-S.; GUPTA, V. K.; LAM, S. S.; PAN, J.; LUQUE, R.; SELS, B.; PENG, W.; TABATABAEI, M.; ADHBASHLO, M. Biomass to biofuels using hydrothermal liquefaction: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 189, p. 113976, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113976>.

SHAN, Y-Q.; YIN, L-X.; DJANDJA, O. S.; WANG, Z-C, DUAN, P-G. Supercritical water gasification of waste water produced from hydrothermal liquefaction of microalgae over Ru catalyst for production of H₂ rich gas fuel. **Fuel**, v. 292, p. 120288, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120288>.

SHOUKAT, R.; REDONDI, R. GHG emissions evaluation of conventional, electric, hybrid, biofuel, and hydrogen aircraft. **Journal of the Air Transport Research Society**, v. 4, p. 100067, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jatrs.2025.100067>.

SILVA, R. A. C.; JULIO, A. A. V.; VENTURINI, O. J.; FURTADO JR, J. C.; PALACIO, J. C. E.; REYES, A. M. M. Exergoeconomic insights into sugarcane biomass conversion: Integrating thermochemical and biochemical technologies for enhanced efficiency and profitability. **Energy Conversion and Management**, v. 323, p. 119232, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.119232>.

SILVA, R. S.; DA SILVA JR., R. A.; DE ANDRADE, F. M.; ACÁCIO NETO, P. N.; DO NASCIMENTO, R. M.; SANTOS, J. M.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F.; SIMOES, D. A.; DANIELSKI, L. Hydrothermal liquefaction of sugarcane bagasse and straw: effect of

operational conditions on product fractionation and bio-oil composition. **Energies**, v. 17, p. 5439, 2024. <https://doi.org/10.3390/en17215439>.

SONG, L.; JIANG, Y.; ZHANG, Z.; OUYANG, Y. Insight into mechanism of hydrogen-supplied liquefaction of lignocellulose over varied catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 184, p. 107208, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107208>.

SONG, L.; OUYANG, Y.; HUANG, S.; LI, Z.; SUN, M. Insight into liquefaction process of sawdust with hydrogen donor solvents. **Biomass and Bioenergy**, v. 160, p. 10644, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106444>.

SOUZA, T. P. C.; SILVA, R. J. M. C. L.; MELO, J. C.; TSCHOEKE, I. C. P.; SILVA, J. P.; PACHECO, J. G. A.; SILVA, J. M. F. Kinetic modeling of cottonseed oil transesterification with ethanol. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 128, p. 707-722, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01661-2>.

TEOH, R. H.; LEE, L. Y.; GAN, S.; NG, H. K.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S. Production of biocrude oil through hydrothermal liquefaction of palm empty fruit bunch with ethanol co-solvent: A source of value-added chemicals. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 218, p. 455-467, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.04.050>.

THOMSEN, L. B. S.; CARREGOSA, J. DE C.; WISNIEWSKI JR, A.; ANASTASAKIS, K.; BILLER, P. Continuous wet air oxidation of aqueous phase from hydrothermal liquefaction of sewage sludge. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, p. 112672, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112672>.

TIZ, D. B.; TOFANI, G.; VICENTE, F. A.; LIKOZAR, B. Chemical synthesis of monolignols: traditional methods, recent advances, and future challenges in sustainable processes. **Antioxidants**, v. 13, p. 1387, 2024. <https://doi.org/10.3390/antiox13111387>.

USMAN, M.; CHENG, S.; BOONYUBOL, S.; CROSS, J. S. From biomass to biocrude: Innovations in hydrothermal liquefaction and upgrading. **Energy Conversion and Management**, v. 302, p. 118093, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118093>.

VALENCIA, D.; VEGA, D.; ABURTO, J. Electronic and topological analyses of C-O bonds in carbohydrates and lignin-carbohydrate complexes: An atomistic understanding of refractory molecules in agro-industrial waste. **Renewable Energy**, v. 222, p. 119979, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.119979>.

VENTURA-CRUZ, S.; TECANTE, A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices. **Food Hydrocolloids**, v. 118, p. 106771, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106771>.

WANG, G.; ZHANG, J.; YU, J.; ZHU, Z.; GUO, X.; CHEN, G.; PEDERSEN, T.; ROSENDAHL, L.; YU, X.; WANG, H. Catalytic hydrothermal liquefaction of sewage sludge over alumina-based and attapulgite-based heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 323, p. 124329, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124329>.

WANG, T.; DONG, J. Ethylene glycol purification by melt crystallization: Removal of 2-methoxyethanol impurity. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 37, p. 39-45, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.12.003>.

WANI, A. K.; RAHAYU, F.; FAUZIAH, L.; SUHARA, C. Advances in safe processing of sugarcane and bagasse for the generation of biofuels and bioactive compounds. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 12, p. 100549, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100549>.

WEI, Y.; FAKUDZE, S.; YANG, S.; ZHANG, Y.; XUE, T.; HAN, J.; CHEN, J. Synergistic citric acid-surfactant catalyzed hydrothermal liquefaction of pomelo peel for production of hydrocarbon-rich bio-oil. **Science of the Total Environment**, v. 857, p. 159235, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159235>.

WU, X-F.; YIN, S-S.; ZHOU, Q.; LI, M-F.; PENG, F.; XIAO, X. Subcritical liquefaction of lignocellulose for the production of bio-oils in ethanol/water system. **Renewable Energy**, v. 136, p. 865-872, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.041>.

WU, X-F.; ZHANG, J-J.; HUANG, Y-H.; LI, M-F.; BIAN, J.; PENG, F. Comparative investigation on bio-oil production from eucalyptus via liquefaction in subcritical water and supercritical ethanol. **Industrial Crops & Products**, v. 140, p. 111695, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111695>.

XU, Y-H.; LI, M-F. Hydrothermal liquefaction of lignocellulose for value-added products: Mechanism, parameter and production application. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 126035, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126035>.

YAAKOB, M. N. A.; SALIM, N.; MUSTAPHA, S. N. H.; MISNON, I. I.; RAHIM, M. H. A.; ROSLAN, R. Exploring sustainable alternatives: Utilizing natural precursor for eco-friendly polybenzoxazine. **Polymer**, v. 302, p. 127034, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127034>.

YADAV, P.; REDDY, S. N. Reaction kinetics for hydrothermal liquefaction of Cu-impregnated water hyacinth to bio-oil with product characterization; **Industrial Crops & Products**, v. 198, p. 116677, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116677>.

YANG, J. MA, R.; XING, Y.; MA, H.; DONG, B.; LI, H.; HONG, C.; XIA, C. Study on the prepared bio-oil by catalytic hydrothermal liquefaction of antibiotic residues in ethanol-water reaction system with transition metal modified HZSM-5. **Fuel**, v. 331, p. 125413, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125413>.

YAN, M.; LIU, Y.; WEN, X.; YANG, Y.; CUI, J.; CHEN, F.; HANTOKO, D. Effect of operating conditions on hydrothermal liquefaction of kitchen waste with ethanol-water as a co-solvent for bio-oil production. **Renewable Energy**, v. 215, p. 118949, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.118949>

YERRAYYA, A.; NIKUNJ, A.; PRASHANTH, P. F.; CHAKRAVARTHY, S. R.; NATARAJAN, U.; VINU, R. Optimization of bio-crude yield and its calorific value from hydrothermal liquefaction of bagasse using methanol as co-solvent. **Energy**, v. 244, p. 123192, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123192>.

YERRAYYA, A.; VISHNU, A. K. S.; SHREYAS, S.; CHAKRAVARTHY, S. R.; VINU, R. Hydrothermal liquefaction of rice straw using methanol as co-solvent. **Energies**, v. 13, p. 2618, 2020. <https://doi.org/10.3390/en13102618>.

YIN, S.; TAN, Z. Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions. **Applied Energy**, v. 92, p. 234-239, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.041>.

YUAN, Z.; JIA, G.; CUI, X.; SONG, X.; WANG, C.; ZHAO, P.; RAGAUSKAS, A. J. Effects of temperature and time on supercritical methanol Co-Liquefaction of rice straw and linear low-density polyethylene wastes. **Energy**, v. 245, p. 123315, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123315>.

ZHANG, S.; ZHOU, S.; YANG, X.; XI, W.; ZHENG, K.; CHU, C.; JU, M.; LIU, L. Effect of operating parameters on hydrothermal liquefaction of corn straw and its life cycle assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 6362-6374, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07267-4>.

ZHANG, Y.; WU, S.; CUI, D.; YOON, S.-J.; BAE, Y.-S.; PARK, B. WU, Y.; ZHOU, F.; PAN, C.; XIAO, R. Energy and CO₂ emissions analysis of bio-energy with CCS system: biomass gasification-solid oxide fuel cell-mini gas turbine-CO₂ capture. **Fuel Processing Technology**, v. 238, p. 107476, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107476>.

ZHAO, B.; WANG, H.; XU, S.; QIAN, L.; LI, H.; GAO, J.; ZHAO, G.; RAY, M. B.; XU, C. C. Influence of extraction solvents on the recovery yields and properties of bio-oils from woody biomass liquefaction in sub-critical water, ethanol or water-ethanol mixed solvent. **Fuel**, v. 307, p. 121930, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121930>.

ZHAO, B.; HU, Y.; QI, L.; GAO, J.; ZHAO, G.; RAY, M. B.; XU, C. C. Promotion effects of metallic iron on hydrothermal liquefaction of cornstalk in ethanol-water mixed solvents for the production of biocrude oil. **Fuel**, v. 285, p. 119150, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119150>.

ZHOU, X.; ZHAO, J.; CHEN, M.; ZHAO, G.; WU, S. Influence of catalyst and solvent on the hydrothermal liquefaction of woody biomass. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126354, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126354>.

ZHU, Z.; GUO, X.; ROSENDAHL, L.; TOOR, S. S.; ZHANG, S.; SUN, Z.; LU, S.; ZHAO, J.; YANG, J.; CHEN, G. Fast hydrothermal liquefaction of barley straw: Reaction products and pathways. **Biomass and Bioenergy**, v. 165, p. 106587, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106587>.

ZHU, Z.; ROSENDAHL, L.; TOOR, S. S.; YU, D.; CHEN, G. Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation. **Applied Energy**, v. 137, p. 183-192, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.005>.

APÊNDICE A – CONVERSÃO DE BIOMASSA E RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA

Experimentos preliminares

Tabela A1 – Rendimentos dos produtos a partir da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar com diferentes proporções de água-etanol.

Fração mássica de água-etanol	Rendimento médio $\pm$ DP (%)				Conversão $\pm$ DP (%)
	Bio-óleo	Fase aquosa	Fase sólida	Fase gasosa	
50-50	10,3 $\pm$ 1,67	72,4 $\pm$ 1,18	5,7 $\pm$ 0,42	11,6 $\pm$ 0,07	94,3 $\pm$ 0,42
60-40	20,8 $\pm$ 0,38	64,0 $\pm$ 1,18	3,7 $\pm$ 0,42	11,5 $\pm$ 0,07	96,3 $\pm$ 0,42
70-30	31,5 $\pm$ 0,46 ^a	51,4 $\pm$ 3,90	2,7 $\pm$ 0,20	14,4 $\pm$ 4,16	97,3 $\pm$ 0,20
80-20	33,1 $\pm$ 1,00 ^a	43,9 $\pm$ 0,66	7,9 $\pm$ 1,42	15,1 $\pm$ 0,25	92,1 $\pm$ 1,42

Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem uma da outra pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: O autor (2025).

Tabela A2 – Rendimentos dos produtos a partir da liquefação térmica de palha de cana-de-açúcar com diferentes proporções de água-etanol.

Fração mássica de água-etanol	Rendimento médio $\pm$ DP (%)				Conversão $\pm$ DP (%)
	Bio-óleo	Fase aquosa	Fase sólida	Fase gasosa	
50-50	9,4 $\pm$ 0,92	69,6 $\pm$ 0,80	7,8 $\pm$ 0,54	13,2 $\pm$ 0,66	92,2 $\pm$ 0,54
60-40	16,9 $\pm$ 0,54	63,5 $\pm$ 1,12	4,8 $\pm$ 0,50	14,9 $\pm$ 1,17	95,3 $\pm$ 0,50
70-30	30,2 $\pm$ 0,58 ^b	52,2 $\pm$ 0,71	5,9 $\pm$ 0,17	11,6 $\pm$ 0,04	94,1 $\pm$ 0,17
80-20	33,5 $\pm$ 1,25 ^b	48,6 $\pm$ 0,88	6,5 $\pm$ 0,46	11,4 $\pm$ 0,05	93,5 $\pm$ 0,46

Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem um do outro pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: O autor (2025).

Planejamento experimental

Tabela A3 – Conversões de biomassa e rendimentos dos produtos da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar.

Exp.	Rendimento médio $\pm$ DP (%)				Conversão $\pm$
	Bio-óleo	Fase aquosa	Fase sólida	Fase gasosa	DP (%)
BAE300-0	33,1 $\pm$ 1,00	43,9 $\pm$ 0,66	7,9 $\pm$ 1,42	15,1 $\pm$ 0,25	92,1 $\pm$ 1,42
BAE300-0C	38,6 $\pm$ 0,37	50,5 $\pm$ 0,03	2,6 $\pm$ 0,03	8,3 $\pm$ 0,43	97,4 $\pm$ 0,94
BAE300-30	38,5 $\pm$ 1,38	44,3 $\pm$ 2,50	8,2 $\pm$ 0,96	9,0 $\pm$ 2,08	91,8 $\pm$ 0,96
BAE300-30C	41,3 $\pm$ 0,79	40,5 $\pm$ 5,71	4,1 $\pm$ 0,08	14,1 $\pm$ 6,59	95,9 $\pm$ 0,08
BAE350-0	30,9 $\pm$ 1,12	46,1 $\pm$ 6,06	9,3 $\pm$ 2,67	13,7 $\pm$ 2,27	90,7 $\pm$ 2,67
BAE350-0C	32,2 $\pm$ 0,75	28,8 $\pm$ 9,31	7,7 $\pm$ 1,25	31,4 $\pm$ 11,31	92,3 $\pm$ 1,25
BAE350-30	24,4 $\pm$ 0,46	50,6 $\pm$ 0,50	10,1 $\pm$ 0,79	14,9 $\pm$ 0,17	89,9 $\pm$ 0,79
BAE350-30C	27,3 $\pm$ 0,96	44,1 $\pm$ 10,66	7,7 $\pm$ 1,63	20,9 $\pm$ 9,99	92,3 $\pm$ 1,63
BAE325-15C	38,3 $\pm$ 0,54	20,2 $\pm$ 10,42	4,6 $\pm$ 0,58	36,9 $\pm$ 9,30	95,4 $\pm$ 0,58

Fonte: O autor (2025).

Tabela A4 – Conversões de biomassa e rendimentos dos produtos da liquefação térmica de palha de cana-de-açúcar.

Exp.	Rendimento médio $\pm$ DP (%)				Conversão $\pm$
	Bio-óleo	Fase aquosa	Fase sólida	Fase gasosa	DP (%)
PAE300-0	33,5 $\pm$ 1,25	49,7 $\pm$ 0,34	6,5 $\pm$ 0,46	10,2 $\pm$ 1,13	92,1 $\pm$ 0,45
PAE300-0C	39,3 $\pm$ 0,50	44,1 $\pm$ 0,08	6,0 $\pm$ 0,08	10,7 $\pm$ 0,51	97,4 $\pm$ 0,08
PAE300-30	36,5 $\pm$ 0,37	42,5 $\pm$ 0,50	8,0 $\pm$ 0,42	12,9 $\pm$ 1,29	91,8 $\pm$ 0,41
PAE300-30C	39,6 $\pm$ 0,79	41,0 $\pm$ 2,57	6,4 $\pm$ 0,75	13,0 $\pm$ 2,62	95,9 $\pm$ 0,74
PAE350-0	33,3 $\pm$ 0,25	45,9 $\pm$ 0,13	10,3 $\pm$ 0,17	10,5 $\pm$ 0,55	90,7 $\pm$ 0,17
PAE350-0C	34,4 $\pm$ 1,79	45,6 $\pm$ 0,27	8,3 $\pm$ 1,21	11,8 $\pm$ 0,32	92,3 $\pm$ 1,20
PAE350-30	28,1 $\pm$ 1,58	48,3 $\pm$ 1,18	10,3 $\pm$ 2,04	13,4 $\pm$ 0,72	89,9 $\pm$ 2,02
PAE350-30C	29,1 $\pm$ 0,50	50,0 $\pm$ 0,96	8,3 $\pm$ 1,08	12,6 $\pm$ 0,62	92,3 $\pm$ 1,07
PAE325-15C	39,0 $\pm$ 2,33	44,4 $\pm$ 1,03	6,5 $\pm$ 0,96	10,2 $\pm$ 0,34	95,4 $\pm$ 0,95

Fonte: O autor (2025).

APÊNDICE B – PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS VIA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR

Experimentos preliminares

Tabela B1 – Valores de PCS dos bio-óleos obtidos a partir da liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar com diferentes proporções de água-etanol.

Bagaço	PCS (MJ/kg)	Palha	PCS (MJ/kg)
	17,1		17,9
Fração mássica de água-etanol	PCS (MJ/kg)	Fração mássica de água-etanol	PCS (MJ/kg)
50-50	28,4 ± 0,89	50-50	29,3 ± 0,79
60-40	28,2 ± 0,26	60-40	28,2 ± 0,94
70-30	27,0 ± 0,07	70-30	26,9 ± 0,03
80-20	26,6 ± 0,07	80-20	26,8 ± 0,37

Fonte: O autor (2025).

Planejamento experimental

Tabela B2 – Valores de PCS dos bio-óleos obtidos da liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar com diferentes condições operacionais.

Exp.	PCS (MJ/kg)	Exp.	PCS (MJ/kg)
BAE300-0	26,8 ± 0,37	PAE300-0	26,6 ± 0,10
BAE300-0C	26,7 ± 1,40	PAE300-0C	26,9 ± 0,58
BAE300-30	26,2 ± 0,90	PAE300-30	27,7 ± 0,08
BAE300-30C	27,8 ± 0,58	PAE300-30C	26,5 ± 1,11
BAE350-0	26,4 ± 0,38	PAE350-0	28,8 ± 0,03
BAE350-0C	28,5 ± 0,08	PAE350-0C	28,7 ± 1,90
BAE350-30	30,3 ± 0,75	PAE350-30	30,3 ± 2,24
BAE350-30C	30,9 ± 0,96	PAE350-30C	32,1 ± 0,03
BAE325-15C	27,9 ± 1,97	PAE325-15C	27,3 ± 1,10

Fonte: O autor (2025).

APÊNDICE C – MODELO DE REGRESSÃO LINEAR OLS E ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Tabela C1 – Modelo de regressão linear OLS para o planejamento experimental do bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo global		R ²	R ² ajustado	Estatística F	p-valor (F)
		0,893	0,819	11,98	0,000383
Fatores	Coefficiente	Erro padrão	Estatística t	IC 95% Inferior	IC 95 % Superior
Média	33,8389	0,569	59,508	32,572	35,106
T	-4,6188	0,603	-7,658	-5,963	-3,275
t	-0,4187	0,603	-0,694	-1,763	0,925
C	1,5563	0,603	2,580	0,212	2,900
T x t	-2,4438	0,603	-4,052	-3,788	-1,100
T x C	-0,5188	0,603	-0,860	-1,863	0,825
t x C	-0,1438	0,603	-0,238	-1,488	1,200
T x t x C	0,5563	0,603	0,922	-0,788	1,900

Fonte: O autor (2025).

Tabela C2 – Análise de variância para o planejamento experimental do bagaço de cana-de-açúcar.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	F	p-valor
T	341,3256	1	58,6436	0,000017
t	2,8056	1	0,4820	0,503311
C	38,7506	1	6,6578	0,027404
T x t	95,5506	1	16,4167	0,002317
T x C	4,3056	1	0,7398	0,409886
t x C	0,3306	1	0,0568	0,816432
T x t x C	4,9506	1	0,8506	0,378105
Resíduo	158,3903	10	-	-

Fonte: O autor (2025).

Tabela C3 – Modelo de regressão linear OLS para o planejamento experimental da palha de cana-de-açúcar.

Modelo global		R ²	R ² ajustado	Estatística F	p-valor (F)
		0,786	0,637	5,256	0,00963
Fatores	Coefficiente	Erro padrão	Estatística t	IC 95% Inferior	IC 95 % Superior
Média	34,7667	0,615	56,551	33,397	36,136
T	-3,0000	0,652	-4,601	-4,453	-1,547
t	-0,9000	0,652	-1,380	-2,353	0,553
C	1,3625	0,652	2,089	-0,090	2,815
T x t	-1,7375	0,652	-2,665	-3,190	-0,285
T x C	-0,8500	0,652	-1,304	-2,303	0,603
t x C	-0,3500	0,652	-0,537	-1,803	1,103
T x t x C	0,3375	0,652	0,518	-1,115	1,790

Fonte: O autor (2025).

Tabela C4 – Análise de variância para o planejamento experimental da palha de cana-de-açúcar.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	F	p-valor
T	144,0000	1	21,1663	0,000979
t	12,9600	1	1,9049	0,197595
C	29,7025	1	4,3659	0,063184
T x t	48,3025	1	7,0999	0,023713
T x C	11,5600	1	1,6992	0,221605
t x C	1,9600	1	0,2881	0,603178
T x t x C	1,8225	1	0,2679	0,616008
Resíduo	68,0325	10	-	-

Fonte: O autor (2025).

APÊNDICE D – COMPOSTOS IDENTIFICADOS EM BIO-ÓLEOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DE CG-EM

Tabela D1 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo via CG-EM.

Nome	Fórmula molecular	tr ¹ (min)	Classe química	Função	Área relativa (%)			
					BAE300- 30C	BAE350- 30C	PAE300- 30C	PAE350- 30C
Glicolaldeído dimetil acetal	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	9,621	Oxigenado	Aldeído	-	-	0,41	0,43
Tolueno	C ₇ H ₈	11,345	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto	1,11	2,02	1,82	1,98
Álcool isobutílico	C ₄ H ₁₀ O	11,426	Oxigenado	Álcool	-	-	3,02	-
Éter dimetílico	C ₂ H ₆ O	11,429	Oxigenado	Éter	-	3,19	-	3,36
1,4-Dioxan-2-ol	C ₄ H ₈ O ₃	11,801	Oxigenado	Álcool	-	-	-	0,17
Dietilenoglicol, diacetato	C ₈ H ₁₄ O ₅	11,910	Oxigenado	Éster	0,25	-	-	-
3-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	12,028	Oxigenado	Álcool	0,69	-	-	-
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	12,083	Oxigenado	Álcool	5,39	5,99	5,26	5,83
Éter 2-metoxietilfenílico	C ₉ H ₁₂ O ₂	12,232	Oxigenado	Éter	0,20	-	-	-
Diisobuteno	C ₈ H ₁₆	12,803	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto	0,04	-	-	-
Ácido valérico	C ₅ H ₁₀ O ₂	12,897	Oxigenado	Ácido carboxílico	-	-	0,27	-
Ácido isobutírico	C ₄ H ₈ O ₂	12,906	Oxigenado	Ácido carboxílico	-	0,24	-	0,23
Álcool neopentílico	C ₅ H ₈ O	12,923	Oxigenado	Álcool	0,15	-	-	-
2-Metil-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	13,211	Oxigenado	Álcool	6,67	4,73	3,71	4,48
Prenol	C ₅ H ₁₀ O	13,911	Oxigenado	Álcool	0,08	-	-	1,81
Etilamina	C ₂ H ₇ N	14,620	Nitrogenado	Nitrogenado	1,47	3,27	2,86	3,43
2,3-Diisopropiloxirano	C ₈ H ₁₆ O	14,790	Oxigenado	Éter	-	-	-	0,18
1,4-Dioxaspiro[2.4]heptan-5-ona, 7,7-dimetil-	C ₇ H ₁₀ O ₃	14,841	Oxigenado	Éster	0,86	-	-	-
1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	16,001	Oxigenado	Álcool	1,89	0,43	0,47	0,51
Etanol	C ₂ H ₆ O	16,996	Oxigenado	Álcool	0,08	0,22	0,29	0,19
Tropona	C ₇ H ₆ O	18,116	Oxigenado	Cetona	0,29	0,09	0,12	0,13
6-Metil-3-heptino	C ₈ H ₁₄	18,506	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto	-	0,10	0,21	-
Fenol	C ₆ H ₆ O	19,057	Oxigenado	Fenol	-	0,85	0,87	0,61
Acroleína dimetil acetal	C ₅ H ₁₀ O ₂	19,142	Oxigenado	Aldeído	-	-	2,60	2,00
2-Butanol, 3-(2,2-dimetilpropoxi)-	C ₉ H ₂₀ O ₂	19,146	Oxigenado	Álcool	-	2,70	-	-
Ácido glicólico	C ₂ H ₄ O ₃	19,849	Oxigenado	Ácido carboxílico	0,05	-	0,25	0,10
Diisopropilideno manitol	C ₁₂ H ₂₂ O ₆	20,377	Oxigenado	Álcool	-	0,19	-	0,14

Tabela D1 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo via CG-EM (continuação).

Nome	Fórmula molecular	tr ¹ (min)	Classe química	Função	Área relativa (%)			
					BAE300-30C	BAE350-30C	PAE300-30C	PAE350-30C
1-Metilcicloocteno	C ₉ H ₁₆	20,706	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto	-	0,19	0,15	-
Ciclohexano, (1-metiletilideno)	C ₉ H ₁₆	21,185	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto	-	0,14	0,12	-
1-Hepten-3-ol, 3-metil	C ₈ H ₁₆ O	21,337	Oxigenado	Álcool	0,88	-	-	-
Etanona, 1-(metilenociclopropil)-	C ₆ H ₈ O	21,493	Oxigenado	Cetona	-	-	0,33	-
Ácido (z)-2-etil-3-hidroxipent-2-enóico	C ₇ H ₁₂ O ₃	21,499	Oxigenado	Ácido carboxílico	-	0,38	-	0,46
O-Cresol	C ₇ H ₈ O	22,382	Oxigenado	Fenol	0,29	0,34	0,33	0,16
P-Cresol	C ₇ H ₈ O	23,232	Oxigenado	Fenol	-	0,43	0,28	0,13
Di-hidroxiacetona	C ₃ H ₆ O ₃	23,454	Oxigenado	Cetona	7,59	9,02	9,06	9,54
Ácido hidroxitoluico	C ₈ H ₈ O ₃	23,653	Oxigenado	Ácido carboxílico	0,23	-	-	-
2-Metiltetrahydro-2-furanol	C ₅ H ₁₀ O ₂	24,022	Oxigenado	Álcool	0,05	-	-	-
3-[2-(2-Hidroxietoxi)etoxi]propan-1-ol	C ₇ H ₁₆ O ₄	24,185	Oxigenado	Álcool	7,50	8,81	8,55	9,56
1,2,3-Butanotriol	C ₄ H ₁₀ O ₃	24,736	Oxigenado	Álcool	0,09	0,84	1,11	1,47
4-Hidroxibenzaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	25,017	Oxigenado	Aldeído	-	0,24	0,27	-
Álcool tetrahydrofurfurílico	C ₅ H ₁₀ O ₂	25,637	Oxigenado	Álcool	0,13	-	-	0,21
Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	26,221	Oxigenado	Fenol	0,21	0,26	0,36	0,40
Ácido 4-hidroxibutanóico	C ₄ H ₈ O ₃	26,486	Oxigenado	Ácido carboxílico	0,48	-	-	-
3,5-Dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	26,718	Oxigenado	Fenol	-	-	2,59	1,25
Álcool alfa-metilbenzílico	C ₈ H ₁₀ O	26,723	Oxigenado	Álcool	1,06	3,02	-	-
2-Metilpropano-1,2,3-triol	C ₄ H ₁₀ O ₃	27,477	Oxigenado	Ácido carboxílico	-	0,40	-	0,22
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	27,795	Oxigenado	Álcool	-	-	2,15	2,24
3-Metoxipropano-1,1-dio	C ₄ H ₁₀ O ₃	27,799	Oxigenado	Álcool	-	3,01	-	0,10
4-Hidroxiacetofenona	C ₈ H ₈ O ₂	28,791	Oxigenado	Cetona	-	0,16	0,56	0,10
3-Hidroxiacetofenona	C ₈ H ₈ O ₂	29,385	Oxigenado	Cetona	-	0,17	-	-
Catecol	C ₆ H ₆ O ₂	29,626	Oxigenado	Fenol	0,45	0,60	0,54	0,31
(R,R)-Hidrobenaína	C ₁₄ H ₁₄ O ₂	30,060	Oxigenado	Álcool	-	-	0,08	-
Timol	C ₁₀ H ₁₄ O	31,327	Oxigenado	Fenol	-	0,46	0,45	-
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	32,248	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto	0,14	0,95	1,72	0,22
Isovanilina	C ₈ H ₈ O ₃	32,466	Oxigenado	Fenol	0,34	0,50	0,56	0,77

Tabela D1 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo via CG-EM (continuação).

Nome	Fórmula molecular	tr ¹ (min)	Classe química	Função	Área relativa (%)			
					BAE300-30C	BAE350-30C	PAE300-30C	PAE350-30C
(2S)-(+)-2-(Hidroximetil)tetra-hidrofurano	C ₅ H ₁₀ O ₂	33,688	Oxigenado	Furano	3,11	5,07	2,27	2,43
2-(2-Hidroxietil)fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	34,689	Oxigenado	Fenol	0,18	-	1,77	0,18
Ácido salicílico	C ₇ H ₆ O ₃	34,695	Oxigenado	Ácido carboxílico	-	1,73	0,56	-
1-Feniletano-1,1-diol	C ₈ H ₁₀ O ₂	34,803	Oxigenado	Álcool	3,08	-	0,27	0,31
1,3-Butadieno, (Z,E)-2,3-dipropil-1,4-bis-(trimetil)-	C ₈ H ₁₈	35,486	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto	-	-	0,34	-
1,3-Di-hidroxipropan-2-il 2-metilpropanoato	C ₇ H ₁₄ O ₄	36,182	Oxigenado	Éster	-	0,54	0,18	0,33
Ácido 3-hidroxibenzenoacético	C ₈ H ₈ O ₃	36,362	Oxigenado	Ácido carboxílico	0,10	-	-	-
Ácido 4-hidroxifenilacético	C ₈ H ₈ O ₃	36,956	Oxigenado	Ácido carboxílico	-	0,57	0,53	-
Ácido benzoico, 3-(hidroximetil)-	C ₈ H ₈ O ₃	37,325	Oxigenado	Ácido carboxílico	0,18	-	0,85	0,11
Ácido 3-hidroxifenilacético	C ₈ H ₆ O ₃	37,328	Oxigenado	Ácido carboxílico	0,11	0,79	0,49	0,12
Ioeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	38,431	Oxigenado	Fenol	-	-	-	0,12
Ácido 2,6-di-hidroxibenzóico	C ₇ H ₆ O ₄	40,102	Oxigenado	Ácido carboxílico	-	-	-	0,53
Álcool p-cumarílico	C ₉ H ₁₀ O ₂	40,629	Oxigenado	Álcool	4,56	0,14	0,27	-
Ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	40,934	Oxigenado	Ácido graxo	-	-	0,17	0,16
Heneicosano	C ₂₁ H ₄₄	43,824	Hidrocarboneto	Hidrocarboneto	0,11	-	-	-
Ácido mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	46,608	Oxigenado	Ácido graxo	-	-	0,15	0,21
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis(2-metilpropílico)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	47,209	Oxigenado	Éster	0,36	-	-	-
Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	51,778	Oxigenado	Ácido graxo	0,32	0,64	1,29	3,13
Ácido miristoleico	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	51,899	Oxigenado	Ácido graxo	-	-	-	0,24
Ácido heptadecanóico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	54,186	Oxigenado	Ácido graxo	-	-	-	0,17
Ácido Elaídico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	55,922	Oxigenado	Ácido graxo	-	0,12	0,28	0,91
Ácido esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	56,494	Oxigenado	Ácido graxo	0,23	0,73	1,68	5,33
Ácido araquídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	60,823	Oxigenado	Ácido graxo	-	-	0,21	0,39
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster diisooctil	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	62,942	Oxigenado	Éster	0,1	-	-	-
1-Palmitoil-sn-glicerol	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	63,685	Oxigenado	Éster	-	0,14	0,22	-
Ácido Behênico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	64,856	Oxigenado	Ácido graxo	-	-	0,41	0,26

Tabela D1 – Compostos identificados nas amostras de bio-óleo via CG-EM (continuação).

Nome	Fórmula molecular	t _R ¹ (min)	Classe química	Função	Área relativa (%)			
					BAE300-30C	BAE300-30C	BAE300-30C	BAE300-30C
Monoestearato de glicerila	C ₂₁ H ₄₂ O ₄	67,752	Oxigenado	Éster	-	0,30	0,19	0,14
Ácido lignocérico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	69,246	Oxigenado	Ácido graxo	-	0,54	0,44	0,40

¹t_R = Tempo de retenção

Fonte: O autor (2025).