



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

RAQUEL AZUREM SANTOS MAIA E SILVA

**LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS EM ÁGUA E
ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS**

Recife

2025

RAQUEL AZUREM SANTOS MAIA E SILVA

**LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS EM ÁGUA E
ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS**

Defesa de Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do título de Doutora em Engenharia
Química.

Orientador: Leandro Danielski

Coorientador: Diogo Ardaillon Simões

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Raquel Azurem Santos Maia e.

Liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas em água e etanol para a produção de biocombustíveis avançados / Raquel Azurem Santos Maia e Silva. - Recife, 2025.

174f.: il.

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

Orientação: Leandro Danielski.

Coorientação: Diogo Ardaillon Simões.

1. Liquefação térmica; 2. Biomassa lignocelulósica; 3. Bio-óleo; 4. Bioenergia; 5. Planejamento experimental; 6. Conversão energética. I. Danielski, Leandro. II. Simões, Diogo Ardaillon. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

RAQUEL AZUREM SANTOS MAIA E SILVA

**LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS EM ÁGUA E
ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS**

Tese 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 Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 22 / 08 / 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Allan de Almeida Albuquerque (Examinador Externo)
Universidade Federal do Pernambuco

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

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

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

Dr. Santiago Arias Henao (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que sempre sonharam este e meus outros sonhos junto a mim: minha amada mãe Rosemary, meu amado pai Antônio José e meus amados irmãos Renaly, Ranussa e Alisson.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser meu sustento diário, a quem entreguei cada passo dessa jornada e que me fortaleceu quando eu mesma duvidei da chegada.

À minha família, meus pais Rosemary e Antônio José, por toda a força, coragem e exemplos de vida que me moldaram. À minha mãe, que me ensinou o valor da dignidade em cada trabalho realizado, e ao meu pai, pelo esforço diário que garantiu meus primeiros passos educacionais. Aos meus irmãos, sobrinhos, cunhados e à minha sogra, pelo amor e por cada demonstração de apoio, de formas grandes ou silenciosas, todas foram essenciais. Ao meu esposo Thiago, por acreditar em mim e permanecer ao meu lado até o fim, mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos amigos que tornaram essa trajetória menos solitária. Zé e Tairine, minha primeira família em Recife, obrigada por caminharem comigo. Tia Fátima e Milka, por cada ajuda e acolhimento que ultrapassaram o esperado. Érica e Nil, por me darem um lar quando eu não tinha onde estar e por serem abrigo em tantos momentos. Fernanda e Alana, por tantas risadas que aliviaram o peso dos dias difíceis. Rayssa, por me ouvir, me apoiar e celebrar comigo cada pequeno passo. Debinha e Vanessa, por compreenderem minhas ausências e manterem o afeto sempre presente. E a Denisson, companheiro acadêmico e fora da academia por tantas vezes, obrigada por me entender e me fortalecer em tantas fases desse percurso.

Meu sincero agradecimento à CAPES, pelo suporte financeiro, e à FACEPE, pelo apoio adicional que foi fundamental para a continuidade desta pesquisa.

Agradeço ao projeto BioValue, no qual esta tese esteve inserida, pela oportunidade de desenvolver um trabalho integrado a um esforço coletivo de avanço científico.

Aos professores Leandro Danielski e Diogo Ardaillon, meus orientadores, pela orientação comprometida, pela confiança e pelo aprendizado construído lado a lado, mesmo nos momentos mais desafiadores.

Ao Laboratório de Combustíveis (LAC), espaço onde pude crescer como pesquisadora, e aos tantos laboratórios e centros que, com suas expertises e estruturas, viabilizaram as análises necessárias para a realização deste trabalho: o Centro de Laboratório de Química Multusuários (CLQM), o Laboratório de Biologia Molecular e Tecnologia Ambiental (LABIOTA), o Laboratório de Tecnologias Limpas (Lateclim), o Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), o Laboratório de Pesquisa em Petróleo, Energia e Espectrometria de Massas (PEM) e o Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pós-

Graduação em Materiais (PGMTR). A todos os profissionais e colegas desses espaços, meu muito obrigada pela colaboração técnica e científica.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para que essa etapa se tornasse possível. Este doutorado não foi apenas um exercício acadêmico; foi, acima de tudo, um processo de superação pessoal, que me transformou por completo. Levo comigo cada aprendizado, cada dificuldade vencida e cada afeto recebido.

Obrigada!

RESUMO

Este trabalho investigou a produção de bio-óleo por meio da liquefação térmica (LT) de biomassas lignocelulósicas — bagaço e palha de cana-de-açúcar e madeiras de eucalipto e *Pinus* — utilizando água e etanol como solventes. Foram realizados oito planejamentos experimentais, sendo 4 planejamentos fatoriais 2^3 com ponto central para os experimentos hidrotérmicos em água e 4 planejamentos 2^2 com ponto central para os experimentos com etanol. A concentração de catalisador (K_2CO_3), a temperatura (280–350 °C) e o tempo de reação (0–30 min) foram avaliados como variáveis, destacando-se a concentração de catalisador como o fator mais significativo para a conversão e a qualidade dos produtos. Os maiores rendimentos (em massa) de bio-óleo foram obtidos com etanol, especialmente para o bagaço de cana, que atingiu 63,25% de bio-óleo, com teores de água mais baixos (4,31–9,25%) em comparação aos bio-óleos produzidos com água (4,26–17,38%). Os bio-óleos apresentaram poder calorífico superior (PCS) na faixa de 25,59–35,68 MJ/kg, enquanto os biochars variaram entre 14,18–27,97 MJ/kg, evidenciando o potencial energético de ambos os produtos. A análise elementar dos bio-óleos mostrou teores médios de carbono entre 55,64% e 68,45%, razões H/C entre 1,07–1,63 e O/C entre 0,34–0,63, indicando uma redução significativa de oxigênio na matriz química em relação à biomassa original e aos bio-óleos de pirólise. Essa desoxigenação, resultado de reações como descarboxilação e desidratação durante a LT, está diretamente associada ao aumento da densidade energética dos bio-óleos. Os espectros de FTIR evidenciaram a presença de fenóis, ácidos carboxílicos, cetonas e ésteres, refletindo a complexidade química dos bio-óleos. O destino do carbono inicial da biomassa mostrou distribuição diferenciada entre os produtos: nas condições com etanol, o carbono foi majoritariamente recuperado no bio-óleo (68,02%), seguido pelo biochar (35,47%) e pela fase gasosa (17,41%). Nas reações com água, a recuperação de carbono no bio-óleo foi relativamente menor, mas ainda assim o bio-óleo concentrou a maior fração de carbono dentre os quatro produtos, seguido pelo biochar, fase aquosa e fase gasosa. Os resultados obtidos demonstram que a liquefação térmica é uma rota promissora para a conversão de resíduos lignocelulósicos em biocombustíveis líquidos e sólidos. O uso de etanol, mesmo sem adição de catalisador, favoreceu a obtenção de bio-óleos com maior rendimento, menor teor de água e maior densidade energética, reforçando o potencial desta tecnologia para integração em biorrefinarias. Dessa forma, o presente trabalho fortalece a conexão entre os resultados científicos e as demandas do setor agroindustrial brasileiro,

evidenciando a viabilidade de processos sustentáveis de conversão energética e valorização de resíduos para a produção de combustíveis e insumos químicos.

Palavras-chave: Liquefação térmica; Biomassa lignocelulósica; Bio-óleo; Bioenergia; Planejamento experimental; Conversão energética.

ABSTRACT

This study investigated the production of bio-oil through thermal liquefaction (TL) of lignocellulosic biomasses — sugarcane bagasse and straw, and woods from eucalyptus and *Pine* — using water and ethanol as solvents. Eight experimental designs were conducted, comprising four 2^3 factorial designs with central points for hydrothermal experiments in water and four 2^2 designs with central points for experiments using ethanol. Catalyst concentration (K_2CO_3), temperature (280–350 °C), and reaction time (0–30 min) were evaluated as variables, with catalyst concentration identified as the most significant factor influencing biomass conversion and product quality. The highest bio-oil yields (by mass) were obtained with ethanol, particularly for sugarcane bagasse, reaching 63.25% bio-oil, and exhibiting lower water contents (4.31–9.25%) compared to bio-oils produced with water (4.26–17.38%). The bio-oils showed higher heating values (HHV) ranging from 25.59 to 35.68 MJ/kg, while the biochars ranged from 14.18 to 27.97 MJ/kg, highlighting the energy potential of both products. Elemental analysis of the bio-oils revealed carbon contents between 55.64% and 68.45%, H/C ratios from 1.07 to 1.63, and O/C ratios from 0.34 to 0.63, indicating significant oxygen removal in comparison to the original biomass and pyrolysis bio-oils. This deoxygenation, resulting from decarboxylation and dehydration reactions during TL, was directly associated with the increased energy density of the bio-oils. FTIR spectra data evidenced the presence of phenols, carboxylic acids, ketones, and esters, reflecting the chemical complexity of the bio-oils. The carbon distribution from the initial biomass showed differentiated allocation among products: under ethanol conditions, carbon was predominantly recovered in the bio-oil (68.02%), followed by biochar (35.47%) and the gaseous phase (17.41%). In reactions with water, carbon recovery in bio-oil was relatively lower, yet bio-oil still retained the highest carbon fraction among the four products, followed by biochar, aqueous phase, and gaseous phase. These findings demonstrate that thermal liquefaction is a promising route for converting lignocellulosic residues into liquid and solid biofuels. The use of ethanol, even without catalyst addition, favored the production of bio-oils with higher yields, lower water contents, and enhanced energy density, reinforcing the potential of this technology for integration into biorefineries. Thus, this work strengthens the connection between scientific results and the demands of the Brazilian agro-industrial sector, highlighting the feasibility of sustainable energy conversion processes and waste valorization for the production of fuels and chemical feedstocks.

Keywords: Thermal liquefaction; Lignocellulosic biomass; Bio-oil; Bioenergy; Experimental design; Energy conversion.

LISTA DE SIGLAS

AIE – Agência Internacional de Energia

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

ANOVA – Análise de Variância

APR – Reforming Aquoso (Aqueous Phase Reforming)

BEN – Balanço Energético Nacional

BSTFA – Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida

CG – Cromatografia Gasosa

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

CLQM – Centro de Laboratório de Química Multusuários

Cp – Capacidade Calorífica Específica

COT – Carbono Orgânico Total

DTG – Termogravimetria Diferencial

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HDPE – Polietileno de Alta Densidade (High-Density Polyethylene)

HDO – Hidrodesoxigenação

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography)

HTC – Carbonização Hidrotérmica

LABIOTA – Laboratório de Biologia Molecular e Tecnologia Ambiental

LAC – Laboratório de Combustíveis

LCA – Análises de Ciclo de Vida (Life Cycle Assessment)

Lateclim – Laboratório de Tecnologias Limpas

LDPE – Polietileno de Baixa Densidade (Low-Density Polyethylene)

LNBR – Laboratório Nacional de Biorrenováveis

LT – Liquefação Térmica

MAATs – Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NIST – National Institute of Standards and Technology

NEEI – Índice de Eficiência Energética Líquida

NER – Razão de Energia Líquida (Net Energy Ratio)

OIE – Oferta Interna de Energia

PCS – Poder Calorífico Superior

PCHs – Pequenas Centrais Hidrelétricas

PE – Polietileno

PEM – Laboratório de Pesquisa em Petróleo, Energia e Espectrometria de Massas

PGMTR – Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pós-graduação em Materiais

PP – Polipropileno

PROINFA – Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica

RE – Recuperação Energética

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SCWG – Gaseificação em Água Supercrítica

TCD – Detector de Condutividade Térmica

TCE – Taxa de Consumo de Energia

TEA – Avaliações Técnico-Econômicas (Techno-Economic Assessment)

TEP – Toneladas Equivalentes de Petróleo

TGA – Análise Termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

UFPE - Universidade Federal de Pernambuco

UFV – Universidade Federal de Viçosa

pH – Potencial Hidrogeniônico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação gráfica da Oferta Interna de Energia durante as últimas décadas	27
Figura 2	Projeção da demanda global de energia entre 2020 e 2045	28
Figura 3	Diagrama esquemático de alguns processos de conversão energética da biomassa	29
Figura 4	Participação no Consumo do Setor Energético	30
Figura 5	Destinação (a) e fonte*(b) da energia gerada nas Centrais Elétricas Autoprodutoras	31
Figura 6	Estrutura da biomassa lignocelulósica	35
Figura 7	O ciclo do carbono para sistemas modernos de bioenergia	37
Figura 8	Representação conceitual de quais reações principais são favorecidas nos diferentes regimes de reação durante a conversão de biomassa em óleo renovável	42
Figura 9	Fluxo do processo de liquefação térmica para conversão de biomassa em produtos de valor agregado em reator em batelada	43
Figura 10	Comparação entre os principais tipos de reatores utilizados em LT quanto à operação, controle e aplicação	48
Figura 11	Reator Parr modelo 4576 utilizado nos experimentos de liquefação térmica	56
Figura 12	Aspecto visual das biomassas. (a): Bagaço de cana-de-açúcar, (b): Palha de cana-de-açúcar, (c): Eucalipto e (d): <i>Pinus</i>	57
Figura 13	Fluxograma do processo de liquefação térmica completo	60
Figura 14	Fluxograma do processo de liquefação solvotérmica completo	62
Figura 15	Rendimentos dos produtos e conversão de bagaço de cana-de-açúcar usando água como solvente	72
Figura 16	Rendimentos dos produtos e conversão de palha de cana-de-açúcar usando água como solvente	73
Figura 17	Rendimentos dos produtos e conversão de eucalipto usando água como solvente	75
Figura 18	Rendimentos dos produtos e conversão de <i>Pinus</i> usando água como solvente	76

Figura 19	Rendimentos dos produtos e conversão de bagaço usando etanol como solvente	77
Figura 20	Rendimentos dos produtos e conversão da palha usando etanol como solvente	78
Figura 21	Rendimentos dos produtos e conversão do eucalipto usando etanol como solvente	79
Figura 22	Rendimentos dos produtos e conversão do <i>Pinus</i> usando etanol como solvente	80
Figura 23	Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão de todas as biomassas sob todas as condições com água como solvente	82
Figura 24	Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão de todas as biomassas sob todas as condições com água (com catalisador) como solvente	83
Figura 25	Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão de todas as biomassas sob todas as condições com etanol como solvente	84
Figura 26	Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão do bagaço de cana-de- açúcar com água e etanol	86
Figura 27	Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão da palha de cana-de-açúcar com água e etanol	87
Figura 28	Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão do eucalipto com água e etanol	88
Figura 29	Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão do <i>Pinus</i> com os dois solventes	90
Figura 30	Superfícies de resposta para rendimento de bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar e água como solvente	94
Figura 31	Gráfico de probabilidade normal para o rendimento de bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar e água como solvente	95
Figura 32	Gráfico em cubo ilustrando os efeitos no rendimento de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar e água como solvente	96
Figura 33	Superfícies de resposta para rendimento de bio-óleo de eucalipto e água como solvente	97
Figura 34	Gráfico de probabilidade normal para o rendimento de bio-óleo de Eucalipto e água como solvente	98

Figura 35	Gráfico em cubo ilustrando o impacto dos efeitos no rendimento de bio-óleo de bagaço de <i>Pinus</i> e água como solvente	99
Figura 36	Gráfico de quadrados com as médias observadas para o rendimento de bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar e etanol como solvente	102
Figura 37	Gráfico de superfície ajustada para o rendimento de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar e etanol como solvente	103
Figura 38	Gráfico de quadrados com as médias observadas para o rendimento de bio-óleo de eucalipto e etanol como solvente	104
Figura 39	Gráfico de superfície ajustada para o rendimento de bio-óleo de <i>Pinus</i> e etanol como solvente	105
Figura 40	(a) TGA e (b) DTG das quatro biomassas	108
Figura 41	Comparativo da composição entre os bio-óleos de bagaço de cana-de-açúcar	118
Figura 42	Comparativo da composição entre os bio-óleos de palha de cana-de-açúcar	118
Figura 43	Comparativo da composição entre os bio-óleos de eucalipto	119
Figura 44	Comparativo da composição entre os bio-óleos de <i>Pinus</i>	119
Figura 45	Poder Calorífico Superior (PCS) dos bio-óleos obtidos por LT com água como solvente, comparado ao PCS das biomassas in natura	122
Figura 46	Poder Calorífico Superior (PCS) dos bio-óleos obtidos por LT com etanol como solvente, comparado ao PCS das biomassas in natura	123
Figura 47	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA (FTIR) DOS BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS COM ÁGUA E ETANOL E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR IN NATUREA	125
Figura 48	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA (FTIR) DOS BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS COM ÁGUA E ETANOL E DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR IN NATUREA	125
Figura 49	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA (FTIR) DOS BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS COM ÁGUA E ETANOL E DO EUCALIPTO IN NATUREA	125
Figura 50	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA (FTIR) DOS BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS COM ÁGUA E ETANOL E DO <i>Pinus</i> IN NATUREA	126
Figura 51	ANÁLISE MORFOLÓGICA E ELEMENTAR (QUALITATIVA/SEMI-QUANTITATIVA) DO BIO-ÓLEO DE LT DE BAGAÇO COM ETANOL VIA MEV E EDS (10µm)	128

Figura 52	Análise morfológica e elementar (qualitativa/semi-quantitativa) do bio-óleo de LT de palha com água (a) e etanol (b) via MEV e EDS (20µm)	128
Figura 53	Análise morfológica e elementar (qualitativa/semi-quantitativa) do bio-óleo de LT de eucalipto com água (a) e etanol (b) via MEV e EDS (100µm e 20µm)	129
Figura 54	Análise morfológica e elementar (qualitativa/semi-quantitativa) do bio-óleo de LT de <i>Pinus</i> com água (a) e etanol (b) via MEV e EDS (200µm).	129
Figura 55	(a) TGA e (b) DTG de amostras de sólido obtidas para as quatro biomassas com água e etanol.	133
Figura 56	Imagens MEV de biochar de bagaço e solvente (a) água (b) etanol. ..	135
Figura 57	Imagens MEV de biochar de palha e solvente (a) água (b) etanol. ...	136
Figura 58	Imagens MEV de biochar de eucalipto e solvente (a) água (b) etanol.	136
Figura 59	Imagens MEV de biochar de <i>Pinus</i> e solvente (a) água (b) etanol. ...	136
Figura 60	Poderes caloríficos dos biochars dos experimentos com maiores rendimentos em bio-óleo para todas as biomassas-solventes.	138
Figura 61	pH das fases aquosas dos experimentos de LT com água como solvente.	141
Figura 62	Composição da fase gasosa nos experimentos de LT para bagaço e palha de cana-de-açúcar, com e sem catalisador, em diferentes solventes.	143
Figura 63	Distribuição do carbono recuperado nas frações obtidas por LT com água e etanol como solventes.	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Repartição da Oferta Interna de Energia – OIE.	26
Tabela 2	Características químicas e elementares de celulose, hemicelulose e lignina de algumas fontes lignocelulósicas.	36
Tabela 3	Propriedades físico-químicas da água em função da temperatura e da pressão.	40
Tabela 4	Comparação entre LT com água e LT com etanol como solvente.	47
Tabela 5	Trabalhos sobre a liquefação térmica e/ou suas vertentes.	52
	Níveis adotados para o planejamento experimental da liquefação	
Tabela 6	térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar, eucalipto e <i>Pinus</i> com água como solvente.	63
	Níveis adotados para o planejamento experimental da liquefação	
Tabela 7	solvotérmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar, eucalipto e <i>Pinus</i> com etanol como solvente.	64
Tabela 8	Caracterização dos produtos do processo de liquefação térmica.	65
Tabela 9	Condições experimentais e pressões finais médias registradas nos experimentos.	71
Tabela 10	Matriz de planejamento e respostas obtidas (rendimento de bio-óleo) para a LT com as quatro biomassas e água como solvente.	92
Tabela 11	Efeitos principais e de interação para os rendimentos de bio-óleo das quatro biomassas e água como solvente.	93
Tabela 12	Matriz de planejamento e respostas obtidas (rendimento de bio-óleo) para os experimentos de liquefação térmica com as quatro biomassas e etanol como solvente.	100
Tabela 13	Efeitos principais e de interação para as quatro biomassas e etanol como solvente.	101
Tabela 14	Resultados para composição química do bagaço e palha de cana-de-açúcar, Eucalipto e <i>Pinus</i> fornecidos pelo LNBR.	107
Tabela 15	ANálise elementar, poder calorífico superior (PCS) e teor de água de bio-óleos produzidos a partir de diferentes biomassas e solventes.	110
Tabela 16	Composição química detalhada identificada pela análise de GC-MS dos bio-óleos (maiores rendimentos) usando água como solvente para	

as 4 biomassas	112
Composição química detalhada identificada pela análise de GC-MS	
Tabela 17 dos bio-óleos (maiores rendimentos) usando etanol como solvente	
para as 4 biomassas	115
Teores de água para os bio-óleos com bagaço e palha, com água e	
Tabela 18 etanol	131
Carbono Orgânico Total (COT) das fases aquosas obtidas nos	
Tabela 19 experimentos de LT para as quatro biomassas em diferentes	
condições experimentais.	140
Tabela 20 Poder Calorífico Superior (PCS) teórico dos gases obtidos na LT.	145
Recuperação Energética (RE%) dos bio-óleos com os dois solventes.	
Tabela 21	147
Parâmetros térmicos e Eficiência de Conversão Energética (TCE)	
Tabela 22 para as condições de maior rendimento em bio-óleo.	151

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	OBJETIVOS	24
1.2	ORGANIZAÇÃO DA TESE	25
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1	PERFIL ENERGÉTICO ATUAL	26
2.1.1	Bioenergia	28
2.1.2	Incentivo à bioenergia	32
2.2	BIOMASSA	33
2.2.1	Biomassas lignocelulósicas	34
2.2.2	Aplicações para biomassas lignocelulósicas	36
2.3	LIQUEFAÇÃO TÉRMICA (LT)	38
2.3.1	Características da liquefação térmica (LT)	39
2.3.2	Mecanismo reacional da LT	41
2.3.3	Produtos do processo de LT	43
2.3.4	Uso de solventes orgânicos na LT	46
2.3.5	Tipos de reatores aplicados à LT	47
2.3.6	LT e suas perspectivas	49
2.3.7	Projeções e desafios	55
3	METODOLOGIA	56
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	56
3.2	ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE LT	57
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	63
3.3.1	Planejamento Experimental 2³ (utilizando água como solvente)	63
3.3.2	Planejamento Experimental 2² (utilizando etanol como solvente)	64
3.4	CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS DE LT	64
3.5	CÁLCULO DA RECUPERAÇÃO ENERGÉTICA	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO TÉRMICA NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS	71
4.1.1	Solvente água	72

4.1.2 Solvente etanol	77
4.1.3 Comparativos e sumarização dos resultados obtidos	81
4.2 PLANEJAMENTOS FATORIAIS	91
4.2.1 Resultados dos planejamentos fatoriais 2³ (água como solvente)	91
4.2.2 Resultados dos planejamentos fatoriais 2² (etanol como solvente)	100
4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS BIOMASSAS E PRODUTOS OBTIDOS ...	106
4.3.1 Caracterização das biomassas	106
4.3.2 Caracterizações da fase óleo (bio-óleos)	109
4.3.3 Caracterizações da fase sólida (biochar)	132
4.3.4 Caracterizações das fases aquosas	139
4.3.5 Caracterizações da fase gasosa	142
4.4 ANÁLISE INTEGRADA DE DESEMPENHO ENERGÉTICO	146
4.4.1 Recuperação energética (RE)	146
4.4.2 Taxa de Consumo de Energia (TCE)	149
4.5 BALANÇO DE CARBONO	152
4.5.1 Determinação do teor de carbono (%C) nas matérias-primas e produtos	152
4.5.2 Cálculo do Balanço de Carbono	153
5 CONCLUSÕES	156
APÊNDICE A Determinação do Cp do etanol a 300°C e 200 bar via Python	172
APÊNDICE B Cálculo da Recuperação de Carbono no Processo de Liquefação Hidrotérmica	173

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aumento acelerado da demanda por energia limpa e produtos químicos verdes, somado às preocupações com o aquecimento global e os impactos ambientais dos recursos fósseis, tem estimulado pesquisas intensivas na busca por alternativas sustentáveis e renováveis. Esses desenvolvimentos tecnológicos têm como objetivo viabilizar a substituição da gasolina e de outras fontes não renováveis na geração de energia e na síntese de produtos químicos (De Caprariis *et al.*, 2021; Mousavi *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2023b).

A biomassa, especialmente a lignocelulósica proveniente de resíduos agrícolas e florestais, tem se destacado como uma alternativa promissora para a geração de energia devido à sua natureza renovável, baixo custo e ampla disponibilidade. Assim, diante do desafio global de promover o crescimento econômico enquanto se reduzem as emissões de gases de efeito estufa (GEE), a biomassa tem sido amplamente considerada por pesquisadores como uma fonte de energia renovável e ambientalmente sustentável, oferecendo uma solução viável para atender às demandas energéticas de maneira ecologicamente responsável (Le *et al.*, 2024; Pattanaik *et. al.*, 2019).

A escolha do processo adequado de conversão de biomassa em biocombustível depende de características específicas como conteúdo de água na matéria-prima e produto, tipo de combustível desejado, composição e fatores econômicos, técnicos e ambientais (Ramos *et al.*, 2017). No processamento de biomassas, diversas tecnologias estão disponíveis, como pirólise e gaseificação; no entanto, a liquefação térmica (LT) destaca-se como uma boa alternativa para a conversão de resíduos de biomassa lignocelulósica em bio-óleo líquido. Esta tecnologia oferece uma solução promissora para atender à crescente demanda energética e mitigar crises ambientais (Gollakota; Kishore; Gu, 2018; Le *et al.*, 2024).

A LT é uma tecnologia termoquímica avançada que se destaca pela conversão eficiente de biomassa, especialmente aquelas com alto teor de umidade, em bioenergia e produtos de alto valor agregado. Este processo utiliza um solvente (geralmente água) com temperaturas entre 240 e 350 °C e pressões variando de 100 a 250 bar, como meio reacional para degradar macromoléculas da biomassa. Nessas condições, o solvente permanece em estado líquido denso, participando ativamente de uma série de reações químicas (Grande *et al.*, 2021; Haider; Castello; Rosendahl, 2020; Sandquist; Tschentscher; Del Alamo Serrano, 2019; Santos, 2016).

Durante a LT, a biomassa passa por reações como despolimerização, desidratação e hidrólise, resultando na formação de bio-óleo, biochar e gases, além de uma fase aquosa rica em compostos orgânicos solúveis. Esses produtos têm alto valor agregado e podem ser utilizados em diversas aplicações. Uma grande vantagem da LT é sua capacidade de processar eficazmente biomassas úmidas, com flexibilidade para utilizar uma variedade de matérias-primas, desde resíduos lignocelulósicos até orgânicos (Castello; Pedersen; Rosendahl, 2018; Grande *et al.*, 2021; Hietala, 2018; Neveux *et al.*, 2014; Sandquist; Tschentscher; Del Alamo Serrano, 2019; Seehar *et al.*, 2020).

Depois de submetidos a um processo de “*upgrade*”, esses bio-óleos podem ser usados diretamente em substituição a óleos combustíveis de origem fóssil, ou podem ser utilizados como intermediários energéticos na obtenção de biocombustíveis *drop-in* (biogasolina, bioquerosene de aviação e diesel “verde”), por meio de processos de gaseificação e síntese de Fischer-Tropsch (Demirbas, 2011a; Peters; Alves; Onwudili, 2023; Zhang *et al.*, 2019a).

O Brasil consolidou-se como um dos principais cenários de biorrefinarias de cana-de-açúcar voltadas à produção de bioetanol, com uma produção que ultrapassou 32 bilhões de litros na safra 2024/25 e projeções indicando a possibilidade de atingir 48 bilhões de litros até 2034. Esse crescimento é impulsionado por investimentos contínuos em novas biorrefinarias e por uma infraestrutura tecnológica consolidada no setor de biocombustíveis. Nesse contexto, diversos estudos vêm buscando a diversificação e otimização da produção de bioenergia, especialmente por meio do aproveitamento de biomassas lignocelulósicas, como o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, que são commodities brasileiras, para a produção de biocombustíveis avançados, como o etanol de segunda geração, o bioquerosene e o diesel verde (Ministério de Minas e Energia (MME); (EPE), 2024; UNICA, 2025).

Além do cenário favorável à implementação de biocombustíveis avançados, o Brasil se destaca pela elevada geração de resíduos lignocelulósicos provenientes tanto da agroindústria quanto do setor florestal, como o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, a serragem de eucalipto e o cavaco de *Pinus*. Essas biomassas, amplamente disponíveis em função das cadeias produtivas já consolidadas no país, representam matérias-primas estratégicas para o desenvolvimento de rotas termoquímicas voltadas à produção de bioenergia e produtos de valor agregado. Neste contexto, a presente tese propõe uma abordagem inédita de aplicação da liquefação térmica (LT) com base em um planejamento experimental fatorial, integrando quatro biomassas lignocelulósicas — bagaço e palha de cana-de-açúcar, eucalipto e *Pinus* — processadas sob condições controladas em dois

solventes (água e etanol) e na presença ou ausência de catalisador. Essa metodologia permitiu avaliar de forma comparativa o efeito da natureza da biomassa, do solvente e das condições operacionais sobre os rendimentos e propriedades dos produtos gerados.

A inovação científica do trabalho reside na combinação inédita de planejamento experimental sistemático com análise comparativa entre diferentes tipos de biomassa e na avaliação integrada da qualidade energética dos bio-óleos obtidos (poder calorífico superior, eficiência energética e outros índicadores). Essa abordagem fornece subsídios para compreender a influência da composição lignocelulósica na conversão termoquímica e para otimizar o processo visando à produção de biocombustíveis de maior valor energético.

A motivação deste estudo decorre da necessidade de compreender o comportamento reacional de resíduos agrícolas e florestais típicos do contexto brasileiro, avaliando o potencial de cada biomassa como matéria-prima em biorrefinarias sustentáveis. O uso do planejamento experimental permitiu identificar variáveis críticas e condições mais favoráveis de operação, contribuindo para o avanço do conhecimento sobre a liquefação térmica e sua aplicação na valorização de resíduos agroindustriais.

Esta tese foi desenvolvida no âmbito do projeto BioValue, uma iniciativa voltada à valorização de biomassas lignocelulósicas por rotas termoquímicas e bioquímicas integradas, visando ao avanço de tecnologias para a produção de biocombustíveis sustentáveis.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2025), a safra 2024/25 resultou em aproximadamente 203 milhões de toneladas de bagaço e 94,8 milhões de toneladas de palha de cana-de-açúcar, além de grandes volumes de resíduos florestais oriundos das cadeias de papel, celulose e madeira. O aproveitamento eficiente desses resíduos contribui não apenas para a mitigação de impactos ambientais, mas também para o avanço da bioeconomia e a consolidação de biorrefinarias de próxima geração no país.

Assim, esta pesquisa busca contribuir para o desenvolvimento de rotas termoquímicas mais eficientes e sustentáveis, oferecendo subsídios técnicos e científicos para a ampliação da liquefação térmica como alternativa de valorização de resíduos lignocelulósicos no contexto brasileiro.

1.1 OBJETIVOS

Diante do já exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar experimentalmente a liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas visando a produção de biocombustíveis

avançados. Os objetivos específicos, necessários para atingir o objetivo proposto, estão listados a seguir:

- Realizar ensaios experimentais de liquefação térmica com diferentes biomassas lignocelulósicas: bagaço de cana-de açúcar, palha de cana-de-açúcar, serragem de eucalipto e cavaco de *Pinus*.
- Avaliar o efeito de dois solventes distintos (água e etanol) sobre a conversão da biomassa e os rendimentos dos produtos da liquefação térmica.
- Investigar a influência de diferentes condições operacionais (temperatura, tempo de reação, tipo de biomassa e solvente) sobre o rendimento de bio-óleo.
- Comparar o desempenho das diferentes biomassas nas condições testadas, considerando a produção de bio-óleo e a eficiência do processo.
- Realizar análises químicas e espectroscópicas para caracterizar os produtos da liquefação térmica (bio-óleo, biochar, fase aquosa e gases).
- Avaliar a qualidade do bio-óleo com base em propriedades como poder calorífico, distribuição de carbono e funcionalização química.
- Elaborar balanço de massa e de carbono para os experimentos realizados, visando compreender os fluxos de matéria no processo.
- Estimar a recuperação energética do processo de liquefação térmica a partir do rendimento e do poder calorífico dos produtos.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Conforme exposto na seção anterior, esta Tese é estruturada a partir de objetivos que orientam suas intenções e contribuições. Para garantir clareza e fluidez, o trabalho foi organizado de forma segmentada, com tópicos dispostos da seguinte maneira: a Seção 2 apresenta a fundamentação teórica, com análise crítica da literatura e dos conceitos que sustentam o estudo; a Seção 3 descreve as metodologias, o desenvolvimento experimental e as hipóteses formuladas; a Seção 4 traz os resultados e discussões, com análises estatísticas e cálculos necessários à interpretação; e a Seção 5 reúne as conclusões, destacando as principais descobertas, implicações e recomendações para pesquisas futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta Seção serão abordadas as definições básicas, características e informações necessárias ao entendimento da construção desta Tese.

2.1 PERFIL ENERGÉTICO ATUAL

Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN), produzido pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a repartição da Oferta Interna de Energia (OIE) no Brasil corresponde a 60,25% de energia não renovável e 39,75% de energia renovável. A Tabela 1 apresenta essa distribuição da energia total com maior detalhamento de 2015 a 2023 (EPE; MME, 2024).

Tabela 1: Repartição da Oferta Interna de Energia - OIE

Fontes	2015	2017	2019	2021	2023
NÃO RENOVÁVEIS	175,87	166,82	158,30	166,52	159,79
Petróleo e derivados	111,60	106,07	100,90	103,62	110,22
Gás natural	40,97	37,94	35,90	40,05	30,18
Carvão Mineral e Coque	17,62	16,79	15,43	16,94	13,70
Urânio (U_3O_8)	3,85	4,19	4,29	3,90	3,85
Outras não renováveis	1,83	1,83	1,78	2,01	1,84
RENOVÁVEIS	124,52	127,82	137,12	137,11	154,13
Hidráulica	33,90	35,02	36,36	33,18	37,93
Lenha e Carvão Vegetal	25,07	24,86	26,41	27,41	27,10
Biomassa de cana-de-açúcar	50,62	49,76	52,84	50,10	52,85
Eólica	1,86	3,64	4,81	6,22	8,24
Solar	0,60	0,78	1,38	2,37	5,43
Outras renováveis	12,46	13,75	15,32	17,82	22,58
TOTAL	300,39	294,64	295,42	303,63	313,92

* Os valores estão expressos em milhares de toneladas equivalentes de petróleo (10^3 tep).

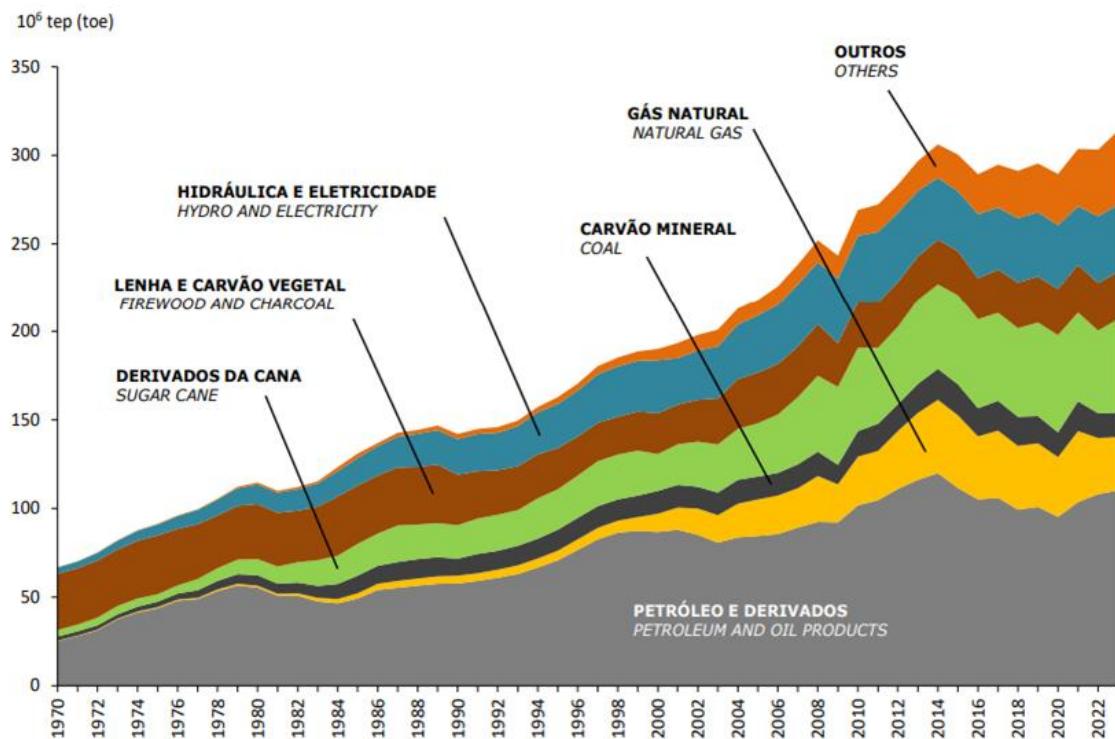
Fonte: Balanço Energético Nacional (EPE; MME, 2024)

O relatório síntese do Balanço Energético Nacional (BEN) referente ao ano de 2023 destaca um aumento de 3,19% na Oferta Interna de Energia em comparação a 2021. Além disso, foi observado um crescimento de 11,04% na contribuição de fontes renováveis, contrastando com uma redução de 4,21% nas fontes não renováveis, o que reflete uma

crescente representatividade das energias renováveis na matriz energética. Também se registrou um incremento de 5,20% na oferta de energia proveniente da biomassa de cana-de-açúcar (EPE; MME, 2024).

A matriz energética brasileira destaca-se pela expressiva contribuição da biomassa, especialmente pelo uso da cana-de-açúcar na produção de etanol e eletricidade, além da utilização de lenha e carvão vegetal na geração de energia elétrica (Goldemberg, 2017). Para facilitar a compreensão dessa participação ao longo das últimas décadas, a Figura 1 apresenta uma representação gráfica que ilustra a oferta dos diferentes tipos de energia no Brasil.

Figura 1: Representação gráfica da Oferta Interna de Energia durante as últimas décadas.

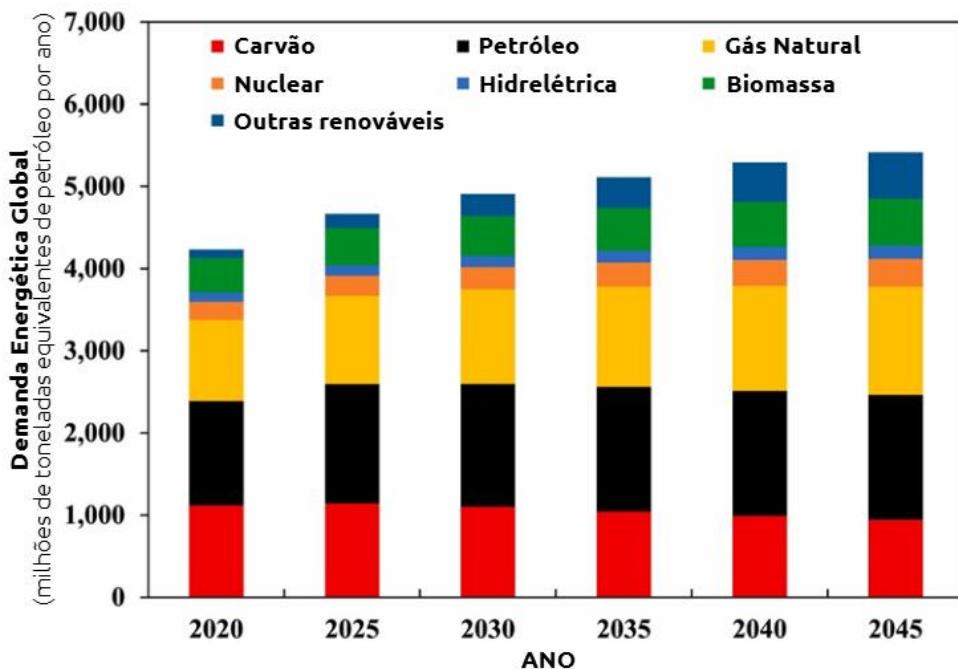


Fonte: Balanço Energético Nacional (EPE; MME, 2024)

A Figura 1 evidencia também que o crescimento das fontes solar e eólica, representadas na categoria "outros", aliado ao aumento da oferta de biomassa, tem desempenhado um papel significativo na manutenção de uma matriz energética brasileira predominantemente renovável. Esse destaque tem colocado o Brasil em um patamar muito superior ao observado na média global, reforçando sua posição como referência na incorporação de fontes limpas e sustentáveis em sua matriz energética.

Ademais, como ilustrado pela Agência Internacional de Energia (AIE) na Figura 2, estima-se que a demanda energética mundial subirá de 4.232,8 milhões para 5.411,7 milhões de toneladas de óleo equivalente por ano entre 2020 e 2045 (International Energy Agency, 2020).

Figura 2: Projeção da demanda global de energia entre 2020 e 2045.



Fonte: AIE (2020)

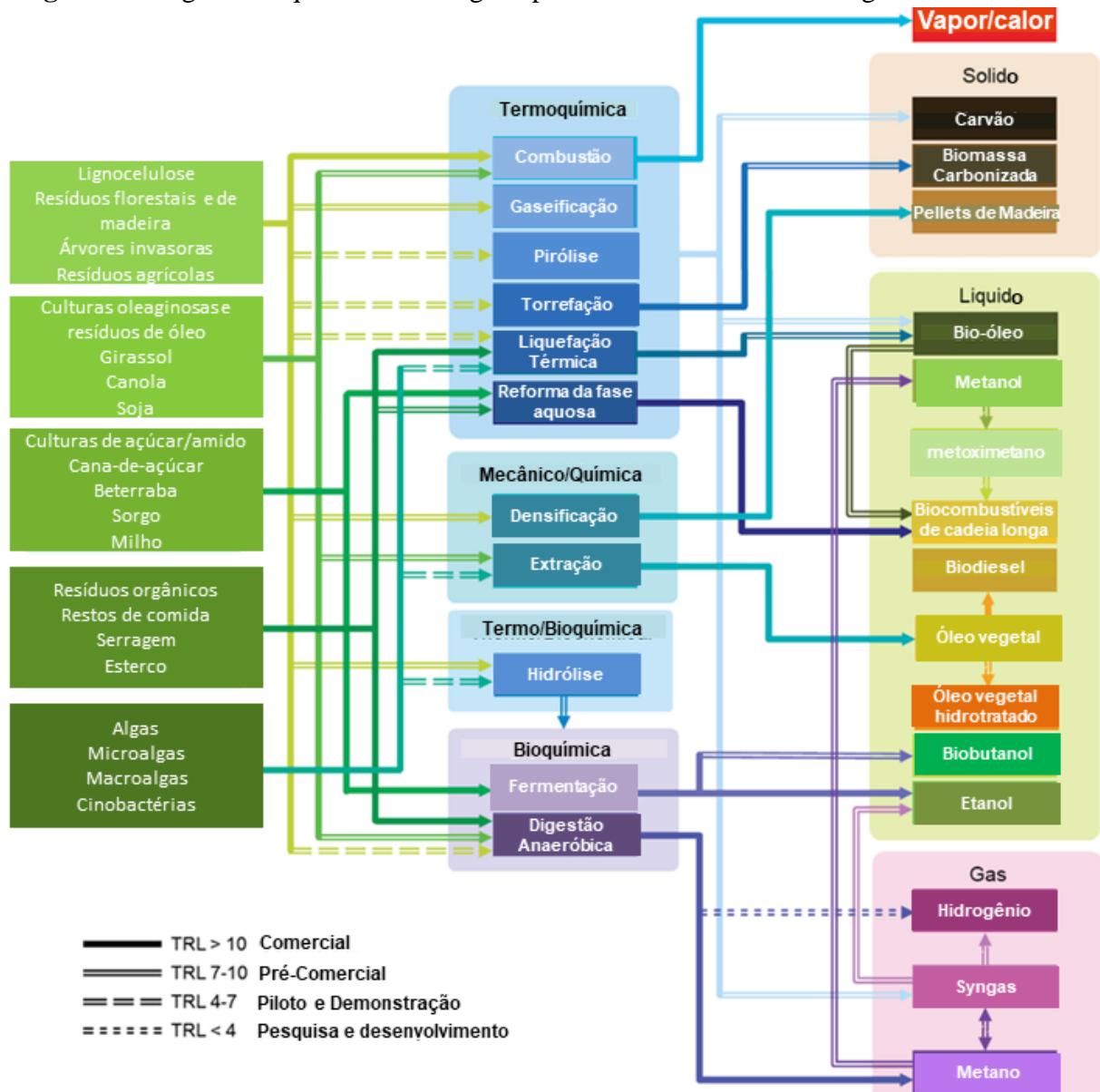
Como colocado anteriormente, a transição energética para fontes mais sustentáveis e renováveis surge como uma das soluções fundamentais para atender à demanda crescente, ao mesmo tempo em que minimiza os impactos ambientais associados ao consumo de energia. Nesse contexto, a bioenergia se destaca como uma alternativa promissora, estimando-se que até 25% da procura global de energia possa ser satisfeita por meio da transformação da biomassa em bioenergia, utilizando tecnologias modernas (Briens; Piskorz; Berruti, 2008; Kazmi; Ali; Awan, 2023; Shahbeik *et al.*, 2024).

2.1.1 Bioenergia

Conforme o Plano Nacional de Energia 2030, o Brasil apresenta vantagens estratégicas no mercado global de produtos agroindustriais voltados à energia, como ampla disponibilidade de terras cultiváveis, radiação solar abundante, biodiversidade, múltiplas safras anuais e avanços científicos e tecnológicos no setor agrícola, aliados a uma

agroindústria sólida e produtiva (MME; EPE, 2007). Entre as fontes renováveis, destacam-se as baseadas na biomassa por sua diversidade de origem, natureza e tecnologias de conversão, especialmente na produção de biocombustíveis líquidos. A Figura 3 apresenta uma visão geral que relaciona diferentes fontes de biomassa às suas potenciais formas de energia, indicando, por meio de cores, os processos de conversão aplicáveis a cada tipo.

Figura 3: Diagrama esquemático de alguns processos de conversão energética da biomassa.



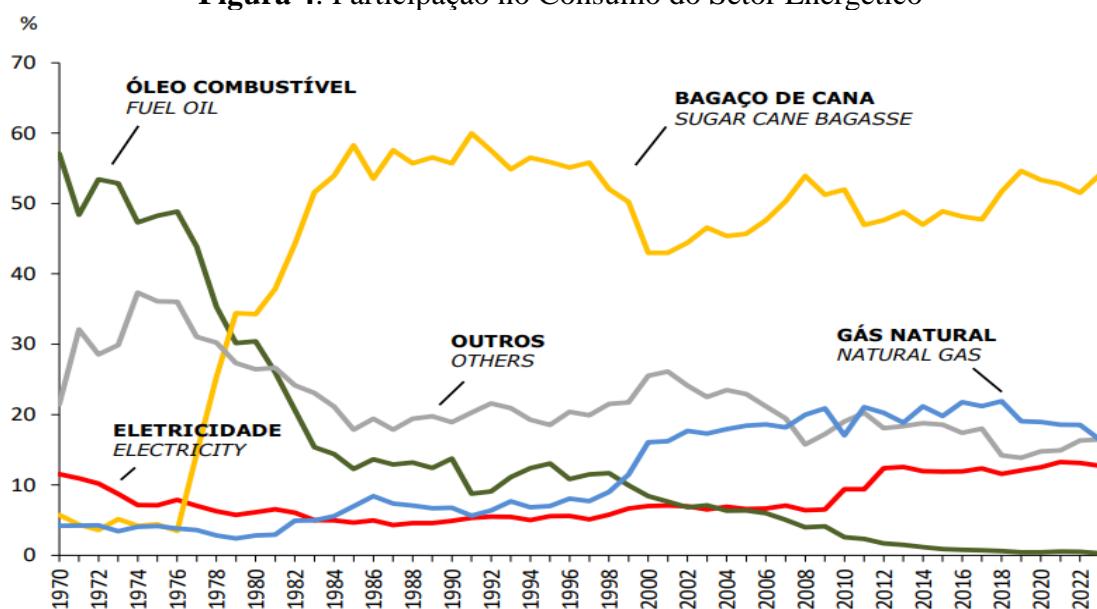
Fonte: Adaptada de Pascoli *et al.* (2021).

A Figura 3 apresentada ilustra rotas clássicas de conversão de biomassa (fermentação, pirólise, gaseificação, biodigestão, liquefação, etc.), mas não contempla outras tecnologias que vêm ganhando destaque em pesquisa e pilotagem. Por exemplo, a carbonização

hidrotérmica (HTC) emprega água em condições subcríticas (180–250 °C) para produzir um “hidrochar” de elevado valor energético; a gaseificação em água supercrítica (SCWG) utiliza água acima do ponto crítico (> 374 °C, 22 MPa) para converter resíduos úmidos direto em um gás rico em H₂; a pirólise rápida catalítica insere catalisadores (zeólitas, metais suportados) na pirólise convencional para gerar bio-óleos com menor teor de oxigênio e intermediários aromáticos; a fermentação de sin-gás combina gaseificação e biorreatores com bactérias autotróficas para transformar CO/H₂ em etanol ou butanol; e o Processamento Biotecnológico Consolidado (CBP) reúne hidrólise enzimática e fermentação em um único passo biológico, usando microrganismos geneticamente modificados para digerir celulose diretamente em biocombustíveis. Essas rotas avançadas ampliam as possibilidades de produtos e melhoram a eficiência energética, mas ainda não estão representadas no esquema original (De Oliveira Schmidt *et al.*, 2025; Ni *et al.*, 2025; Sevilla; Maciá-Agulló; Fuertes, 2011; Soudagar *et al.*, 2025; Zhou *et al.*, 2025).

No Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar é a principal fonte de biomassa utilizada no setor energético, conforme o Balanço Energético Nacional 2024. Esse setor compreende as atividades de produção, transformação e oferta de energia, ou seja, a energia necessária para gerar outras formas de energia (como eletricidade, vapor ou combustíveis). Nessa cadeia, o bagaço de cana apresenta contribuição predominante, respondendo por 54% da energia de biomassa utilizada. A Figura 4 ilustra essa relevância, destacando o papel central do bagaço na geração de energia destinada a suprir as demandas do próprio sistema energético nacional.

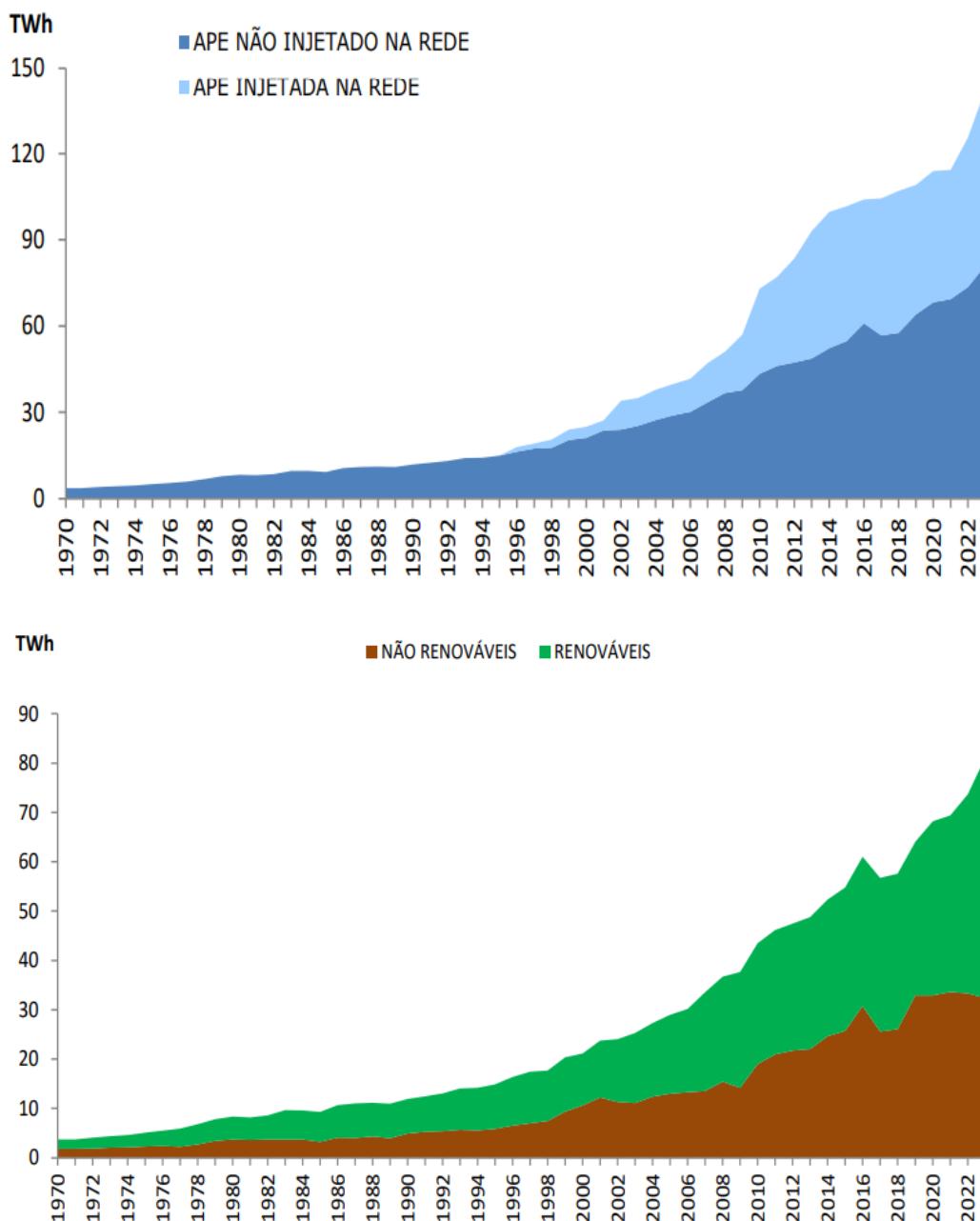
Figura 4: Participação no Consumo do Setor Energético



Fonte: Balanço Energético Nacional (EPE; MME, 2024)

Além disso, a Figura 5 complementa essa visão ao mostrar a distribuição da energia gerada nas centrais elétricas autoprodutoras, especificando a energia injetada na rede e a energia não injetada, que é utilizada internamente pelas empresas para atender às suas próprias demandas. Essa análise evidencia o papel fundamental da biomassa para a autossuficiência energética e a promoção de um sistema mais sustentável.

Figura 5: Destinação (a) e fonte*(b) da energia gerada nas Centrais Elétricas Autoprodutoras



* Correspondente à fração não injetada na rede.

Fonte: Balanço Energético Nacional (EPE; MME, 2024)

Portanto, a bioenergia, proveniente de fontes renováveis como a biomassa, tem papel essencial na composição da matriz energética brasileira. Essa contribuição fortalece a transição para um sistema mais sustentável e resiliente, alinhado com as metas de redução de emissões e autonomia energética. Para apoiar esse crescimento, é importante explorar os incentivos e programas, tanto governamentais quanto privados, que impulsionam o desenvolvimento e a expansão da bioenergia no país.

2.1.2 Incentivo à bioenergia

Considerando a importância estratégica da bioenergia no cenário energético brasileiro, políticas e iniciativas têm sido desenvolvidas para impulsionar seu uso e ampliar sua competitividade. Esses incentivos buscam não apenas fortalecer o setor, mas também integrar soluções sustentáveis à matriz energética, alinhando o crescimento econômico à preservação ambiental. Entre os exemplos de iniciativas relacionadas ao setor energético, destacam-se o PROINFA, o RenovaBio, o programa Gás para Empregar e, mais recentemente, o Combustível do Futuro, estabelecido na forma de lei (Lei do Combustível do Futuro - Lei nº 14.993/2024).

O Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA), criado em 2002 pelo Governo Federal, tem como objetivo ampliar a participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira, promovendo a diversificação e a sustentabilidade do setor elétrico. Focado em fontes como biomassa, energia eólica e pequenas centrais hidrelétricas, o programa incentiva a contratação de projetos renováveis por meio de tarifas diferenciadas e condições de financiamento atrativas, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para o fortalecimento da economia verde no Brasil (ANEEL, 2023).

Em 2024 o PROINFA consolida sua contribuição para a diversificação da matriz energética brasileira, integrando diversas tecnologias de geração renovável. Atualmente, o programa conta com 60 Pequenas Centrais Hidrelétricas (PCHs) em operação, responsáveis por uma capacidade instalada de 1.159 MW; 19 usinas de biomassa, que adicionam 533 MW; e 52 usinas eólicas, com uma capacidade total de 1.283 MW. Essas unidades, além de ampliarem a participação de fontes renováveis, destacam-se pela significativa geração de energia elétrica mensal, reforçando a importância do PROINFA na promoção de segurança energética e sustentabilidade (ENBPar, 2024).

Outra política de incentivo existente é o RenovaBio, que foi instituída em 2017 para traçar uma estratégia conjunta que visa reconhecer o papel dos diversos tipos de biocombustíveis dentro da matriz energética brasileira tanto para a segurança energética, quanto para a redução de emissões de GEE; além de assegurar previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética (ANP, 2019).

Só em 2023, o Renovabio ajudou a evitar a emissão de cerca de 37 milhões de toneladas de CO₂ equivalente. Apenas para ilustrar, esse volume equivaleria a uma área de praticamente todo o estado de Sergipe com cobertura florestal capturando CO₂ ao longo de um ano (Dutra, 2024).

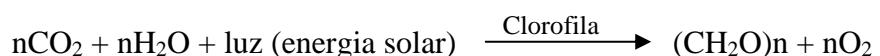
A Lei Combustível do Futuro estabelece um novo marco para os biocombustíveis, ampliando a mistura de etanol na gasolina e introduzindo a avaliação do ciclo de vida para medir a redução de emissões. A lei cria programas para combustíveis sustentáveis de aviação, incentiva o uso de biometano e regula a captura de carbono, visando evitar a emissão de 705 milhões de toneladas de CO₂ até 2037 (BioCana, 2024).

Sabendo dos incentivos existentes e que biomassas são consideradas como uma das alternativas mais promissoras aos combustíveis fósseis para a produção de energia, biocombustíveis e produtos químicos (Caprariis *et al.*, 2017), os próximos tópicos abordarão as definições fundamentais acerca do assunto e algumas vertentes de interesse ao processo de obtenção de biocombustíveis.

2.2 BIOMASSA

A biomassa engloba materiais biológicos originados de organismos vivos e inclui uma ampla gama de compostos orgânicos que são renováveis e amplamente acessíveis. Esses recursos oferecem uma alternativa limpa e sustentável para a produção de combustíveis renováveis, destacando-se como uma solução econômica e ambientalmente benéfica. O uso da biomassa como fonte energética representa uma abordagem ecologicamente responsável que pode contribuir para a redução da dependência de combustíveis fósseis e para a mitigação dos impactos ambientais adversos (Basar *et al.*, 2021; Usman *et al.*, 2024; Yu *et al.*, 2017).

Conforme apresentado abaixo, na reação da fotossíntese, as plantas convertem a água e o dióxido de carbono em carboidratos e oxigênio utilizando a energia solar.



Os açúcares produzidos são armazenados na forma de polímeros como celulose, hemicelulose ou amido. A maior parte da biomassa é constituída desses polímeros (Huber; Dumesic, 2006).

Em 2019, mais de 100 bilhões de toneladas métricas de resíduos de biomassa foram geradas globalmente (TerraGreen, 2019). Esses resíduos, antes queimados ou transformados naturalmente em fertilizantes, podem causar graves impactos ambientais e à saúde se mal manejados. Emissões de gases de efeito estufa, como metano, e compostos halogenados, como óxidos de nitrogênio e enxofre, contribuem para a poluição atmosférica e a redução da camada de ozônio. Além disso, a queima de resíduos agrícolas libera gases tóxicos, agravando os riscos ambientais e sanitários (Cho *et al.*, 2020; Grande *et al.*, 2021; Gutiérrez, 2017).

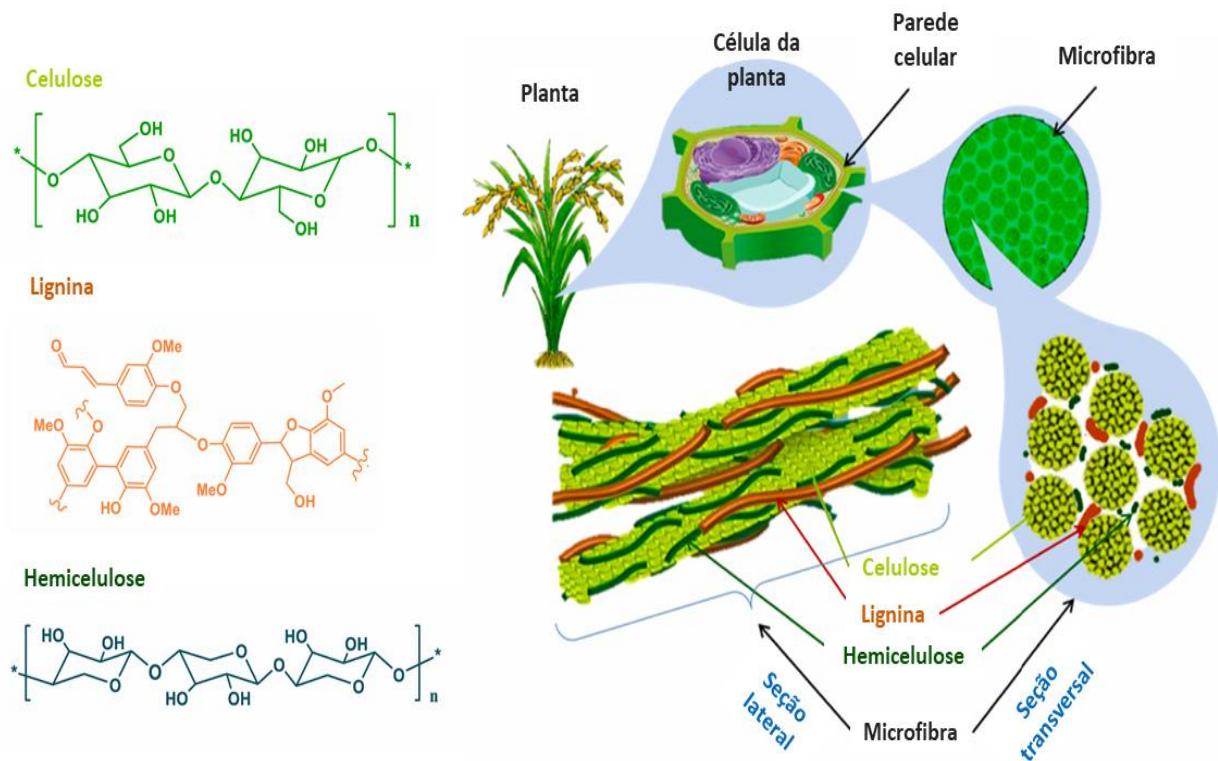
2.2.1 Biomassas lignocelulósicas

A biomassa lignocelulósica está amplamente disponível em regiões com grande extensão territorial, onde a atividade agroindustrial e florestal gera volumes expressivos de resíduos. No entanto, esse potencial ainda é frequentemente subutilizado de forma sustentável. Essas áreas, muitas vezes, concentram algumas das maiores reservas de recursos naturais do mundo, evidenciando a importância do aproveitamento eficiente da biomassa para fins energéticos e industriais (Dahunsi, 2025).

Ainda que a composição da biomassa lignocelulósica varie de acordo com fatores ambientais, tipo de espécie e características genéticas, ela sempre é predominantemente composta por celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose ($C_6H_{12}O_6$) é um homopolímero linear formado por unidades de D-glicose, com ligações β -1,4-glicosídicas, conferindo rigidez às paredes celulares vegetais devido às interações entre seus grupos hidroxila. A hemicelulose, por outro lado, possui uma estrutura ramificada e complexa, composta por unidades de pentoses (como xilose e arabinose) e hexoses (como manose, glicose e galactose). A lignina, um polímero polifenólico encontrado nas paredes celulares, é derivada de precursores como o β -cumárico, álcool coníferílico e álcool sinapílico, e apresenta interações intermoleculares significativas (Martins-Vieira; Torres-Mayanga; Lachos-Perez, 2023a; Tursi, 2019). A Figura 6 apresenta a estrutura da biomassa lignocelulósica.

Figura 6: Estrutura da biomassa lignocelulósica.



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

Sabendo que materiais lignocelulósicos são compostos majoritariamente por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos em proporções variáveis, a Tabela 2 apresenta as características químicas e elementares de celulose, hemicelulose e lignina de algumas fontes lignocelulósicas típicas.

No trabalho de Le *et al.* 2024, os autores diferenciam biomassas lenhosas de agrícolas. Eles afirmam que a biomassa lenhosa apresenta maiores concentrações de celulose (38-43% em massa) e lignina (30-34% em massa) quando comparada à biomassa agrícola, que contém entre 23-39% de celulose e 13-23% de lignina. Eles reportam ainda que a biomassa lenhosa é mais rica em carbono, com teores variando de 49 a 51% em massa, enquanto a biomassa agrícola possui entre 45 e 46% de carbono. Em decorrência dessas diferenças, a biomassa lenhosa tende a ter um valor superior de poder calorífico superior (HHV), variando entre 17 e 21 MJ/kg, enquanto a biomassa agrícola apresenta valores de HHV entre 16 e 17 MJ/kg.

Tabela 2: Características químicas e elementares de celulose, hemicelulose e lignina de algumas fontes lignocelulósicas.

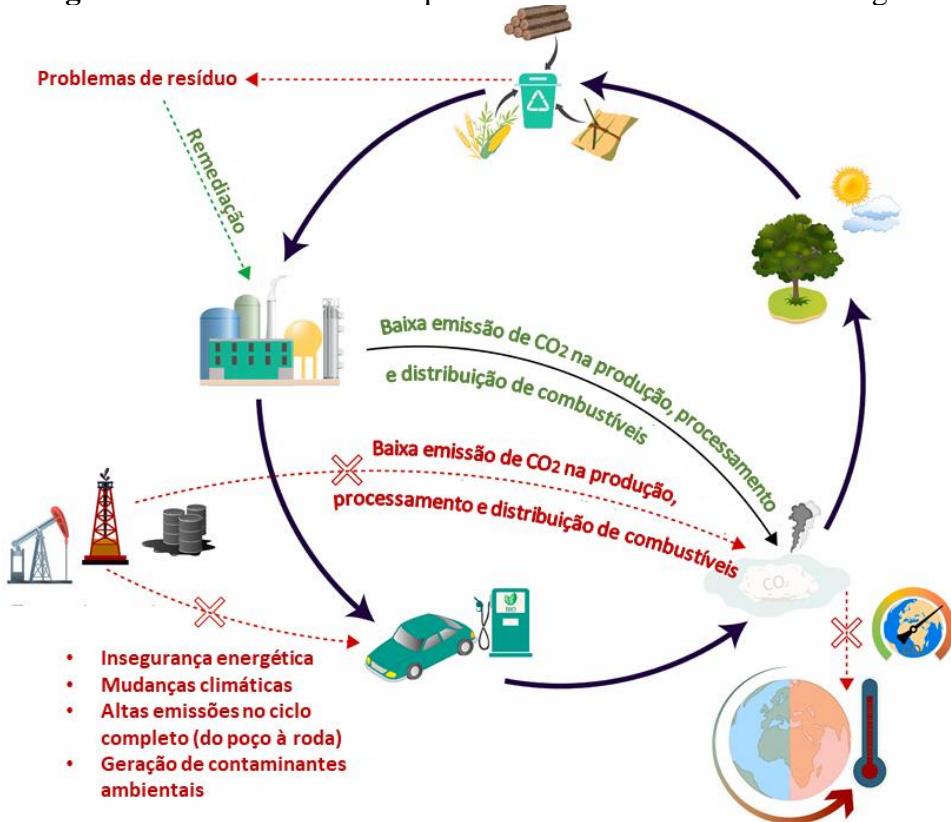
Categoria da biomassa	Nome	Análise Elementar				Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas	HHV
		C	H	O	N	% em massa	% em massa	% em massa	% em massa	MJ/Kg	
Biomassa agrícola	Casca de arroz	45,22	6,48	46,75	1,55	22,60	33,70	19,50	9,00	11,95	16,19
	Espiga de milho	45,87	7,05	41,84	1,70	36,94	39,25	13,27	-	3,54	-
	Bagaço de cana	44,70	5,3	47,60	-	39,01	24,90	23,12	-	-	17,13
	Média	45,26	6,28	45,40	1,63	32,85	32,62	18,63	9,00	7,75	16,66
Biomassa lenhosa	Serragem de <i>Pinus</i>	51,26	5,53	42,57	0,06	65,08	-	30,29	4,05	0,58	17,64
	Abeto	49,77	7,1	42,53	0,06	42,99	14,78	33,97	-	0,54	-
	<i>Pinus</i>	49,42	7,25	42,41	0,10	41,71	17,13	32,64	-	0,82	-
	Madeira de carvalho	50,20	7,00	42,80	-	38,10	23,10	32,01	6,91	2,00	21,40
	Média	50,16	6,72	42,58	0,07	40,93	18,34	32,23	5,48	0,99	19,52
Nozes e Bambu	Casca de noz	45,60	4,30	50,10	-	23,30	20,40	53,50	2,80	1,50	14,70
	Bambu	48,92	7,05	42,91	0,14	43,29	21,42	25,94	-	0,98	-

Fonte: Le *et al.* (2024)

2.2.2 Aplicações para biomassas lignocelulósicas

A utilização de biomassa como fonte de energia e insumos químicos é uma estratégia eficaz para promover a sustentabilidade e alcançar uma economia de base biológica com emissões líquidas nulas. Durante a conversão da biomassa em bioenergia, o dióxido de carbono (CO₂) liberado no processo é reabsorvido pelas plantas por meio da fotossíntese durante seu crescimento, criando um ciclo fechado de carbono e contribuindo para a neutralidade nas emissões de CO₂ como pode ser visto na Figura 7, onde: vermelho - risco/desvantagem potencial, Verde - possível solução/vantagem e “X” – eliminado gradualmente por meio do consumo de bioenergia (Hart; Onyeaka; Obileke, 2025).

Figura 7: O ciclo do carbono para sistemas modernos de bioenergia.



Fonte: adaptado de Shahbeik *et al.* (2024).

O desenvolvimento de culturas energéticas — como oleaginosas para produção de biodiesel ou milho para bioetanol — pode impactar negativamente a produção de alimentos, rações e outros suprimentos agrícolas. Por isso, torna-se mais interessante o aproveitamento de biomassas de baixo valor agregado, como resíduos agrícolas e florestais, resíduos do processamento de alimentos e resíduos sólidos urbanos (RSU). Esses materiais são amplamente disponíveis, apresentam menor custo e, sobretudo, não competem diretamente com terras destinadas à produção de alimentos (Yang; He; Yang, 2019; Yang *et al.*, 2015).

Nas regiões em desenvolvimento, os amplos recursos florestais e a alta geração de resíduos agrícolas e industriais/urbanos criam oportunidades para o aproveitamento sustentável desses materiais. A implantação de biorrefinarias modernas possibilita a produção de eletricidade, biocombustíveis, calor e compostos químicos de alto valor. Essas tecnologias promovem uma economia baseada em recursos renováveis e sustentáveis, enquanto o conceito de bioeconomia circular incentiva a transformação da lignocelulose em energia, contribuindo para a sustentabilidade econômica e ambiental e maximizando o potencial dos biorrecursos disponíveis (Dahunsi, 2025; Hart; Onyeaka; Obileke, 2025).

A biomassa lignocelulósica pode desempenhar um papel importante na transição para uma economia sustentável, fornecendo energia para geração elétrica, aquecimento doméstico, biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. Sua conversão utiliza duas principais abordagens tecnológicas: a bioquímica, que depende de enzimas e microrganismos para degradação, e a termoquímica, que emprega calor para processar a biomassa. Apesar do potencial das vias biológicas, sua aplicação é limitada por tempos prolongados de processamento e baixo rendimento. Assim, os processos de conversão termoquímica, como combustão, gaseificação, pirólise e LT, são muito mais rápidos devido às condições operacionais, viabilizando biorrefinarias modernas que maximizam a produção de energia e compostos químicos (Hart; Onyeaka; Obileke, 2025; Tekin; Karagöz; Bektaş, 2014; Yang; He; Yang, 2019).

2.3 LIQUEFAÇÃO TÉRMICA (LT)

Os métodos de conversão termoquímica, como combustão, gaseificação, pirólise, liquefação térmica (LT) e carbonização hidrotérmica, têm ganhado destaque devido à sua capacidade de processar uma variedade de matérias-primas de biomassa, sem exigir processos de pré-tratamento intensivos em energia e produtos químicos. Contudo, para garantir a operação eficiente dos processos de combustão, pirólise e gaseificação, é necessário que o teor de umidade da biomassa esteja abaixo de um limite específico. A conversão térmica resolve esse problema, permitindo o processamento da biomassa no estado úmido sem a necessidade de secagem ou desidratação energeticamente dispendiosas (Li *et al.*, 2023; Shafizadeh *et al.*, 2022; Shahbeik *et al.*, 2024).

A tecnologia de LT se destaca como uma abordagem eficiente para transformar biomassa renovável úmida em bio-óleo bruto, sendo especialmente adequada para instalações compactas. Além de sua aplicabilidade em plantas de menor porte, essa tecnologia oferece vantagens ambientais e econômicas, contribuindo para a redução de emissões de gases de efeito estufa e minimizando custos associados à responsabilidade social e à conformidade com regulamentações ambientais (Shahbeik *et al.*, 2024).

É definida como LT o processo de conversão termoquímica da biomassa em combustíveis líquidos, processada em ambiente de água quente e pressurizada por tempo suficiente para decompor a estrutura biopolimérica sólida em compostos principalmente líquidos. As condições de processamento hidrotérmico variam de 240 a 350°C para

temperatura e de 50 a 210 bar para pressão. As condições do processo têm como objetivo proporcionar um meio adequado para o tratamento de materiais úmidos, com acesso às condições de reação iônica (Han *et al.*, 2019; Ramirez; Brown; Rainey, 2015; Usman *et al.*, 2023, 2024).

O processo hidrotérmico apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos de conversão de biomassa em combustíveis, incluindo altos rendimentos, elevado Poder Calorífico Superior (PCS) do produto, e capacidade de processar uma ampla variedade de matérias-primas. Além disso, dispensa o uso de culturas microbianas especializadas ou enzimas, o que simplifica a operação. Durante a conversão, pode-se remover mais de 50% do oxigênio presente na biomassa, resultando em um bio-óleo bruto com PCS variando entre 28 e 40 MJ/kg, valor que pode ser comparável ao da gasolina e superior ao do etanol (Kaparaju *et al.*, 2009; Pavlovič; Knez; Škerget, 2013; Tekin; Karagöz; Bektaş, 2014; Toor; Rosendahl; Rudolf, 2011).

Estima-se que até 25% da procura global de energia pode ser satisfeita através da transformação da biomassa em bioenergia, recorrendo a tecnologias modernas, como a LT, pela qual a biomassa é convertida em quatro produtos principais: óleo bruto biológico, fase aquosa, resíduo sólido e fase gasosa. O processo utiliza água ou algum outro solvente (geralmente orgânicos) sob atmosfera inerte, geralmente sem a necessidade de catalisadores. Contudo, avanços na liquefação térmica catalítica têm sido amplamente estudados para melhorar sua eficiência. A composição e qualidade do óleo bruto, produto mais desejado, dependem de fatores como composição da biomassa, método de preparação da matéria-prima, distribuição do tamanho das partículas, tipo de solvente, temperatura de reação, pressão operacional, taxa de aquecimento, tempo de reação, tipo de catalisador e carga do catalisador (Briens; Piskorz; Berruti, 2008; Shahbeik *et al.*, 2024). Na sequência são abordados diferentes aspectos relacionados ao processo de LT, incluindo: Características da liquefação térmica, mecanismo reacional, produtos do processo de LT, uso de solventes orgânicos, tipos de reatores, perspectivas futuras e estado da arte.

2.3.1 Características da liquefação térmica (LT)

Em condições ambientais a água se comporta de maneira bastante diferente de quando submetida a altas temperaturas e pressões. Suas propriedades têm sido investigadas sob

condições subcríticas ($100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 374,2\text{ }^{\circ}\text{C}$) e supercríticas (além do ponto crítico $T=374,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=22,05\text{ MPa}$) em diversos estudos, e publicadas de maneira crescente nos últimos anos.

Sob condições hidrotérmicas — típicas de temperaturas entre $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressões elevadas o suficiente para manter a água no estado líquido — a água apresenta alterações significativas em suas propriedades físicas e químicas, tornando-se menos polar. Sua constante dielétrica, que é alta em condições ambientais ($78,5$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), diminui com o aumento da temperatura e pressão subcrítica, reduzindo sua polaridade. Nessa faixa, a água passa a exibir comportamento semelhante ao de solventes orgânicos, com maior capacidade de solubilizar compostos apolares (Pinto; Lanças, 2010; Shahbeik *et al.*, 2024). A Tabela 3 ilustra essas propriedades sob diferentes condições experimentais.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas da água em função da temperatura e da pressão.

Propriedade	Água	Água subcrítica	Água supercrítica	Vapor superaquecido
Temperatura (°C)	25	250	400	400
Pressão (MPa)	0,1	5	25	0,1
Densidade (g·cm⁻³)	0,997	0,75	0,16	0,0003
Constante iônica	14	11,20	19,45	-
Constante dielétrica (-)	78,5	27,1	5,9	10,5
Capacidade térmica específica (kJ/kg.K)	4,22	4,86	13	2,1
η - Viscosidade (mPa.s)	0,89	0,11	0,03	0,02
λ - Condutividade térmica (W/mK)	0,61	0,62	1,60	0,55

Fonte: Adaptado de Su *et al.* (2004)

No meio hidrotérmico, características como alta difusão molecular e baixa viscosidade facilitam a transferência de calor e massa nas reações de liquefação. Embora a difusividade seja inferior à da fase gasosa, ela supera a da água em temperatura ambiente. Essa combinação, aliada à alta miscibilidade, acelera as reações químicas e aumenta a eficiência do processo. (Demirbas, 2011). Além disso, o comportamento menos polar do líquido ajuda a solvatar os orgânicos contidos na biomassa, e os íons H_3O^+ e OH^- ajudam na conversão de moléculas de biomassa em compostos de interesse (Kumar, 2010; Toor; Rosendahl; Rudolf, 2011).

Castello *et al.* (2018) e Shahbeik *et al.* (2024) afirmaram em seus trabalhos que em processos de LT, a operação ocorre geralmente em temperaturas abaixo da crítica, enquanto a gaseificação hidrotérmica é realizada acima dela. Sob condições subcríticas, o aumento da temperatura próxima ao ponto crítico reduz drasticamente a geração de produtos iônicos. Em condições supercríticas, a influência da temperatura diminui, e a pressão se torna um fator essencial, otimizando as propriedades da água para o processo. Além disso, as reações podem variar entre diferentes biomateriais devido às suas distintas respostas a parâmetros como temperatura, taxa de aquecimento, pH e pressão.

Desta maneira, a água subcrítica pode participar de várias reações químicas como solvente e reagente, sendo uma alternativa tecnicamente viável e ecologicamente aceitável ao uso dos solventes orgânicos, pois tem a vantagem de ser atóxica, não inflamável, não explosiva e de baixo custo.

2.3.2 Mecanismo reacional da LT

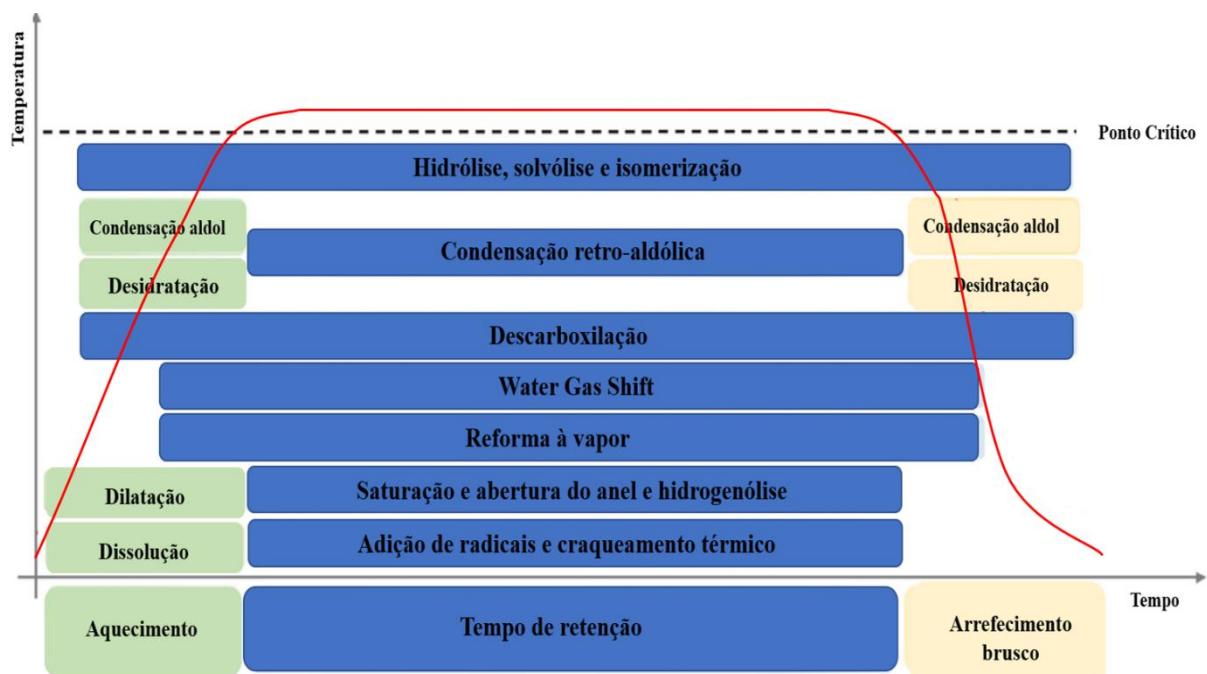
A parte química nas reações de liquefação térmica é bastante complexa, pois diversas reações químicas podem ocorrer, a depender das condições operacionais específicas utilizadas. Desse modo, poucos trabalhos tratam sobre esse tema de forma clara e precisa. Durante o processamento hidrotérmico, os padrões de reação podem diferir conforme a matéria-prima de biomassa, devido às respostas distintas a variáveis do processo, como temperatura, taxa de aquecimento, pH e pressão. Entretanto, segundo Gollakota; Kishore e Gu, (2018), o processo de LT de biomassa envolve basicamente três etapas principais:

- (i) A despolimerização ou hidrólise (150–250 °C) que ocorre quando as macromoléculas são quebradas, resultando em estruturas menores, como monossacarídeos, monolignóis, aminoácidos e ácidos graxos;
- (ii) A decomposição (180–340 °C) que é o processo pelo qual os fragmentos se transformam em moléculas menores ou oligômeros, como glicose, ácidos orgânicos e fenólicos, por meio de reações como desidratação, descarboxilação, desoxigenação, desidrogenação e desaminação, removendo H₂O, CO₂, O₂, H₂ e componentes de aminoácidos;
- (iii) A recombinação (>300 °C) ocorre quando os fragmentos reativos se unem para formar produtos insolúveis em água, como óleo bruto, biochar e fases aquosas/gasosas, devido à disponibilidade limitada de compostos de hidrogênio. Caso o hidrogênio esteja facilmente disponível, ele pode interagir com radicais livres, formando compostos estáveis de

maior peso molecular. Em outras palavras, a recombinação não depende de reações relacionadas ao hidrogênio, como hidrogenação ou hidrocraqueamento, sendo provavelmente impulsionada por mecanismos alternativos, como condensação, ciclização e polimerização.

Jensen *et al.* (2017) elaboraram um esquema (Figura 8) que esclarece acerca dos tipos de reações que ocorrem durante a liquefação térmica sub e supercrítica, bem como em quais etapas elas são favorecidas.

Figura 8: Representação conceitual de quais reações principais são favorecidas nos diferentes regimes de reação durante a conversão de biomassa em óleo renovável.



Fonte: Adaptado de Jensen *et al.* (2017)

Quando ocorre pré-tratamento ou ainda quando se inicia o contato entre os componentes na formação da pasta de biomassa e solvente, as condições alcalinas e também os solventes orgânicos facilitam a dissolução do material lignocelulósico em suas principais macromoléculas, que são hemicelulose, celulose e lignina. No estágio que compreende a transição de aquecimento inicial até o ponto crítico, o produto iônico da água fica muito acima de 10^{-12} e o meio de reação pode então ser considerado como completamente iônico. As macromoléculas despolimerizam em oligômeros e eventualmente monômeros por meio de reações do tipo hidrólise alcalina e solvólise. As reações de hidrólise e solvólise clivam as ligações glicosídicas na hemicelulose e celulose e as ligações éter intermoleculares na lignina. A hemicelulose despolimeriza primeiro devido à sua estrutura amorfa. A celulose e a celulose

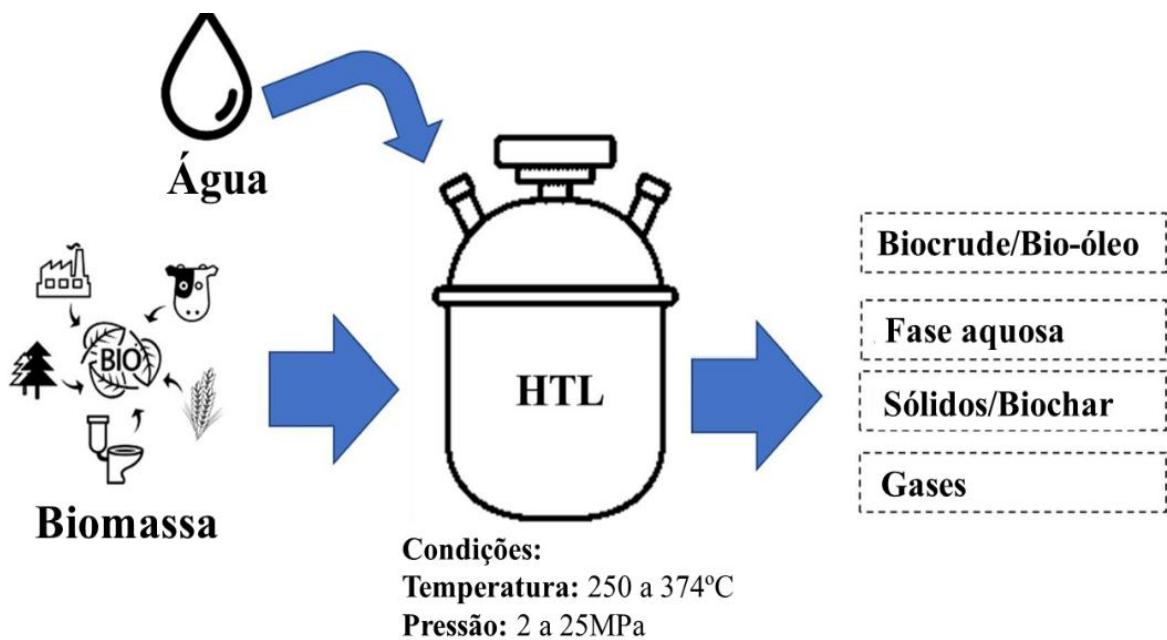
cristalina em particular são mais resilientes à despolimerização e a despolimerização ocorre em temperaturas mais severas. No resfriamento, os oligômeros e monômeros formados a partir da hidrólise e solvólise podem desidratar e isomerizar em ácidos carboxílicos, aldeídos e enóis, que podem ainda reagir por meio de descarboxilação e repolimerizar por meio de reações de condensação de aldol (Jensen *et al.* 2017).

Neste tipo de processo, a hidrólise e a solvólise são principalmente de natureza heterogênea e, portanto, associadas a uma taxa de dissolução relativamente lenta em água. Portanto, um estágio de aquecimento e/ou resfriamento lento (por exemplo, $<10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) como para a maioria das experiências com reator batelada significa que as macromoléculas serão eventualmente despolimerizadas em monômeros (Peterson *et al.* 2008; Xue *et al.* 2016; Toor *et al.* 2014).

2.3.3 Produtos do processo de LT

A liquefação térmica gera diversos produtos de valor, incluindo bio-óleo, fase aquosa, sólidos (biochar) e gases, sendo o bio-óleo frequentemente o foco principal, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Fluxo do processo de liquefação térmica para conversão de biomassa em produtos de valor agregado em reator em batelada.



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

- **Fase óleo (Bio-óleo)**

O bio-óleo, principal produto da liquefação térmica (LT), é um líquido escuro e viscoso com propriedades semelhantes às do petróleo, destacando-se por seu potencial renovável e versátil. Com densidade elevada (próxima de 1200 kg m^{-3}), superior à da biomassa de origem e à do óleo combustível, esse bio-óleo é uma alternativa promissora aos derivados fósseis. Seu poder calorífico gira em torno de 35 MJ kg^{-1} , valor comparável ao de combustíveis fósseis ($40\text{--}45 \text{ MJ kg}^{-1}$), podendo ser ainda elevado por processos de hidrodesoxigenação (HDO). Os teores elementares variam conforme a biomassa e as condições de processo; por exemplo, Braz (2014) obteve, a partir de bagaço de cana-de-açúcar, um bio-óleo contendo 45,05% de carbono, 5,57% de hidrogênio, 0,25% de nitrogênio e 37,91% de oxigênio, com baixo teor de cinzas (3,21%). Comparado ao bio-óleo de pirólise, o bio-óleo de LT apresenta maiores teores de carbono, menor teor de oxigênio e umidade, e, consequentemente, maior poder calorífico, embora apresente viscosidade mais elevada (Gollakota *et al.*, 2018). Além disso, seu baixo teor de enxofre (tipicamente encontrado entre 0 e 0,2%) permite atender às especificações ambientais exigidas para combustíveis como o diesel, reforçando sua viabilidade como substituto sustentável e eficiente aos combustíveis fósseis (Basar *et al.*, 2021; Demirbas, 2011b; Usman *et al.*, 2023, 2024).

- **Fase sólida (Biochar)**

O biochar gerado por processos de liquefação térmica (LT), como o obtido a partir de resíduos agrícolas, apresenta uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades químicas e físicas específicas. Esse material pode ser utilizado como combustível sólido de qualidade reduzida, como adsorvente em tratamentos de água ou em processos de purificação, e como material de suporte para catalisadores. No caso do biochar proveniente da LT do bagaço de azeitona bruta espanhola, por exemplo, observa-se uma composição média de 77,6% de carbono, 5,8% de hidrogênio, 1,2% de nitrogênio, 0,1% de enxofre e 15,3% de oxigênio (Cutz *et al.*, 2025), o que lhe confere características favoráveis à estabilidade térmica, à atividade superficial e ao potencial de valorização energética. Além disso, o biochar possui potencial para aplicação como aditivo no solo, atuando como fertilizante, devido à sua baixa concentração de enxofre e fósforo. No contexto industrial, suas propriedades tornam-no adequado para uso em processos que demandam geração de calor, bem como na produção de carvão ativado, utilizado como adsorvente em fases líquidas e

gasosas. Essas características ampliam sua aplicabilidade em setores como as indústrias farmacêutica, química e alimentícia, além de contribuir para o refinamento de bio-óleo em combustíveis ou derivados de alto valor agregado (Chojnacka, 2023; Nava-Bravo *et al.*, 2024; Toscano Miranda, 2018).

- **Fase aquosa**

A fase aquosa resultante do processo de liquefação térmica (LT), quando água é o solvente, é composta principalmente por compostos orgânicos solúveis, como álcoois, ácidos e cetonas. Esse subproduto contém uma quantidade significativa de carbono orgânico, representando entre 34% e 45% do carbono total alimentado ao reator, sendo os ácidos responsáveis por mais de 50% do carbono identificado. Apesar de frequentemente considerada um resíduo, a fase aquosa possui elevado potencial de valorização devido à sua composição rica em nutrientes e compostos orgânicos (Panisko *et al.*, 2015; Watson *et al.*, 2020).

A valorização da fase aquosa é fundamental para a viabilidade comercial da LT aplicado à biomassa úmida, abrindo caminhos promissores para geração de energia e produção econômica. Essa fase pode ser aproveitada em rotas como fermentação anaeróbica, gaseificação hidrotérmica, reciclagem termoquímica, cultivo de biomassa e abordagens integradas, superando os métodos convencionais de tratamento de águas residuais. Esses processos permitem a produção de combustíveis gasosos, como hidrogênio e metano, além de eletricidade. Adicionalmente, os nutrientes e a água presentes podem ser utilizados no cultivo de microalgas, enquanto os compostos químicos e os solventes orgânicos de alto valor agregado podem ser extraídos, destacando o potencial sustentável e econômico da fase aquosa (Brambley *et al.*, 1988; Si *et al.*, 2019; Watson *et al.*, 2020).

Além disso, a recirculação da fase aquosa em ciclos sucessivos tem demonstrado efeitos positivos sobre o processo de liquefação. Estudos indicam que o reuso da água processada favorece reações de desoxigenação e descarboxilação, resultando em bio-óleos com menor teor de oxigênio e maior estabilidade química (Nunes *et al.*, 2021). Quando associada ao uso de catalisadores alcalinos, como o carbonato de potássio (K_2CO_3), a recirculação também promoveu aumento significativo no rendimento do bio-óleo e na recuperação de energia, como observado na LT de milho (Carpio *et al.*, 2022), reforçando o papel estratégico da fase aquosa não apenas como subproduto, mas como insumo reativo na intensificação do processo.

- **Fase gasosa**

A fase gasosa gerada na liquefação térmica de biomassa lignocelulósica é predominantemente composta por dióxido de carbono (CO₂), liberado pela descarboxilação dos monômeros da biomassa, o que reduz o teor de oxigênio do bio-óleo. Outros gases, como monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos leves, também estão presentes, mas em menores quantidades. Estudos indicam que o CO₂ representa cerca de 70% do volume total da mistura gasosa, seguido por CO (24%), CH₄ (5%) e H₂ (2%), variando conforme o tipo de biomassa e as condições operacionais. A predominância de CO₂, especialmente em experimentos com água como solvente, destaca sua importância no processo e na formação da fase gasosa (Beims *et al.*, 2020; Gollakota; Kishore; Gu, 2018).

2.3.4 Uso de solventes orgânicos na LT

A LT é tradicionalmente conduzida em meio aquoso sob condições subcríticas ou supercríticas. No entanto, o uso de solventes orgânicos como meio de reação tem sido explorado como alternativa ou complemento à água, caracterizando o processo conhecido como liquefação solvotérmica. Dentre os solventes mais estudados, destacam-se o etanol, metanol, isopropanol e acetona, sendo o etanol um dos mais utilizados devido à sua baixa toxicidade, renovabilidade, miscibilidade com a água e capacidade de participar de reações como doações de hidrogênio e transesterificação (Gollakota; Kishore; Gu, 2018).

O etanol atua não apenas como solvente, mas também como agente de transferência de hidrogênio, o que pode favorecer a estabilização de radicais livres formados durante a degradação térmica da biomassa. Isso resulta em menor formação de carvão (char) e aumento no rendimento de bio-óleo, além de melhor qualidade do óleo, com menores teores de oxigênio e acidez (Zhang *et al.*, 2019). A presença do etanol também pode favorecer a solubilização de compostos apolares e modificar o perfil dos produtos obtidos, influenciando seletivamente a composição química do bio-óleo (Feng *et al.*, 2018).

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre a LT convencional (com água) e a LT realizada com etanol, destacando os principais aspectos operacionais e de desempenho, conforme reportado na literatura.

Tabela 4: Comparação entre LT com água e LT com etanol como solvente.

Aspecto	LT com água	LT com etanol	Referência
Solvente	Água	Etanol ou mistura etanol/água	(Shuai; Luterbacher, 2016)
Temperatura típica (°C)	250–370	200–300	(Gollakota <i>et. al.</i> 2018)
Pressão típica (MPa)	10–25	5–20	(Gollakota <i>et. al.</i> 2018)*
Rendimento de bio-óleo	Moderado	Maior (até 2,5× superior)	(Madikizela; Isa, 2023; Yan <i>et al.</i> , 2023)
Qualidade do bio-óleo	Alta acidez e oxigenação	Menor acidez e oxigênio	(Zhang <i>et al.</i> 2021)
Formação de char	Rápida	Retardada	(Han <i>et al.</i> , 2019b)
Recuperação do solvente	Não necessária (água pode ser reciclada ou descartada)	Exige recuperação e reciclagem do solvente	(Shuai; Luterbacher, 2016)
Custo do solvente	Baixo	Mais elevado	(Shuai; Luterbacher, 2016)

* Os valores para etanol são estimativas baseadas nas tendências reportadas por Gollakota *et al.* (2018), que indicam que a LT com solventes orgânicos pode ocorrer sob condições mais brandas do que com água.

Elaborado pela autora (2025)

Observa-se, portanto, que o uso do etanol pode conferir vantagens operacionais e qualitativas ao processo de LT, especialmente em relação ao rendimento e à composição do bio-óleo. Tais melhorias são particularmente relevantes em cenários nos quais a valorização de produtos líquidos é prioridade. No entanto, a necessidade de recuperação do solvente e os custos associados impõem desafios técnicos que ainda demandam otimização, especialmente quando se visa a escalabilidade do processo. A escolha do solvente, portanto, deve considerar uma análise integrada de rendimento, qualidade do produto, viabilidade econômica e impacto ambiental, sendo este um aspecto crucial no desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis.

2.3.5 Tipos de reatores aplicados à LT

Os reatores empregados na liquefação térmica podem ser classificados, de forma geral, como batelada, semi-contínuos ou contínuos. A escolha do tipo de reator impacta diretamente o controle de parâmetros operacionais, a produtividade, o custo energético e a viabilidade de escala industrial do processo (Mathanker *et al.*, 2021; Wodołażski; Smoliński, 2025).

A Figura 10 apresenta um infográfico comparativo entre os principais tipos de reatores utilizados em LT, considerando aspectos operacionais e suas respectivas vantagens e limitações.

Figura 10: Comparaçāo entre os principais tipos de reatores utilizados em LT quanto à operação, controle e aplicação.

TIPOS DE REATORES UTILIZADOS EM HTL			
CARACTERÍSTICA	BATELADA	SEMI-CONTÍNUO	CONTÍNUO
DESIGN			
OPERAÇÃO	Por batelada	Fluxo intermitente	Fluxo contínuo
ESCALA MAIS COMUM	Laboratório/Piloto	Piloto/Industrial	Industrial
CONTROLE DE PARĀMETROS	Mais preciso	Moderado	Mais difícil devido a dinâmica contínua
CUSTO DE OPERAÇÃO	Baixo a moderado	Moderado	Alto
COMPLEXIDADE OPERACIONAL	Baixa	Média	Alta
TEMPO DE RESIDÊNCIA	Fácil de ajustar	Ajustável com limitações	Difícil de controlar
VANTAGENS	Simplicidade, bom para testes	Combina vantagens de batelada e contínua	Alta produtividade, operação ininterrupta
DESVANTAGENS	Baixa produtividade, não escalável	Mais complexo que batelada	Exige controle rigoroso, alto custo

Elaborado pela autora (2025)

Reatores batelada são comumente utilizados em escala laboratorial e de bancada, pois oferecem maior precisão no controle de temperatura, pressão e tempo de reação. Além disso, são mais simples em termos de projeto e operação, sendo ideais para testes exploratórios e otimização de condições reacionais. Entretanto, apresentam baixa produtividade e não são adequados para operação contínua ou escalonamento direto, devido à necessidade de ciclos repetitivos de carga e descarga (Mathanker *et al.*, 2021).

Os reatores semi-contínuos operam com fluxo intermitente e representam uma alternativa intermediária entre sistemas batelada e contínuos. Apesar de apresentarem uma complexidade operacional moderada, permitem ajustes no tempo de reação e oferecem maior produtividade em comparação com os reatores batelada. Seu uso é recorrente em unidades piloto e industriais de pequena escala (Mathanker *et al.*, 2021).

Já os reatores contínuos operam com alimentação constante de biomassa e extração simultânea dos produtos. Essa configuração permite maior produtividade, operação ininterrupta e integração mais eficiente com processos de recuperação e purificação de bio-óleo. No entanto, reatores contínuos demandam maior complexidade no controle dos parâmetros operacionais, especialmente no que se refere ao tempo de residência, que pode ser difícil de controlar devido à dinâmica do fluxo contínuo, ao perfil de mistura e à natureza variável da biomassa alimentada (wodołażski; Smoliński, 2023). Esse tipo de reator também requer maior investimento em infraestrutura, manutenção e automação, sendo mais apropriado para aplicações industriais em larga escala.

Dessa forma, a seleção do tipo de reator deve ser realizada com base nos objetivos do processo, escala pretendida, características da biomassa e integração com as demais etapas da planta de conversão. Em particular, processos que envolvem solventes orgânicos, como o etanol, requerem controle rigoroso de pressão e temperatura para evitar perdas por volatilização e garantir segurança e reproduzibilidade na operação contínua.

2.3.6 LT e suas perspectivas

Sendo a LT um processo termoquímico realizado em reator fechado, a temperatura e a pressão desempenham papéis essenciais em suas operações. Embora os parâmetros de temperatura e pressão variem de acordo com os diferentes estudos, na literatura, a faixa de temperatura geralmente fica entre 240°C e 350°C, com pressões variando entre 10 e 30 MPa. Esses parâmetros, combinados com as características da biomassa utilizada como matéria-prima, são determinantes para as propriedades dos produtos obtidos. Assim, conhecer as particularidades da biomassa e os efeitos das condições operacionais é fundamental para avaliar as características dos produtos da liquefação térmica.

Em sua revisão da literatura Dimitriadis e Bezergianni, (2017) destacam a LT como uma tecnologia alternativa promissora para a conversão de diferentes tipos de biomassas em biocombustíveis. Esse processo pode ocorrer com ou sem a presença de solventes e/ou catalisadores, dependendo das condições empregadas. A diversidade de matérias-primas utilizadas, variando desde biomassa lignocelulósica até resíduos e microalgas, bem como seu estado inicial, as condições de reação e os catalisadores aplicados, compõem um panorama abrangente sobre os avanços na aplicação da LT para diferentes fontes de biomassa.

Yang, He e Yang (2019) estudaram a liquefação térmica, destacando seu potencial para reduzir custos, aumentar o rendimento e melhorar a qualidade do bio-óleo. O estudo também explorou interações químicas entre componentes da biomassa e avanços em modelagem quantitativa e cinética, que facilitam a otimização de misturas de matérias-primas e a eficiência do processo. Além disso, o artigo reuniu dados de liquefação individual de biomassas, como a palha de cevada (46% celulose, 23% hemicelulose), que apresentou rendimento de bio-óleo de 34,9% em massa e geração de cerca de 58% de compostos solúveis em água a 300 °C, sob atmosfera de N₂ e com K₂CO₃ como catalisador. Por fim, identificaram desafios, como a avaliação estatística e molecular dos efeitos da co-liquefação sob condições padronizadas.

A LT foi destacada como uma tecnologia promissora para a produção de bio-óleo a partir de biomassa úmida por Watson e seus colaboradores (2020), que também chamaram atenção para os desafios e oportunidades relacionados à fase aquosa gerada no processo. Eles analisaram a composição química dessa fase, geralmente rica em ácidos orgânicos (como acético e fórmico), álcoois, cetonas, fenóis e compostos nitrogenados, muitos deles solúveis e de baixo peso molecular. Também discutiram rotas termoquímicas e biológicas para sua valorização, como gaseificação, reformação catalítica, fermentação anaeróbica e cultivo de microalgas, além de destacarem a possibilidade de recuperar nutrientes como nitrogênio e fósforo. O estudo ainda incluiu análises de ciclo de vida (LCA) e avaliações técnico-econômicas (TEA), apontando que a integração de processos e a reutilização da fase aquosa podem reduzir custos operacionais e emissões, contribuindo significativamente para a sustentabilidade ambiental e econômica do LT.

Basar *et al.* (2021) revisaram abrangemente os principais parâmetros operacionais e de projeto da liquefação térmica de biomassa, com foco nas suas aplicações em biorrefinarias. O estudo abordou os efeitos de fatores como temperatura, tempo de retenção, tipo de biomassa, solvente e catalisadores no rendimento e qualidade do bio-óleo de diferentes biomassas, entre elas bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, madeira, palha de milho e *Pinus*. Os autores também discutiram diferentes vias de reação, tipos de reatores e a economia do processo, com ênfase nos sistemas de reatores de fluxo contínuo, essenciais para aplicações em larga escala. Além disso, destacaram lacunas de pesquisa importantes para otimizar o processo.

Carpio *et al.* (2022) investigaram os efeitos de diferentes condições operacionais na liquefação térmica da palha de milho com ênfase na temperatura de reação (300–340 °C),

tempo de reação (30–90 min), carga de catalisador (0–10% de K_2CO_3) e reciclagem da fase aquosa (até três rodadas). Os autores analisaram a variação no rendimento de óleo, que oscilou entre 0,28 e 14,54%, destacando que temperaturas elevadas e tempos prolongados têm um efeito sinérgico na produção de óleo em condições não catalíticas. A carga de K_2CO_3 impactou o rendimento de óleo de forma dependente da temperatura, enquanto a análise FTIR do resíduo sólido revelou baixa degradação de lignina e celulose. Além disso, a reciclagem da fase aquosa com K_2CO_3 mostrou-se promissora, aumentando o rendimento de óleo, a recuperação de energia e a presença de silanos e siloxanos após a terceira rodada de reciclagem.

Wang *et al.* (2023b) desenvolveram um modelo cinético global para prever os rendimentos da LT de bambu, talo de milho e madeira de *Pinus* com base em suas composições químicas. O estudo utilizou experimentos com compostos modelo e biomassas lignocelulósicas, identificando a lignina como principal contribuinte para a formação de bio-óleo. O modelo, validado com dados experimentais e da literatura, oferece uma ferramenta para estimar rendimentos em diferentes condições de liquefação térmica.

Shahbeik *et al.* (2024) revisaram de forma abrangente a produção de bio-óleo bruto a partir de biomassa por meio de liquefação térmica, destacando os princípios do processo e os avanços recentes. Analisaram os efeitos de parâmetros como temperatura, pressão e tempo de reação no rendimento e qualidade do bio-óleo, identificando que os maiores rendimentos são geralmente obtidos em condições entre 300 e 350 °C, pressões de 240–270 bar e tempos residuais de 15–25 minutos. Além disso, compararam o desempenho de catalisadores homogêneos e heterogêneos, discutindo sua influência na conversão e nas características do produto. A revisão também aborda desafios e perspectivas para integrar a LT em biorrefinarias, visando maior aproveitamento da biomassa e minimização de resíduos. Aspectos ambientais e econômicos da produção de bio-óleo são amplamente discutidos.

A Tabela 5 apresenta alguns trabalhos sobre a liquefação térmica e suas vertentes. Em consonância aos interesses desse trabalho, as buscas acerca dos temas foram realizadas em plataformas de base científica como Science Direct e Springer, sendo considerados os últimos 5 anos do estado da arte.

Tabela 5: Trabalhos sobre a liquefação térmica e/ou suas vertentes (continua).

Autor	Ano	Biomassa	Temperatura (°C)	Catalisador	Solvente	Destaque
Alimoradi <i>et al.</i>	2020	<i>Chlorella kessleri</i>	270-345	-	Água	Efeito da temperatura na toxicidade e biodegradabilidade foram observados.
Katakojwala <i>et al.</i>	2020	Resíduos sólidos urbanos biogênicos	200	Hidrogênio	Água	O uso de hidrogênio promoveu a formação de produtos de alta energia.
Seehar <i>et al.</i>	2020	Palha de trigo	350-400	K ₂ CO ₃	Água	Os principais compostos observados no bio-óleo foram cetonas, álcoois, ácidos e hidrocarbonetos.
He <i>et al.</i>	2021	Espiga de milho e esterco de gado	300-360	-	Água	O óleo bruto de esterco bovino apresentou melhor qualidade comparado ao derivado de espiga de milho.
Saral <i>et al.</i>	2021	<i>Spirulina platensis</i>	250-350	Lama vermelha	Água	A lama vermelha em sua forma ativada pode aumentar o rendimento do bio-óleo.
Zhao <i>et al.</i>	2021	Serragem de Pinho	300	Fe e outros catalisadores alcalinos	Água	O rendimento máximo de bio-óleo e a maior recuperação de energia do bio-óleo (81%) foram obtidos com Fe + Na ₂ CO ₃ .
Ebrahim <i>et al.</i>	2022	Resíduos alimentares	350	Ru/Al ₂ O ₃ , NiMo/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃	Água	Resíduos alimentares podem ser valorizados via LT, produzindo bio-óleo com bom rendimento e alta qualidade.
Wang <i>et al.</i>	2022	Lignina	350	Al-Ni, Mg, Al, Zn, Fe	Água	Foi obtido entre 44,53 e 49,83% em rendimento de bio-óleo.

Tabela 5: Trabalhos sobre a liquefação térmica e/ou suas vertentes (continua).

Autor	Ano	Biomassa	Temperatura (°C)	Catalisador	Solvente	Destaque
Wang <i>et al.</i>	2022	Lodo de esgoto	350	alumina e atapulgita	Água	Foi proposto o provável mecanismo de liquefação catalítica do lodo.
Chen <i>et al.</i>	2023	Palhas de milho, soja, arroz e trigo	320	K ₃ PO ₄ , Fe e Fe ⁺ K ₃ PO ₄	Água	A rede de reação potencial e os mecanismos de liquefação catalítica da palha foram propostos e discutidos.
Du <i>et al.</i>	2023	Glicose, xilana e lignina	300	MAATss	Etanol	Em solvente de etanol, os MAATs produziram principalmente efeito inibitório.
Onwudili e Williams	2023	Serragem e PE	350-450	Com e sem (Ni-Cu/Al ₂ O ₃)	Água	Ocorreu conversão completa de LDPE e HDPE a 450 °C após 1 h de reação LT.
Mousavi <i>et al.</i>	2024	Madeira de pinho	330	Lama vermelha	Água	É viável técnico e economicamente, com destaque para a sustentabilidade e redução de emissões.
Sekar <i>et al.</i>	2024	Madeira e pp	280-320	-	Água	Conversão produziu biochar ativado eficiente para armazenamento energético eficiente.
Satiada <i>et al.</i>	2024	Palha de milho	320	K ₂ CO ₃ , KOH, NaOH e Na ₂ CO ₃	Água	Os catalisadores de hidróxido são mais eficazes do que os de carbonato no aumento do rendimento do óleo.

Tabela 5: Trabalhos sobre a liquefação térmica e/ou suas vertentes (conclusão).

Autor	Ano	Biomassa	Temperatura (°C)	Catalisador	Solvente	Destaques
Balsamo <i>et al.</i>	2025	Lodo de esgoto	250-350	-	Água	O modelo pode ser usado como uma ferramenta preditiva para aumentar a eficiência do processo LT.
Chinchilla <i>et al.</i>	2025	Madeira	150-300	NaHCO ₃	Água	A decomposição da biomassa e a redução de CO ₂ mostram sinergia, melhorando a cinética e seletividade.
Lee <i>et al.</i>	2025	Casca de cacau	350	-	Água	A integração de fluido supercrítico no pré-tratamento da LT melhora a eficiência da produção de biocombustíveis.

Onde: MAATs - Metais alcalinos e alcalinos terrosos. LDPE - Polietileno de baixa densidade (Low-Density Polyethylene). HDPE - Polietileno de alta densidade (High-Density Polyethylene). PP – Polipropileno. PE – Polietileno.

Elaborado pela autora (2025)

2.3.7 Projeções e desafios

A integração das etapas de *upgrade* do bio-óleo com o processo de liquefação térmica tem se consolidado como uma estratégia promissora para aprimorar a produção de biocombustíveis de forma sustentável e eficiente. Essa abordagem visa não apenas maximizar a eficiência global do sistema, mas também melhorar a qualidade do bio-óleo, tornando-o compatível com as exigências das aplicações modernas. Embora a LT seja amplamente reconhecida pela sua capacidade de converter biomassa úmida e seca em bio-óleo, o produto resultante frequentemente requer etapas adicionais de refinamento, como o hidrotratamento, para alcançar propriedades químicas e físicas adequadas aos padrões estabelecidos para biocombustíveis.

Estudos já publicados destacam os avanços e os desafios associados a essa integração, abordando aspectos como a otimização energética, a redução de custos e a simplificação da cadeia produtiva. A incorporação direta das etapas de melhoria no fluxo contínuo do processo LT tem o potencial de não apenas aprimorar a eficiência técnica, mas também mitigar os impactos ambientais e econômicos associados à produção de biocombustíveis. Essa sinergia entre as etapas de conversão e atualização do bio-óleo apresenta-se, portanto, como um campo de pesquisa indispensável para o desenvolvimento de tecnologias mais robustas e competitivas no setor de energias renováveis (Castello; Haider; Rosendahl, 2019; Jahromi *et al.*, 2022; Jensen; Rosendahl; Oloffson, 2017; Usman *et al.*, 2024; Yang *et al.*, 2022).

O escalonamento industrial da LT apresenta desafios complexos, como a adaptação do processo para operar de forma eficiente em grandes volumes, garantindo consistência na qualidade do bio-óleo diante da variabilidade das matérias-primas. A integração do hidrotratamento, com o uso de hidrogênio para aprimorar as propriedades do bio-óleo, surge como uma oportunidade promissora, embora questões relacionadas ao custo de produção e à sustentabilidade do hidrogênio, especialmente em sua forma verde, permaneçam obstáculos significativos que exigem avanços tecnológicos e econômicos (Usman *et al.*, 2024).

3 METODOLOGIA

Nesta seção serão detalhados os materiais e métodos necessários para a produção do bio-óleo bruto e outros produtos do processo de liquefação térmica.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os experimentos foram conduzidos em um reator Parr (*Parr Instrument*), modelo 4576 (Figura 11), com volume total de 250 mL, sendo 130 mL o volume útil adotado nas condições operacionais estabelecidas. Este equipamento possui capacidade para suportar uma pressão máxima de 345 bar (5000 psi) e uma temperatura máxima de 500°C, características que permitem sua aplicação em processos de liquefação térmica sob condições severas.

Figura 11: Reator Parr modelo 4576 utilizado nos experimentos de liquefação térmica.



Elaborado pela autora (2025)

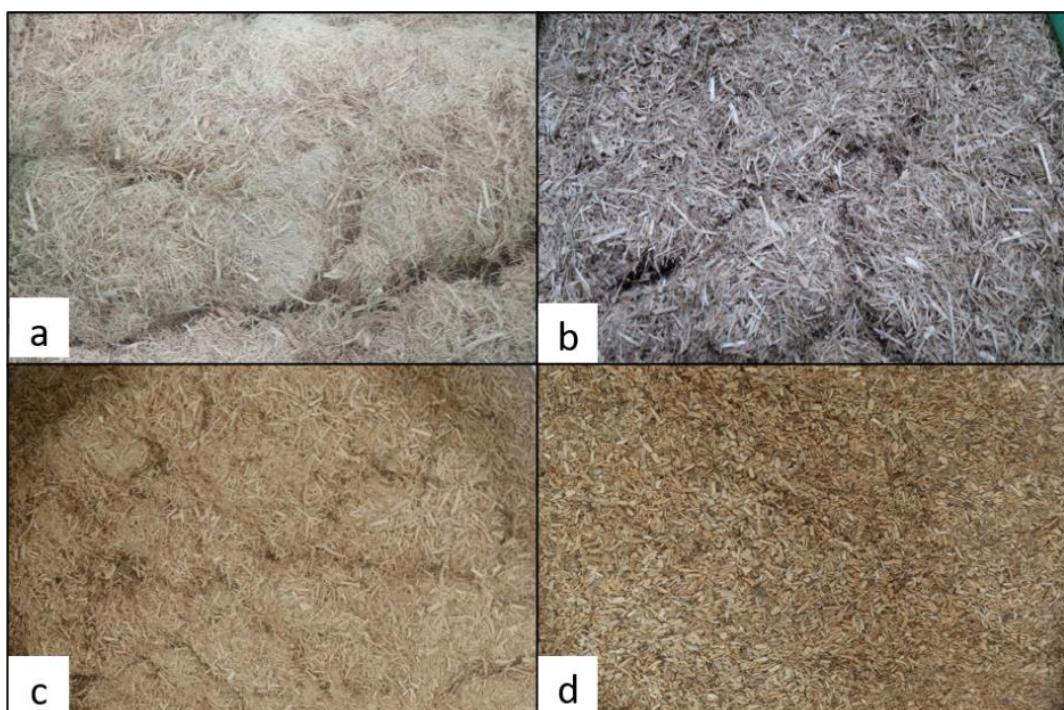
As liquefações foram realizadas utilizando a biomassa recebida por intermédio do projeto BioValue e água deionizada ou etanol como solvente. Para a fase de separação dos produtos, o solvente utilizado foi acetona. Tendo em vista que o uso de catalisador básico também foi avaliado, carbonato de potássio (K_2CO_3) foi utilizado nos experimentos com esse

propósito. Desta forma, os três reagentes comerciais utilizados ao longo do processo de liquefação térmica têm as seguintes especificações: Acetona PA 99,5% 1L - Química Moderna, Álcool Etílico PA ACS 1000mL - Química Moderna e Carbonato de Potássio Anidro PA ACS 1kg – Dinâmica e gás nitrogênio (N₂ – 99,999%) da Air Liquide (São Paulo/SP, Brazil).

3.2 ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE LT

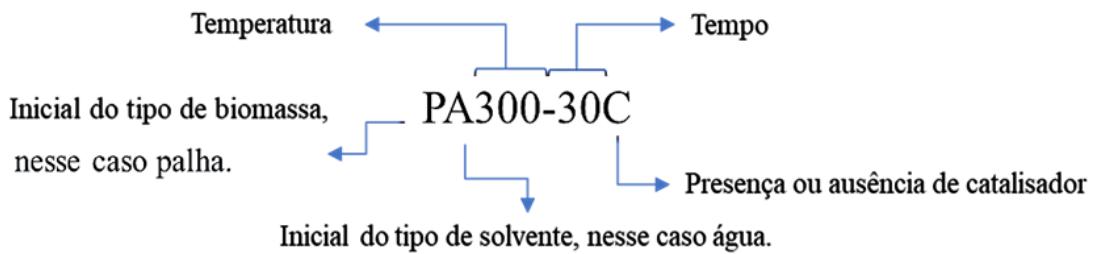
A biomassa utilizada nos experimentos de LT foi inicialmente submetida a um processo de moagem (utilizando o moinho de facas), assegurando que o tamanho máximo das partículas fosse de 0,85 mm, conforme metodologia adotada por Yan *et al.* (2018). Após a moagem, as amostras foram acondicionadas em embalagens fechadas e armazenadas à temperatura ambiente. Os experimentos foram conduzidos seguindo a ordem previamente definida para as biomassas: bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, eucalipto e *Pinus*. Essa sequência, que reflete a prioridade estabelecida nessa Tese, está representada na Figura 12, onde as biomassas são apresentadas em seu estado original, como foram recebidas.

Figura 12: Aspecto visual das biomassas. (a): Bagaço de cana-de-açúcar, (b): Palha de cana-de-açúcar, (c): Eucalipto e (d): *Pinus*.



Elaborado pela autora (2025)

Com o objetivo de facilitar a visualização de resultados, foi criado uma legenda que explicita as condições do experimento de cada amostra, como mostrado no esquema a seguir:



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

Etapa I: Reação de Liquefação Térmica

Esta etapa independe do solvente, deste modo, o reator foi preenchido com 12g de biomassa e 108mL de solvente (água nos experimentos hidrotérmicos, solução catalítica nos experimentos com catalisador ou etanol nos experimentos solvotérmicos), resultando em uma proporção de 10% (em massa) de biomassa no sistema reacional, valor igual ao utilizado por Wu *et al.* (2019) e Yerrayya *et al.* (2022). Após isso o reator foi fechado e purgado com nitrogênio (Air Liquide, 99,999%) três vezes para garantir a existência de uma atmosfera inerte em seu interior. Com o objetivo de reduzir o consumo de calor latente do solvente, o reator foi pressurizado até 50 bar — valor indicado por Brand *et al.* (2013) como ideal para maximizar a conversão da biomassa e o rendimento de bio-óleo em estudos com lignocelulósicos, como a madeira de *Pinus*. Em seguida, os parâmetros operacionais foram ajustados no controlador, com temperatura conforme a condição experimental e rotação fixada em 100 rpm. O sistema de aquecimento foi então acionado, porém, o tempo de reação passou a ser cronometrado somente a partir do momento em que a temperatura desejada foi alcançada. Após o término do período de tempo desejado (de acordo com a condição experimental), o sistema foi desligado e o resfriamento iniciado. Para isso, utilizou-se uma serpentina interna no reator, por onde circula uma corrente de água gelada, visando a redução da temperatura da reação.

Etapa II: Coleta e separação dos produtos (água como solvente)

Após o resfriamento, quando o reator atingiu 45°C, a válvula de saída de gás foi aberta, e o gás produzido foi coletado utilizando uma bolsa de amostragem. Em seguida, o

reator foi cuidadosamente aberto, e seu conteúdo vertido em um funil de Büchner para que, por meio de filtração a vácuo, a fase aquosa fosse separada do resíduo sólido.

Foram adicionados 10mL de acetona ao reator, seguidos de agitação vigorosa. A fase solúvel (oleosa) foi então removida, filtrada em funil de Büchner e transferida para o balão de fundo chato do extrator Soxhlet. Esse procedimento foi repetido até que o reator estivesse limpo. Algodões previamente pesados e embebidos em acetona foram utilizados para garantir a completa remoção dos produtos das paredes e da tampa do reator.

Para separar o bio-óleo do resíduo sólido, realizou-se uma extração do tipo Soxhlet, na qual os sólidos retirados do reator (tortas filtradas, filtros e algodões usados nas filtrações) foram colocados no cartucho de extração. Em seguida, adicionaram-se 100 mL de solvente ao balão de fundo chato. A chapa aquecedora foi ajustada à temperatura desejada, iniciando os ciclos de lavagem e extração, repetidos até que o solvente voltasse a ficar incolor no dedal (parte central onde fica o cartucho) do extrator, durante 8 horas.

Após essa etapa, o resíduo sólido foi disposto em um vidro de relógio para secagem à temperatura ambiente por 24 horas. O solvente e o bio-óleo foram transferidos para um balão de fundo redondo, e o solvente foi removido por rotaevaporação (modelo MA-120, Marconi) sob pressão reduzida (-150 mmHg), utilizando-se uma temperatura superior ao seu ponto de ebulação (65 °C para a acetona, cuja ebulação é 56 °C).

As conversões (X) e os rendimentos (R) de resíduos sólidos e bio-óleos foram calculados pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente. Já a fase gasosa teve seu rendimento (R) determinado conjuntamente ao de componentes hidrossolúveis em fase aquosa pela Equação 4 (Harisankar *et al.* 2022; Satiada *et al.* 2024).

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

$$R_{bio-óleo}(\%) = \frac{m_{bio-óleo}}{m_{biomassa}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

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

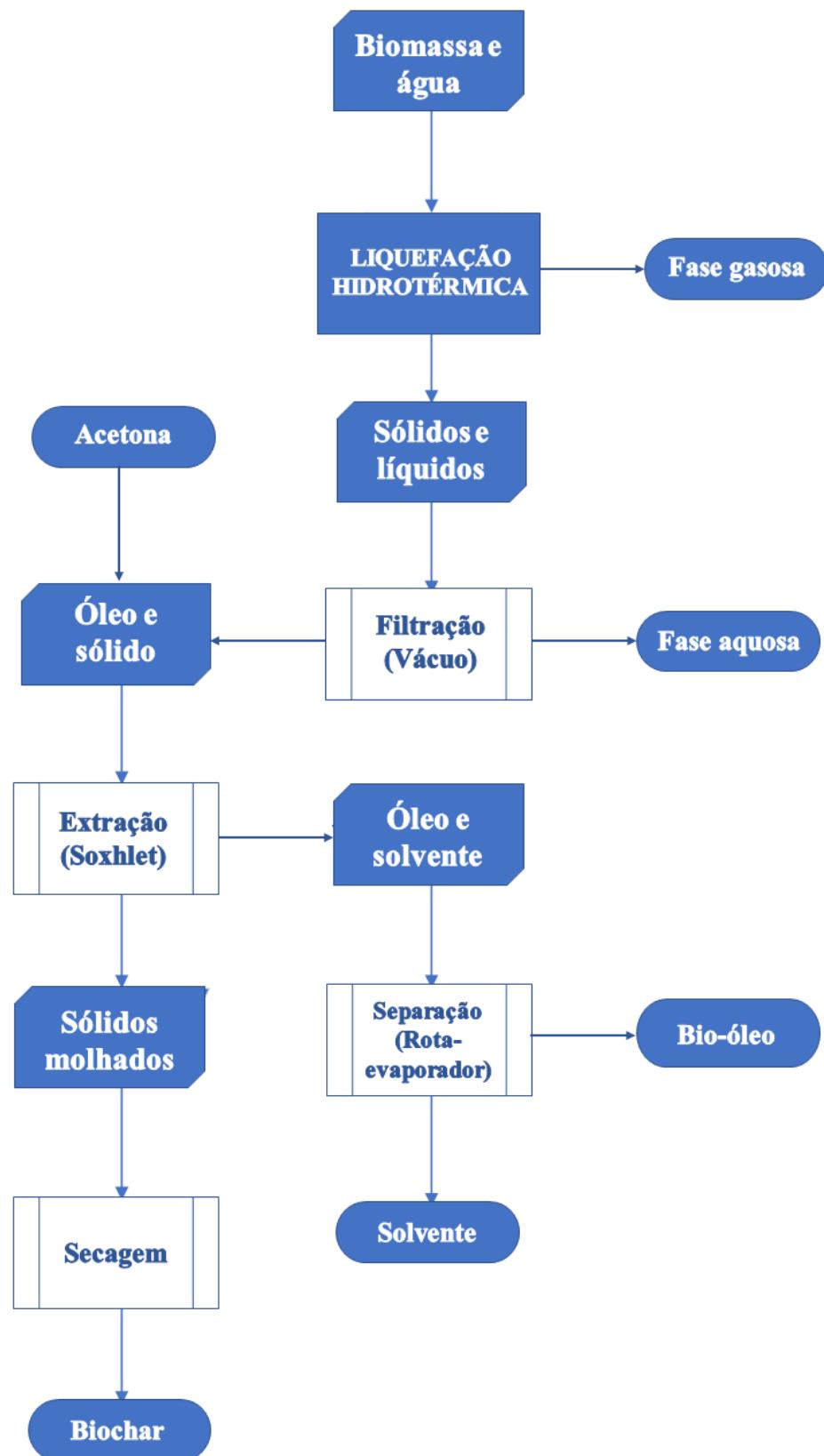
$$R_{fase\ gasosa+hidrossolúveis}(\%) = 100 - R_{bio-óleo} - R_{resíduo\ sólido} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde m é a massa em gramas de cada fase/biomassa analisada.

Neste caso, o rendimento da fase gasosa + hidrossolúveis também incluiram as perdas que ocorreram em todo o processo, já que este parâmetro foi calculado por diferença.

A Figura 13 apresenta o fluxograma do processo de liquefação térmica completa.

Figura 13: Fluxograma do processo de liquefação térmica completa.



Elaborado pela autora (2025)

Etapa II: Coleta e separação dos produtos (etanol como solvente)

Utilizando etanol como solvente, a fase líquida resultante foi homogênea e o processo de separação consistiu em verter o conteúdo do vaso em um sistema de filtração a vácuo, onde o filtrado foi correspondente a um extrato de solvente e bio-óleo e solvente e o retido no papel de filtro ao bio-óleo e o resíduo sólido. As paredes do reator e os seus elementos internos foram limpos com o auxílio de algodões embebidos em acetona.

Para separar o bio-óleo do resíduo sólido, de forma análoga a LT, foi realizada uma extração Soxhlet: a torta da filtração e os algodões e papeis de filtro foram colocados em um cartucho de papel e submetidos à extração com acetona durante 8 horas. Após essa separação, a fase insolúvel em acetona foi seca durante 24h a temperatura ambiente e foi denominada como resíduo sólido. Sua massa foi determinada por diferença, pois os algodões e papeis de filtro tiveram suas massas determinadas inicialmente.

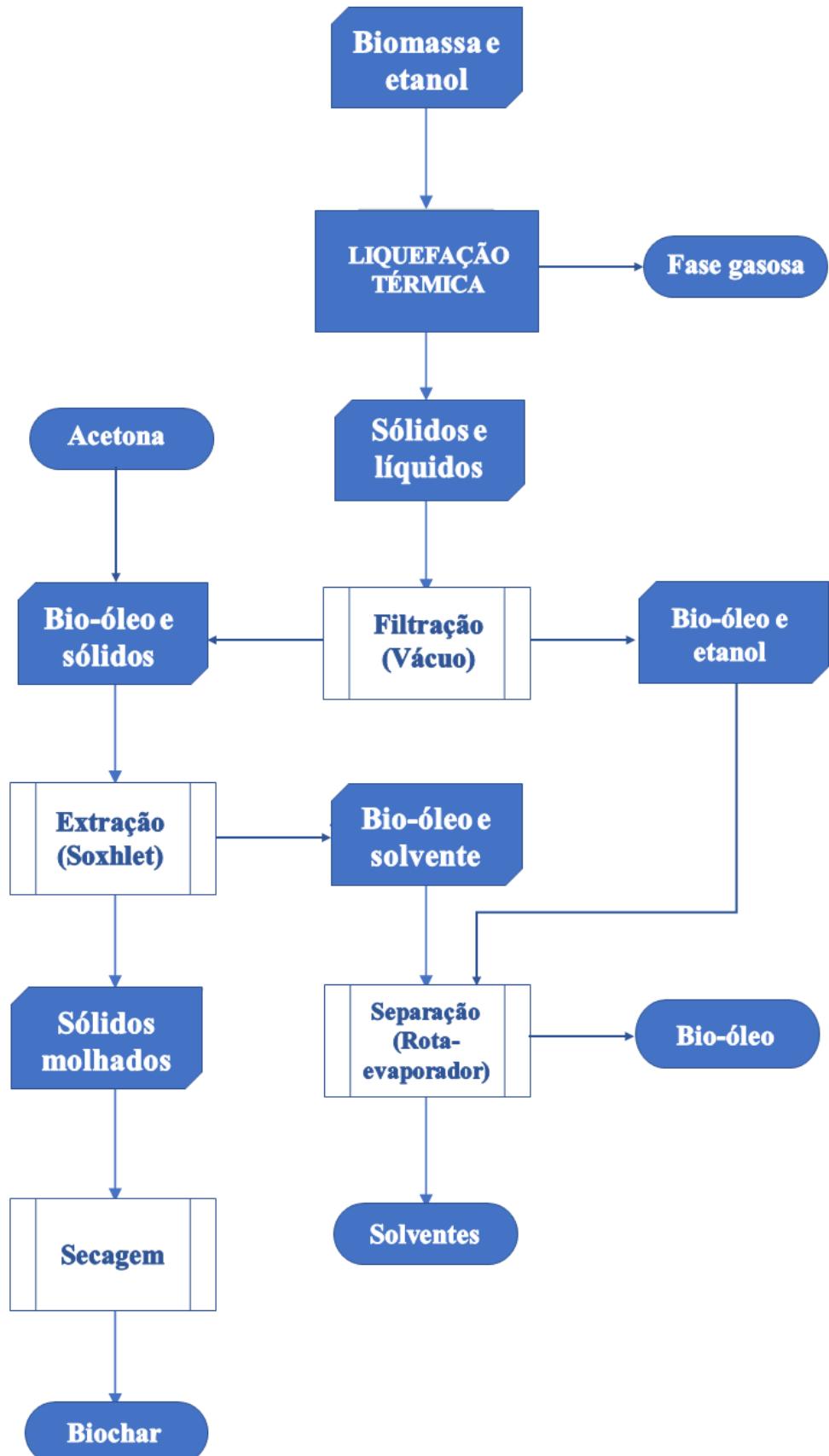
O filtrado resultante da filtração à vácuo e o extrato composto por óleo e solvente resultante da extração soxhlet foram levados ao rotaevaporador (modelo MA-120, Marconi) sob pressão reduzida (-150 mmHg) e temperatura de 90°C durante cerca de 2 horas. Neste processo todo o etanol e a acetona foram removidos da mistura por evaporação, assim como a água formada no reator, proveniente das reações de desidratação (Brand *et al.*, 2013). Por fim, o bio-óleo que permaneceu no balão foi pesado, e como a massa do balão já era conhecida, a massa do produto em seu interior foi determinada por diferença. A Figura 14 apresenta o fluxograma do processo de liquefação térmica completo.

As conversões (X) e os rendimentos (R) de resíduos sólidos e bio-óleos foram calculados pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente. Já a fase gasosa teve seu rendimento (R) determinado pela Equação 5.

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

Neste caso, o rendimento da fase gasosa também incluiu as perdas que ocorreram em todo o processo, já que este parâmetro foi calculado por diferença.

Figura 14: Fluxograma do processo de liquefação solvotérmica completa.



Elaborado pela autora (2025)

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Planejamento Experimental 2³ (utilizando água como solvente)

No presente estudo, foi utilizado um planejamento fatorial com ponto central para otimizar a produção de bio-óleo a partir de diferentes biomassas, como bagaço e palha de cana-de-açúcar, eucalipto e *Pinus*. Os parâmetros investigados foram a temperatura (T), o tempo de reação (t) e a concentração de catalisador (C), cujos níveis foram definidos com base em testes preliminares e metodologias previamente descritas na literatura.

Os níveis escolhidos para os fatores temperatura, tempo e concentração de catalisador foram baseados em estudos prévios. A temperatura foi definida entre 300 e 350 °C, pois, para biomassas lignocelulósicas, essa faixa é comumente associada ao maior rendimento de bio-óleo (Jindal e Jha, 2016b; Chumpoo e Prasassarakich, 2010). O tempo de reação foi ajustado para 0 a 30 minutos, já que o rendimento aumenta até um limite, após o qual decai (Jindal e Jha, 2016c). Para a concentração de catalisador, os níveis de 0 a 0,5 mol/L foram escolhidos com base na literatura que destaca o aumento do rendimento com o uso de catalisadores alcalinos, como o carbonato de potássio (K₂CO₃) (Jindal e Jha, 2016a; Mathanker *et al.*, 2020). A Tabela 6 apresenta os níveis selecionados para cada variável.

Tabela 6: Níveis adotados para o planejamento experimental da liquefação térmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar, eucalipto e *Pinus* com água como solvente.

Parâmetros	Unidade	Níveis		
		-1	0	+1
Temperatura de reação	°C	300	325	350
Tempo de reação*	min	0	15	30
Concentração de catalisador (K ₂ CO ₃)	mol L ⁻¹	0	0,5	1

* Tempo considerado a partir do momento em que se atinge a temperatura de reação desejada

Elaborado pela autora (2025)

Os experimentos foram feitos em duplicata para cada condição, incluindo o ponto central, totalizando 18 experimentos por biomassa e 72 para as quatro biomassas com o solvente água. A resposta avaliada foi o rendimento de bio-óleo, e a análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica (versão 10), com um nível de confiança de 95%.

3.3.2 Planejamento Experimental 2² (utilizando etanol como solvente)

De forma análoga ao procedimento adotado no planejamento 2³, os níveis dos fatores investigados foram definidos com base em informações obtidas na literatura. No entanto, o fator referente à concentração de catalisador foi excluído devido à insolubilidade do K₂CO₃ em etanol, o que inviabilizaria a preparação de uma solução homogênea para os experimentos.

Como o etanol apresenta temperatura e pressão críticas de 243,1 °C e 6,3 MPa, respectivamente, seus valores são significativamente mais baixos do que os da água (374 °C e 22,1 MPa) e isso faz com que o etanol atinja o estado supercrítico antes da água (Kim; Kim; Um, 2022; Yan *et al.*, 2023). Por esta razão, foi necessário reduzir os níveis do fator temperatura nos experimentos em comparação aos realizados com água. Já os níveis do fator tempo de reação foram mantidos iguais, a fim de possibilitar uma comparação adequada entre os experimentos. A Tabela 7 apresenta os fatores e os níveis estabelecidos para o planejamento 2² com etanol como solvente.

Tabela 7: Níveis adotados para o planejamento experimental da liquefação solvotérmica de bagaço e palha de cana-de-açúcar, eucalipto e *Pinus* com etanol como solvente.

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

* Tempo contado a partir do momento em que se atinge a temperatura de reação desejada

Elaborado pela autora (2025)

Definidos os fatores e níveis, os experimentos foram realizados em duplicata para cada condição, incluindo o ponto central, totalizando 10 ensaios para cada biomassa e 40 experimentos no total para as quatro biomassas com o uso de etanol como solvente. A resposta avaliada foi o rendimento de bio-óleo, e a análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica (versão 10), com um nível de confiança de 95%.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS PRODUTOS DE LT

Com base na literatura e conforme proposto pelo projeto BioValue, o bio-óleo e as demais frações obtidas da LT foram analisados por meio das técnicas e parâmetros apresentados na Tabela 8. Algumas dessas análises foram realizadas exclusivamente para o

bagaço e a palha de cana-de-açúcar, em razão da relevância dessas biomassas como commodities nacionais e de sua ampla disponibilidade no contexto brasileiro.

Tabela 8: Caracterização dos produtos do processo de liquefação térmica.

Análise	Fração	Biomassas
Análise elementar	Bio-óleo	Bagaço, palha e eucalipto
PCS (Poder Calorífico Superior)	Bio-óleo, Biochar (experimental) e Gás (teórico)	Bagaço, palha, eucalipto e <i>Pinus</i>
Karl Fischer (Teor de Água)	Bio-óleo	Bagaço e palha
FTIR (Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier)	Bio-óleo	Bagaço, palha, eucalipto e <i>Pinus</i>
CG (Cromatografia Gasosa)	Gás	Bagaço e palha
COT (Carbono Orgânico Total)	Fase aquosa	Bagaço, palha, eucalipto e <i>Pinus</i>
pH (Potencial Hidrogeniônico)	Fase aquosa	Bagaço, palha, eucalipto e <i>Pinus</i>
TGA/DTG (Análise Termogravimétrica e sua Derivada)	Biomassa, Bio-óleo e Biochar	Bagaço, palha, eucalipto e <i>Pinus</i>
MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)	Bio-óleo e biochar	Bagaço, palha, eucalipto e <i>Pinus</i>
EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X)	Bio-óleo	Bagaço, palha, eucalipto e <i>Pinus</i>

Elaborado pela autora (2025)

- A análise elementar por CHN dos bio-óleos foi realizada no Centro de Laboratório de Química Multiusuários (CLQM), no Departamento de Química da UFS. Utilizou-se o equipamento LECO CHN628 e os resultados foram processados no Software CHN628 ver. 1.30. O equipamento operou com hélio (99,995%) e oxigênio (99,999%), com temperatura do forno a 950 °C e temperatura do Afterburner a 850 °C. Os parâmetros foram ajustados para aumentar a sensibilidade, e a calibração foi realizada com padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N), utilizando um intervalo de massa entre 10 - 200 mg. Aproximadamente 30 mg de amostra liofilizada foram medidas em folha de estanho para a execução das análises.

- O Teor de água (Karl Fischer) foi determinado no Laboratório de Combustíveis (LAC-UFPE) por titulação volumétrica com titulador automático 915 KF Ti-Touch (Metrohm AG, Herisau, Suíça). O sistema foi padronizado com metanol anidro (Merck, Darmstadt, Alemanha), também usado como solvente de reação. Para solubilização das amostras, utilizou-se uma mistura de clorofórmio e tolueno (30:70 v/v, Merck). As análises foram feitas diretamente sobre os bio-óleos (0,02 a 0,18 g), sem preparo prévio. Após cerca de 30 segundos para dissolução, a titulação foi iniciada automaticamente, com detecção do ponto final por presença de iodo livre. O teor de água foi calculado com base na massa da amostra e no volume de titulante consumido.
- A análise de PCS foi realizada no Laboratório de Combustíveis (LAC-UFPE) utilizando calorímetro isoperibol modelo 6200 (Parr Instrument Company, EUA). Amostras de biomassa, biochar e bio-óleo foram analisadas diretamente, sem preparo prévio, em cápsulas padrão para combustão em atmosfera de oxigênio.
- A Cromatografia Gasosa (CG) usou um Detector de Condutividade Térmica (TCD) foi executada no Laboratório de Biologia Molecular e Tecnologia Ambiental (LABIOTA-UFPE), em cromatógrafo Agilent 7890A (Agilent Technologies, EUA), com injeção splitless (fluxo de 3 mL/min), injetor a 100 °C, forno a 150 °C (3 min) e detector a 200 °C. Utilizou-se argônio (White Martins) como gás de arraste no modo de polaridade negativa.
- A Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Petróleo, Energia e Espectrometria de Massas (PEM-UFRPE), em um cromatógrafo GCMS-QP2010 SE (Shimadzu, Japão) com amostrador automático AOC-6000 Plus. Os bio-óleos foram diluídos em tetrahidrofuran (THF, Merck) e derivatizados com N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida (BSTFA, Sigma-Aldrich). Utilizou-se coluna DB-5MS (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm, PerkinElmer), com injeção splitless (1 µL), injetor a 280 °C, hélio como gás de arraste (0,95 mL/min), forno de 60 °C (4 min) até 300 °C (a 4 °C/min), mantido por 10 min. A ionização foi por impacto eletrônico (70 eV), e os espectros foram comparados às bibliotecas NIST5, NIST5s e NIST21 (compostos com ≥75% de similaridade foram considerados identificados).
- A análise FTIR foi realizada no Laboratório de Combustíveis (LAC-UFPE). Os espectros foram coletados usando um espectrômetro de bancada Spectrum 400, PerkinElmer (Waltham, MA, EUA), com um acessório de refletância total atenuada (ATR), cada espectro foi coletado na faixapectral de 4000 a 550 cm⁻¹, média de 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

- As análises de TGA e DTG foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Limpas (Lateclim-UFPE) em analisador STA 6000 (PerkinElmer, EUA). Cerca de 10 mg das amostras foram aquecidas de temperatura ambiente até 800 °C (10 °C/min), sob fluxo contínuo de nitrogênio (20 mL/min). As curvas de derivada (DTG) foram obtidas automaticamente.
- As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Pós-graduação em Materiais (PGMTR-UFPE), utilizando microscópio eletrônico de varredura modelo FEG MIRA3 (Tescan, República Tcheca), acoplado a detector de EDS modelo Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Reino Unido). As amostras foram fixadas em stubs metálicos com fita condutiva de cobre e metalizadas com ouro. As análises possibilitaram a caracterização morfológica e a identificação elementar qualitativa dos biochars e bio-óleos.
- A avaliação do pH da fase aquosa foi feita no Laboratório de Combustíveis (LAC-UFPE) por método qualitativo, com fitas indicadoras universais de pH (Merck KGaA, Alemanha), com escala colorimétrica de 0 a 14.
- As análises de Carbono Orgânico Total (TOC) foram feitas no Laboratório de Tecnologias Limpas (Lateclim-UFPE) em analisador TOC-V modelo CPN (Shimadzu, Japão), baseado em oxidação catalítica a 680 °C e detecção por infravermelho (NDIR). Amostras diluídas em água ultrapura Milli-Q foram analisadas em volumes de 20 ou 40 µL (com ou sem catalisador), diluídas em 25 mL. Os resultados foram expressos em g/L de carbono orgânico.

3.5 CÁLCULO DA RECUPERAÇÃO ENERGÉTICA

A fim de obter uma visão abrangente do desempenho energético do sistema de liquefação térmica (LT), foram determinados os percentuais de recuperação energética (RE) dos produtos primários e secundários gerados. A RE foi calculada conforme apresentado na Equação (6), seguindo metodologia proposta por autores como Biller *et al.* (2015) e Mahima *et al.* (2021).

$$RE (\%) = \left(\frac{Rend. em B.O (\%) \times PCS do bio-óleo}{PCS da biomassa} \right) \quad (\text{Eq. 6})$$

Adicionalmente, a taxa de consumo de energia (TCE) foi calculada para comparar a energia de conversão termoquímica do processo e a energia recuperada pelo óleo bruto, produto primário do processo. Esse parâmetro foi calculado segundo a Equação (7), a partir

da energia requerida para aquecimento da carga reacional (biomassa e solvente) até a temperatura de operação, considerando suas respectivas massas (W_i), capacidades caloríficas específicas (Cp_i) e o incremento de temperatura (ΔT), conforme descrito por Aierzhati *et al.* (2021).

$$TCE (\%) = \left(\frac{Q_{biomassa} + Q_{água}}{RE_{bio-óleo}} \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde: $Qi = Wi \cdot Cpi \cdot \Delta T$, representando a energia necessária para aquecer a biomassa e a água. W_i e Cp_i correspondem, respectivamente, à massa e à capacidade calorífica específica dos componentes. ΔT é a variação de temperatura. $RE_{bio-óleo}$ é o conteúdo energético do bio-óleo obtido.

A razão de energia líquida (Net Energy Ratio, NER) é comumente empregada na avaliação da eficiência energética global de processos termoquímicos, por representar a relação entre a energia contida nos produtos obtidos e a energia demandada para sua conversão. Contudo, este indicador não foi considerado na presente avaliação, uma vez que, por se tratar de um estudo em escala laboratorial, não houve a preocupação em controlar variáveis associadas ao consumo energético, como isolamento térmico do reator, perdas por radiação e eficiência dos sistemas de aquecimento. O foco experimental esteve voltado à maximização do rendimento em bio-óleo, de modo que a análise energética foi conduzida apenas com base na recuperação de energia e na taxa de consumo de energia, parâmetros mais adequados ao escopo adotado.

3.6 BALANÇO DE CARBONO

O balanço de carbono foi realizado considerando todas as frações geradas durante o processo de liquefação térmica (LT): biomassa alimentada, bio-óleo, biochar, fase gasosa e fase aquosa (quando presente). O objetivo foi quantificar a distribuição do carbono inicialmente presente na biomassa entre essas frações, avaliando a eficiência de conversão e o fechamento de massa do elemento carbono.

Para a biomassa alimentada, o teor de carbono (%C) foi estimado a partir da composição estrutural previamente determinada (percentuais de lignina, celulose, hemicelulose, extractivos e cinzas). Os valores médios de carbono para cada componente estrutural foram obtidos na literatura (Basu, 2013; Van Krevelen, 1993; Rowell, 2005):

Lignina: 62% C, Celulose: 44,4% C, Hemicelulose: 42% C, Extrativos: 60% C e Cinzas: 0% C. O conteúdo total de carbono na biomassa foi calculado aplicando a média ponderada:

Para os bio-óleos, a determinação do conteúdo de carbono foi feita por análise elementar direta (quando disponível) ou estimada por meio do poder calorífico superior (PCS), utilizando a correlação empírica proposta por Channiwala e Parikh (2002), expressa na Equação 8:

$$\text{PCS (MJ/kg)} = 0,3491\% \text{C} + 1,1783\% \text{H} - 0,1034\% \text{O} - 0,0151\% \text{N} \quad (\text{Eq. 8})$$

Para a condição BA300-0, conhecendo o PCS, foram adotadas as médias dos valores experimentais das demais amostras para os elementos H, O e N no bio-óleo (H = 7,90%, O = 30,00%, N = 0,67%), permitindo a estimativa de %C via Equação 14, conforme metodologia empregada por Channiwala e Parikh (2002).

Para determinar o teor de carbono (%C) no biochar, utilizaram-se valores médios da literatura para biochars lignocelulósicos, conforme Muigai *et al.* (2020) e Wijitkosum e Jiwnok (2019), que indicam teores entre 70 e 80%. Essa escolha se deve à ausência de análises elementares diretas no presente trabalho e às limitações da correlação empírica de Channiwala e Parikh (2002) para biochars. Para as condições BA300-0 e PE300-30, adotou-se %C igual a 75%, valor médio reportado, recomendando-se análises elementares futuras para maior precisão no balanço de carbono.

O teor de carbono na fase aquosa foi determinado por meio da análise de Carbono Orgânico Total (COT), expressando a concentração em mg/L. A massa total de carbono na fase aquosa foi então calculada multiplicando o valor de COT pela massa total da fase aquosa recuperada, considerando que a densidade da solução é próxima a 1 g/mL devido à predominância de água. Essa aproximação é adotada em estudos de LT, pois a fase aquosa é composta quase integralmente por água, de modo que, apesar da presença de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, a variação na densidade é geralmente insignificante e não compromete a estimativa do carbono recuperado nesta fração.

Para a fração gasosa, a composição foi determinada por cromatografia gasosa (CG), que forneceu as frações molares dos principais componentes: CO, CO₂, CH₄ e H₂. Inicialmente, o rendimento da fase gasosa foi estimado com base no balanço de massa do sistema, conforme a abordagem descrita por Mathanker *et al.* (2020) e Singh *et al.* (2015). A partir desse rendimento e da massa de biomassa alimentada ao sistema, calculou-se a massa

total de gás produzida. Em seguida, a massa de carbono presente na fase gasosa foi determinada a partir da composição molar dos componentes contendo carbono (CO, CO₂ e CH₄). As frações molares obtidas por CG foram convertidas em quantidades de substância (mol), considerando o volume total de gás gerado (em CNTP) com a equação dos gases ideais (PV = nRT). A massa de carbono foi então calculada conforme a Equação 9:

$$\text{Massa de C no gás (g)} = n_{\text{CO}} \times 12,01 + n_{\text{CO}_2} \times 12,01 + n_{\text{CH}_4} \times 12,01 \quad (\text{Eq. 9})$$

onde:

- n_{CO} , n_{CO_2} e n_{CH_4} são os mols dos respectivos gases, calculados a partir das suas frações molares e do volume total de gás;
- 12,01 g/mol é a massa molar do carbono;
- A contribuição de CH₄ considera 1 átomo de C por molécula, assim como CO e CO₂.

Com o conteúdo de carbono (%C) conhecido ou estimado, o cálculo da massa de carbono em cada fração foi realizado pela Equação 10:

$$\text{Carbono na fração (g)} = \text{Massa da fração (g)} \times \left(\frac{\% \text{C}}{100} \right) \quad (\text{Eq. 10})$$

Por fim, a recuperação percentual de carbono em cada fração foi determinada com base na razão entre a massa de carbono recuperada e a massa de carbono inicial da biomassa, conforme Equação 11:

$$\text{Percentual de carbono recuperado} = \frac{\text{Massa de carbono recuperado na fração}}{\text{Carbono total na biomassa}} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

Essas equações permitiram quantificar a distribuição de carbono entre as diferentes frações e avaliar a eficiência de conversão de carbono em cada condição experimental.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta Seção, são discutidos os resultados da liquefação térmica das quatro biomassas, incluindo os planejamentos experimentais, os efeitos das variáveis nos rendimentos e a caracterização dos produtos gerados. Por fim, foram feitos os cálculos químicos para aprofundar a compreensão dos fenômenos envolvidos, permitindo uma avaliação abrangente.

4.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO TÉRMICA NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS

Nesta seção, discute-se a influência de parâmetros operacionais sobre os rendimentos obtidos nos produtos da liquefação térmica das biomassas. As variáveis avaliadas foram: temperatura, tempo de reação, concentração de catalisador e tipo de solvente (água ou etanol). A pressão, embora não controlada diretamente, variou conforme as condições experimentais, sendo determinada pelas características do sistema e da temperatura aplicada. Nos experimentos com água como solvente, as pressões finais registradas foram de aproximadamente 200 bar a 300 °C e 220 bar a 350 °C. Já nas condições com etanol, foram ligeiramente superiores, atingindo cerca de 220 bar a 280 °C e 250 bar a 300 °C. Ressalta-se que, nos testes com etanol, a temperatura foi limitada a 300 °C, porque nessas condições o etanol já está supercrítico (O etanol possui temperatura crítica de 240 °C e pressão crítica de 63 bar). Além disso, essa restrição foi adotada por precaução, já que o aumento da temperatura eleva significativamente a pressão interna do sistema, podendo ultrapassar o limite de segurança operacional do reator. A Tabela 9 resume as faixas de temperatura e as respectivas pressões associadas.

Tabela 9: Condições experimentais e pressões finais médias registradas nos experimentos

Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Água	300	200
Água	350	220
Etanol	280	220
Etanol	300	250

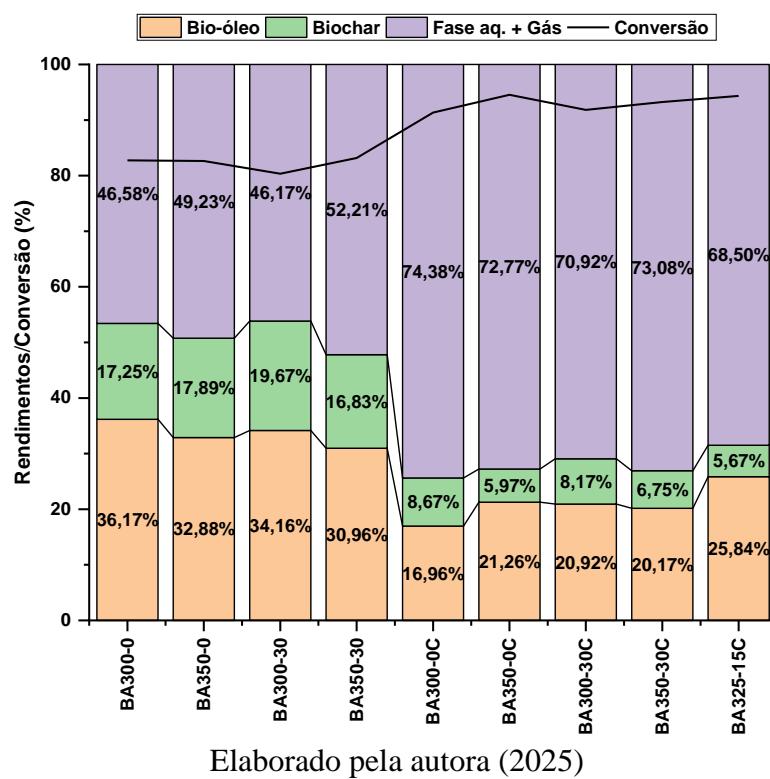
Elaborado pela autora (2025)

4.1.1 Solvente água

Cada biomassa foi submetida a 18 experimentos, para os quais foram combinadas as nove condições do design experimental em duplicata, mantendo um coeficiente de variação (CV) <10% entre as duplicatas.

A Figura 15 ilustra os resultados obtidos em termos dos rendimentos das três frações nos experimentos com bagaço e ao analisar o gráfico, pode-se observar dois padrões distintos nos rendimentos das frações de produtos, que estão relacionados à presença ou ausência de catalisador nos experimentos. Enquanto a produção de bio-óleo foi favorecida nos experimentos sem catalisador, a fração aquosa + gás foi maior nos ensaios realizados com o uso de catalisador.

Figura 15: Rendimentos dos produtos e conversão de bagaço de cana-de-açúcar usando água como solvente.



É possível observar o efeito negativo do uso de catalisador na produção de bio-óleo ao comparar os rendimentos desse produto em experimentos com diferentes concentrações de K_2CO_3 , variando de mínimo (0 mol L^{-1}) para máximo ($0,5\text{ mol L}^{-1}$), sob as mesmas condições. Por exemplo, no experimento BA300-0, que obteve o maior rendimento de 36,2% de bio-óleo, houve uma redução para apenas 16,9% no experimento com as mesmas condições de temperatura e pressão, mas com catalisador (BA300-0C).

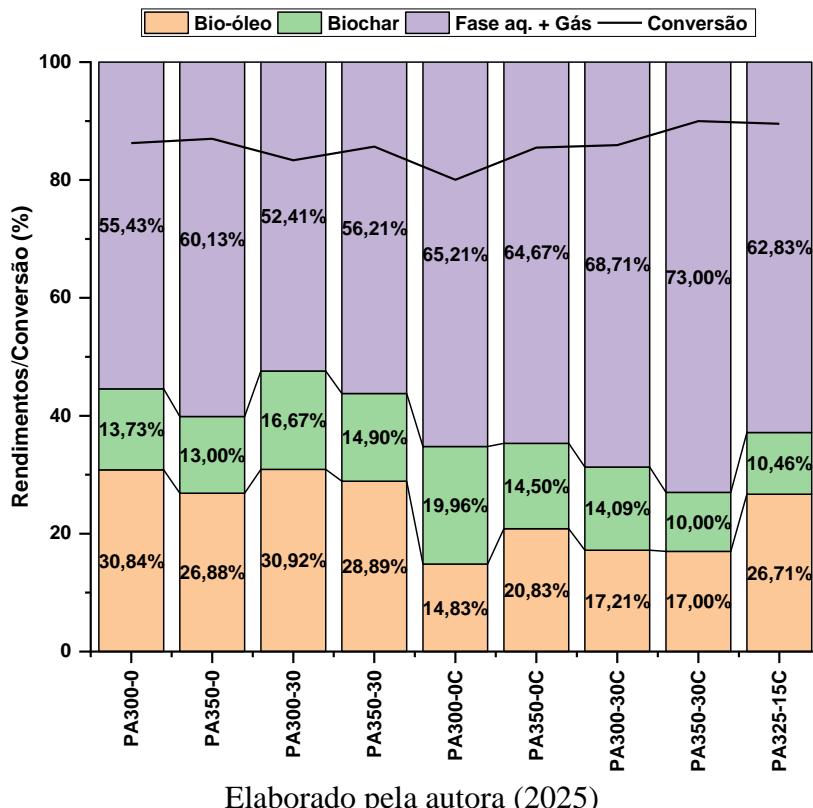
Cao *et al.* (2016) explicam que catalisadores alcalinos atuam na despolimerização da biomassa e inibem a repolimerização quando utilizados em altas concentrações. Nessas condições, ocorre maior formação de compostos de baixo peso molecular solúveis em água, o que justifica o aumento da fase aquosa + gás nos experimentos com catalisador.

A Figura 15 mostra ainda que a fase aquosa + gás foi a principal fração formada em todos os experimentos. Além disso, observa-se maior conversão nos testes com catalisador, mas essa conversão não se traduz necessariamente em bio-óleo, e sim em solúveis em fase aquosa ou gás. Em estudo conduzido por Beims *et al.* (2020), os autores relatam esse comportamento como uma desvantagem da liquefação térmica, destacando que apenas parte dos compostos orgânicos líquidos gerados é direcionada ao bio-óleo.

Utilizando bagaço de cana-de-açúcar sem catalisador, Singh *et al.* (2015) obtiveram, como maior rendimento, 25% de bio-óleo e 49% de fase aquosa. Resultados semelhantes foram reportados por Mathanker *et al.* (2020) na liquefação de caule de milho, com rendimento máximo de 29,25% em bio-óleo e 42% em fase aquosa.

Os rendimentos das frações obtidas com palha de cana-de-açúcar estão apresentados na Figura 16, revelando certa semelhança com os resultados do bagaço.

Figura 16: Rendimentos dos produtos e conversão de palha de cana-de-açúcar usando água como solvente.



Observou-se na Figura 16 leve diminuição na conversão e no rendimento do bio-óleo, além de pequeno aumento na fração de biochar. As frações de fase aq. e gás permaneceram dentro das mesmas faixas. A composição lignocelulósica de ambas as biomassas (apresentada na Tabela 14) pode explicar essas semelhanças, enquanto o grau de impureza na palha de cana-de-açúcar pode justificar as diferenças.

O maior rendimento de bio-óleo para a palha de cana-de-açúcar foi de 30,92 a 300°C por 30 minutos. No entanto, a condição de 300°C e 0 minutos foi considerada mais eficiente, pois resultou em 30,88%, uma diferença de apenas 0,04%. Esse aumento mínimo não justifica, do ponto de vista energético, o prolongamento do tempo de reação. Além disso, estatisticamente, ambas as condições apresentam desempenhos equivalentes dentro da margem de erro experimental.

Estudos prévios confirmam esses resultados, indicando que 300°C é uma temperatura comum na LT de biomassas lignocelulósicas. Mathanker *et al.* (2020) observaram desempenho semelhante (29,25%) na liquefação da palha de milho a 300°C e 0 minutos. No mesmo estudo, o maior rendimento de biochar (30,21%) ocorreu a 350°C e 15 minutos. No presente estudo, a biomassa de palha de cana-de-açúcar apresentou rendimentos de biochar menores, mas alinhados aos resultados de Mathanker *et al.* (2020), sugerindo comportamento similar.

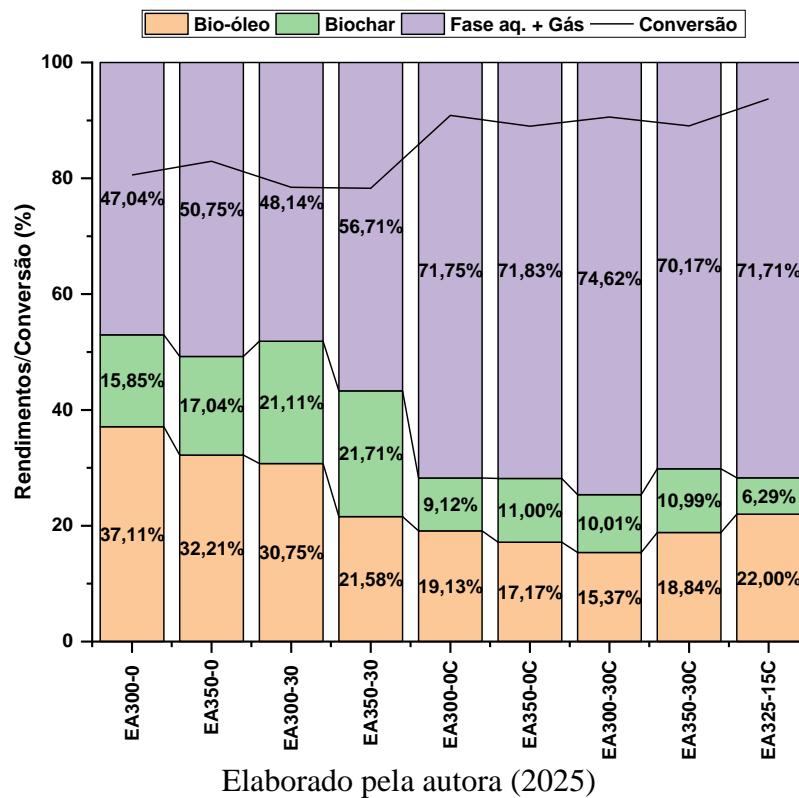
A decomposição dos componentes lignocelulósicos ocorre em sequência: hemicelulose entre 200–300°C, celulose entre 300–400°C e lignina de 250–500°C (Di Blasi, 1993). Assim, a menor produção de bio-óleo na liquefação da palha de cana, comparada ao bagaço, pode ser atribuída às menores quantidades de celulose e lignina, além dos maiores teores de extractivos e cinzas, que atuam como impurezas, conforme será visto na Tabela 14.

A Figura 17 apresenta a distribuição dos produtos da liquefação do eucalipto com água. Os experimentos sem catalisador resultaram em maior rendimento de bio-óleo (37%), enquanto com catalisador o máximo foi de 22%. Além disso, a fase aquosa + gás aumentou significativamente em todas as condições com catalisador. Nos ensaios sem catalisador, temperaturas acima de 300°C ou tempos prolongados reduziram os rendimentos de bio-óleo e biochar, em concordância com Gai *et al.* (2015) e Yan *et al.* (2018), que observaram quedas nesses rendimentos acima de 300°C e 285°C, respectivamente.

Wu *et al.* (2019) obtiveram 30,1% de rendimento em bio-óleo a 300 °C e 30 minutos, usando eucalipto e água como solvente. Como os reatores e métodos de aquecimento eram

comparáveis, a menor eficiência observada pode estar ligada ao tempo prolongado, que favorece reações secundárias indesejadas.

Figura 17: Rendimentos dos produtos e conversão de eucalipto usando água como solvente.

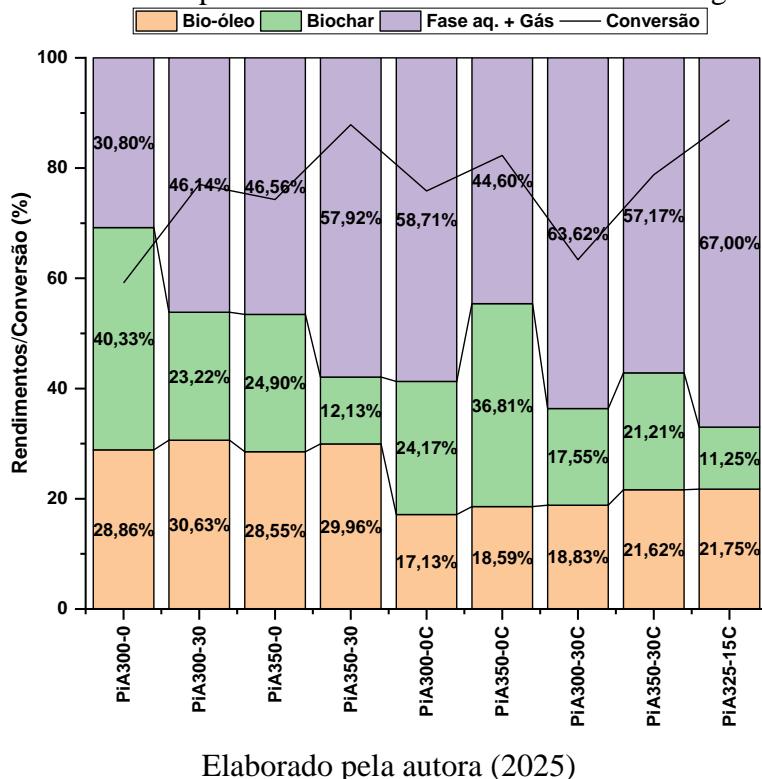


Seehar *et al.* (2021) alcançaram 35,78% na liquefação térmica de eucalipto com catalisador a 350 °C e 15 minutos. Neste estudo, obteve-se rendimento superior (37%) sem catalisador, enquanto sua adição reduziu para 22%. Além da natureza da biomassa, diferenças operacionais podem justificar a discrepância, como a concentração do catalisador, não informada por Seehar *et al.* Além disso, o reator empregado no estudo tinha capacidade de 10 mL, enquanto o do presente estudo tem 250 mL, o que pode ter afetado a taxa de aquecimento e a transferência de calor. No trabalho citado, o catalisador aumentou o rendimento em apenas 2%, sugerindo que sua eficácia depende de outras variáveis.

Para o *Pinus* (Figura 18), o rendimento em bio-óleo foi pouco influenciado por temperatura e tempo, mas significativamente afetado pela concentração de catalisador, isso será confirmado pela análise estatística mais adiante. O rendimento da fase aquosa+gás aumentou com o aumento de temperatura e tempo na ausência de catalisador; no entanto, com a presença de catalisador, a temperatura reduziu sua formação, enquanto o tempo aumentou. Quanto ao rendimento em biochar, este diminuiu com o aumento de tempo e temperatura na

ausência de catalisador, mas, na presença de catalisador, a temperatura elevou seu rendimento, enquanto o tempo o reduziu.

Figura 18: Rendimentos dos produtos e conversão de *Pinus* usando água como solvente.



O maior rendimento de bio-óleo (~30%) foi obtido tanto a 300°C por 30 minutos quanto a 350°C por 30 minutos (30,29 e 29,96%, respectivamente). Contudo, levando em conta a variação de ~1 ponto percentual sem catalisador e o custo energético, a condição ótima considerada foi 300°C e 0 minutos, com rendimento médio de 28,63%. Mathanker *et al.* (2020) observaram desempenho semelhante (29,25%) na liquefação da palha de milho a 300°C e 0 minutos. No mesmo estudo, o maior rendimento de biochar (30,21%) ocorreu a 350°C e 15 minutos. No presente estudo, a biomassa de *Pinus* apresentou rendimentos de biochar mais elevados que as demais, mas alinhados aos resultados de Mathanker *et al.* (2020).

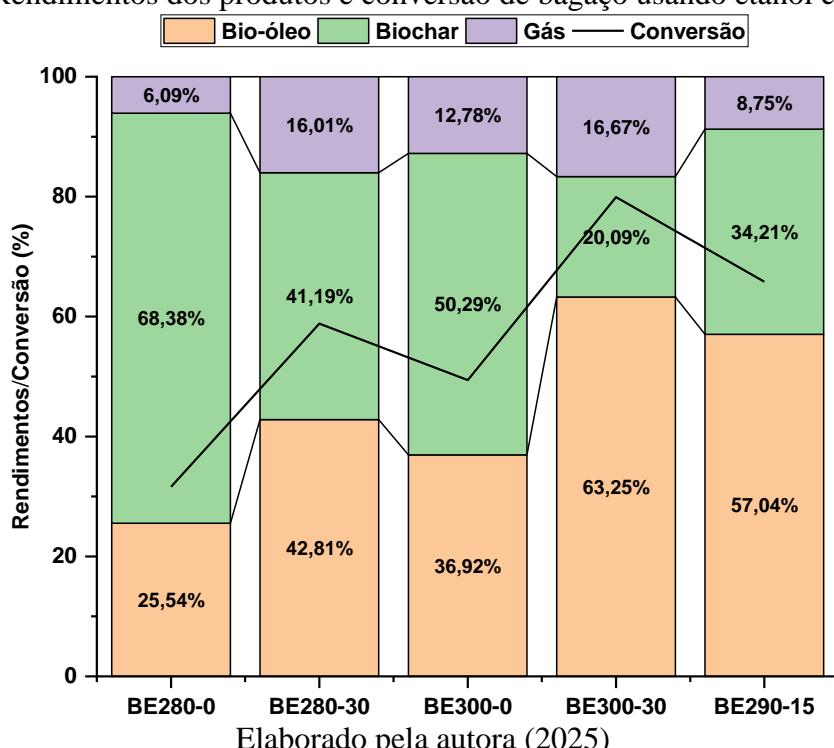
Em comparação, Gundupalli e Bhattacharyya (2021) obtiveram 29,54% para fibra de coco a 300°C e 30 min, enquanto para a polpa registraram 28,12% a 302°C e 35,2 min, sem ganhos expressivos. Kaur *et al.* (2020) obtiveram rendimentos de 21,30% na LT catalítica de resíduo de mamona sob 300°C e 60 min com 0,5M de K₂CO₃, reforçando a necessidade de otimizar parâmetros para eficiência energética.

Diferente do encontrado neste trabalho, Zhu *et al.* (2022) observaram menor rendimento de bio-óleo (18,91%) sem catalisador a 300°C e 15 minutos, e um rendimento superior de 36,73% nos experimentos catalíticos com K₂CO₃. Embora a biomassa utilizada por Zhu *et al.* foi palha de cevada e a deste estudo *Pinus*, ambas são lignocelulósicas com diferenças compostionais. No entanto, variações expressivas nos rendimentos não podem ser atribuídas apenas a essas diferenças, pois outros fatores, como volume do reator e taxa de aquecimento, também influenciam os resultados. A variação no volume dos reatores (250mL neste estudo e 10mL no de Zhu) e as diferentes taxas de aquecimento podem ter contribuído para a discrepância nos rendimentos, afetando o comportamento térmico e a dinâmica do processo.

4.1.2 Solvente etanol

Ao analisar o gráfico da Figura 19, observa-se que o rendimento máximo de bio-óleo obtido a partir do bagaço foi de 63,25% a 300 °C com 30 minutos de retenção, enquanto o menor rendimento foi de 25,55% no experimento realizado a 280 °C e 0 minutos. Esses resultados indicam uma tendência de aumento no rendimento de bio-óleo com o incremento da temperatura e do tempo de retenção. A conversão do bagaço seguiu comportamento semelhante, aumentando de 31,45% no experimento BE280-0 para 79,95% no BE300-30.

Figura 19: Rendimentos dos produtos e conversão de bagaço usando etanol como solvente

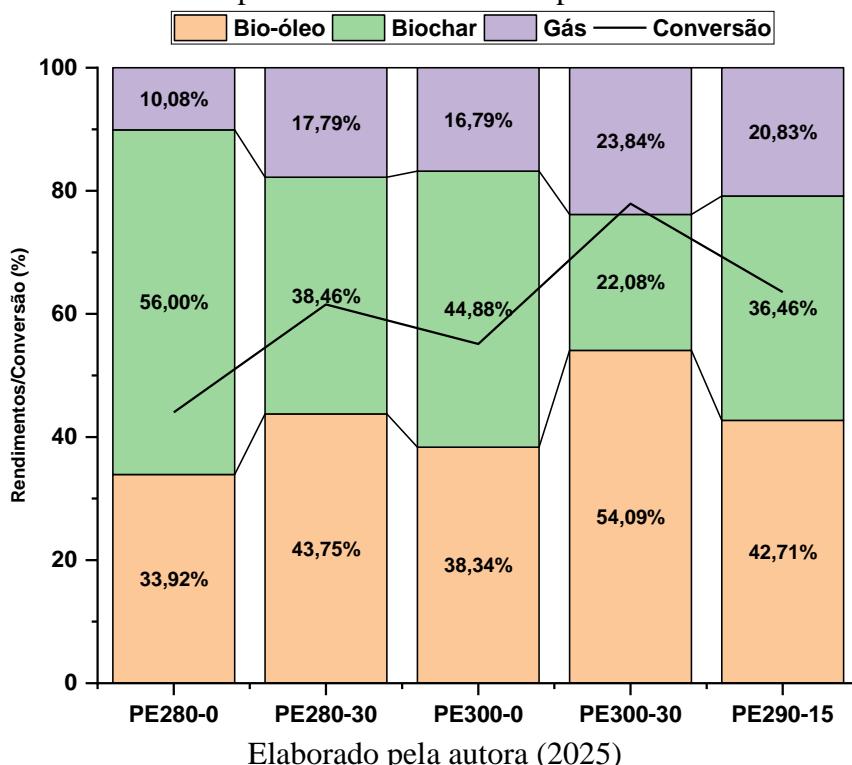


Os resultados deste estudo demonstraram desempenho superior em relação a pesquisas anteriores utilizando o mesmo solvente. Chumpoo e Prasassarakich (2010) realizaram a liquefação de bagaço de cana-de-açúcar a 330 °C por 40 minutos e obtiveram um rendimento de bio-óleo de 39,55%. Além disso, o rendimento máximo alcançado neste estudo superou o obtido por Patil *et al.* (2017), que utilizaram o mesmo solvente e realizaram a liquefação de palha de trigo a 300 °C por 120 minutos, alcançando rendimento de bio-óleo de 43,20%.

O rendimento expressivo encontrado na liquefação com etanol como solvente pode ser atribuído à sua maior capacidade de solubilizar e degradar a lignina, liberando monômeros e derivados que participam da formação do bio-óleo. Em contraste, na liquefação térmica, a degradação da lignina tende a ser menos eficiente, resultando em uma maior fração lignínica permanecendo no biochar (Demirkaya; Dal; Yüksel, 2019).

Os resultados dos rendimentos das três frações de produtos nos experimentos com palha de cana-de-açúcar e etanol como solvente são apresentados na Figura 20, exibindo uma certa similaridade com os resultados já mencionados para o bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 20: Rendimentos dos produtos e conversão da palha usando etanol como solvente.



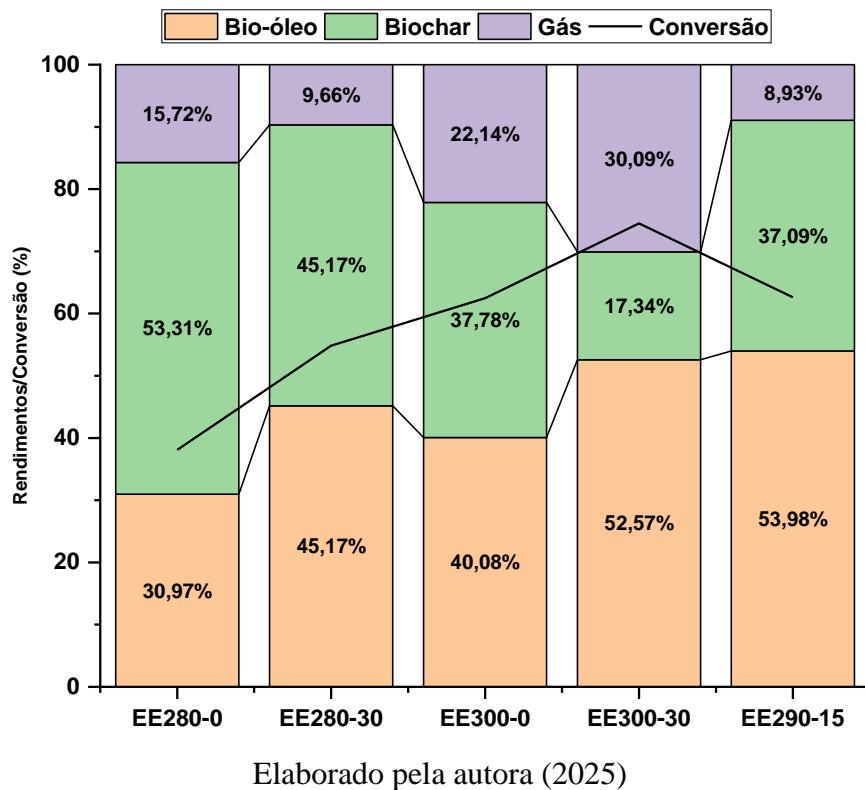
O rendimento máximo de bio-óleo foi de 54,09%, e a maior conversão de biomassa foi de 77,92%, ambos no experimento PE300-30. Em comparação ao bagaço, foi observada uma

redução de pouco mais de 9% no rendimento de bio-óleo e uma diminuição menos significativa de apenas 2,09% na conversão da melhor condição encontrada.

Conforme Beims *et al.* (2020), a produção de bio-óleo é significativamente mais eficiente em reações usando solventes orgânicos do que usando água. Isso se deve ao fato de que, nos experimentos com etanol, os produtos orgânicos se concentram em uma única fase, podendo ser recuperados após evaporação do solvente. Já nos experimentos com água, parte dos compostos orgânicos se dissolve na fase aquosa, resultando em perda de rendimento em bio-óleo, mesmo com conversões mais altas. Essa diferença evidencia a vantagem das reações solvotérmicas para a produção de bio-óleo.

A distribuição dos produtos da LT do eucalipto e etanol como solvente é apresentada na Figura 21, permitindo uma análise mais aprofundada das condições experimentais.

Figura 21: Rendimentos dos produtos e conversão do eucalipto usando etanol como solvente.



O rendimento máximo de bio-óleo foi de 54,41%, alcançado nas condições do ponto central: 290 °C e 15 minutos de reação. O aumento da temperatura resultou em maior rendimento: com 0 minutos de retenção, houve incremento de 9,04 pontos percentuais ao se elevar de 280 °C para 300 °C; com 30 minutos, o aumento foi de 6,37 pontos. O maior

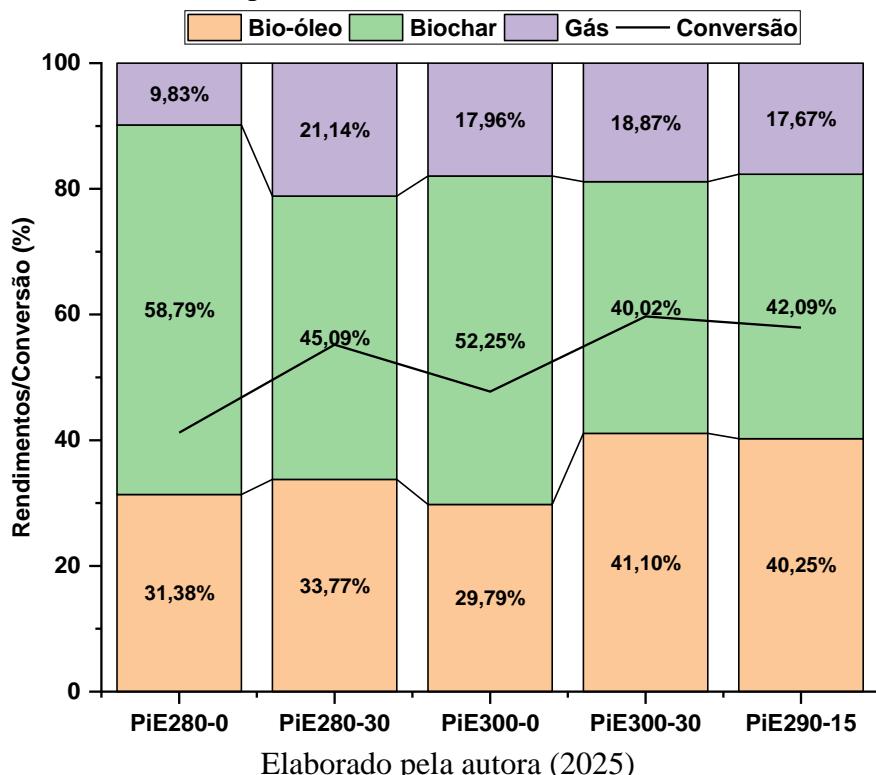
rendimento no ponto central sugere um comportamento curvo da resposta estatística que será visto adiante, atingindo um máximo no intervalo estudado.

Comparado a estudos prévios, os rendimentos aqui obtidos superam os reportados por Demirkaya (2019) na liquefação de casca de avelã, que também é lignocelulósica. A 300 °C e 30 minutos, ele obteve 30,62%, inferior ao rendimento do eucalipto nas mesmas condições. Mesmo seu melhor resultado, 44,23%, foi menor que o deste estudo, apesar de ter ocorrido a 300 °C por 90 minutos, usando etanol e acetona (50/50) como solvente. Isso indica que o tempo de reação e a composição do solvente influenciam fortemente o processo de liquefação.

Os resultados deste estudo mostram que o eucalipto tem bom desempenho na liquefação solvotérmica, com rendimentos superiores aos de outras biomassas em condições semelhantes. Além disso, o comportamento curvo da resposta indica que a relação entre os fatores não é linear, o que deve ser considerado em futuras otimizações. A escolha dos parâmetros operacionais e do solvente pode influenciar significativamente a produção de bio-óleo, tornando essencial a realização de mais estudos para entender melhor esses efeitos.

A distribuição dos produtos da LT do *Pinus* é apresentada na Figura 22, revelando que o rendimento de bio-óleo aumentou proporcionalmente com o tempo de reação, atingindo 42% a 300 °C e 30 minutos.

Figura 22: Rendimentos dos produtos e conversão do *Pinus* usando etanol como solvente.



Esse comportamento é coerente com o descrito por Brand e Kim (2015), que reportaram 40% de rendimento sob as mesmas condições, embora com xylose como biomassa. O aumento do rendimento com maior tempo de reação ressalta a importância dessa variável no processo, refletindo tendência semelhante para biomassas lignocelulósicas com diferentes composições.

Além disso, os resultados deste estudo superam os obtidos por Cheng *et al.* (2010), que ao liquefazer uma espécie de *Pinus* oriental, alcançaram apenas 26% de rendimento em bio-óleo sob 300°C e 15 minutos de reação. A diferença nos rendimentos pode ser atribuída ao tipo de *Pinus* utilizado, além das condições experimentais, como a temperatura e o tempo de reação, que se mostraram mais favoráveis neste estudo para a conversão da biomassa em bio-óleo.

A produção de gases também aumentou com o tempo de retenção, corroborando os resultados de Brand e Kim (2015), que atribuíram esse efeito à decomposição térmica da lignina. A literatura indica que a degradação da lignina ocorre predominantemente entre 250 °C e 500 °C, embora os autores tenham avaliado a faixa entre 260 °C e 350 °C. Como a lignina é o último componente da biomassa lignocelulósica a se decompôr — após a celulose e a hemicelulose — e sua conversão ocorre em ampla faixa de temperatura, o tempo de reação torna-se um parâmetro determinante na formação de produtos gasosos.

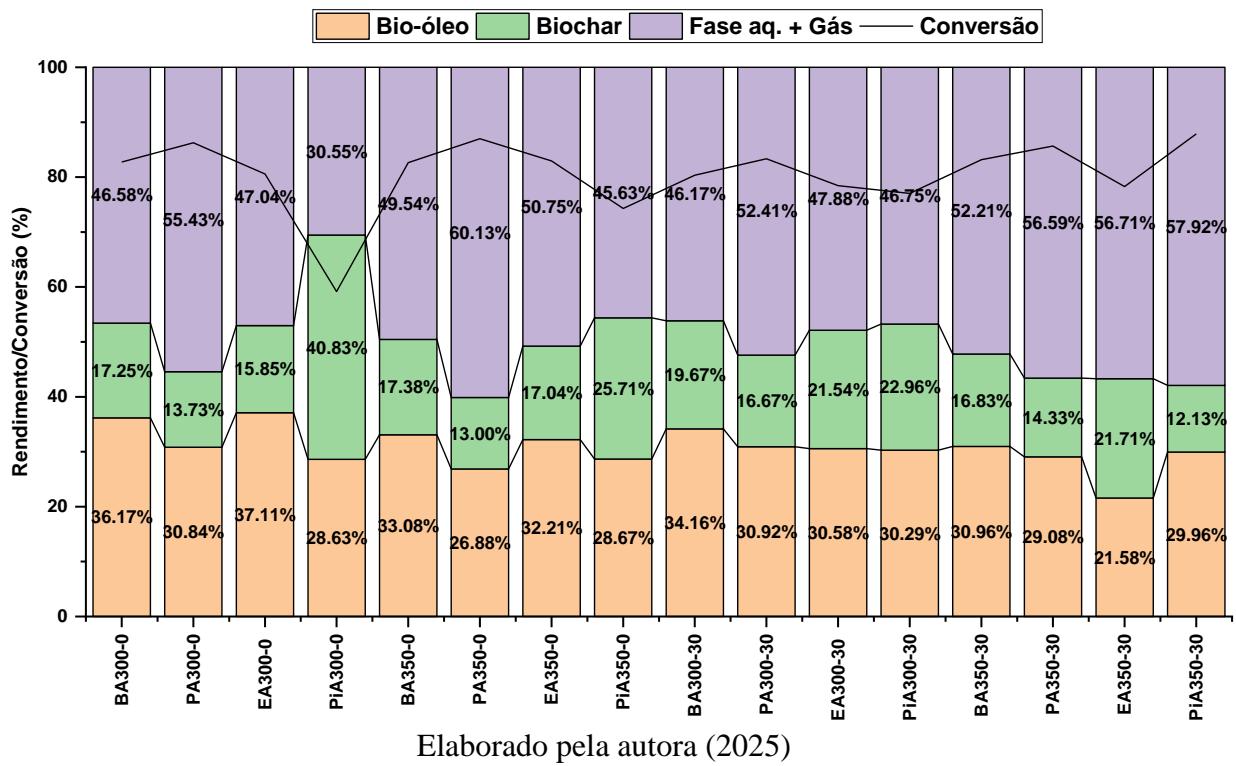
4.1.3 Comparativos e sumarização dos resultados obtidos

A eficiência da liquefação térmica é fortemente influenciada pela composição da biomassa e pela escolha do solvente. Nesta Seção, são discutidos separadamente os impactos da biomassa e do solvente nos parâmetros avaliados, destacando seus impactos nos rendimentos e na distribuição dos produtos.

4.1.3.1 Efeito da biomassa

A Figura 23 compara os rendimentos dos produtos e a conversão para todas as biomassas sob as diferentes condições testadas com água (sem catalisador) como solvente. Essa análise evidencia as variações de desempenho entre as biomassas e os efeitos das condições operacionais na distribuição dos produtos.

Figura 23: Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão de todas as biomassas sob todas as condições com água como solvente.



O bagaço de cana-de-açúcar apresentou o maior rendimento de bio-óleo em três das quatro condições testadas usando apenas água como solvente (sem catalisador). A exceção foi a 300 °C e 0 minutos, quando o eucalipto obteve rendimento ligeiramente superior, alcançando 37,1%, 0,9 pontos percentuais a mais que o bagaço.

Quanto ao biochar, o *Pinus* apresentou os maiores rendimentos em três das quatro condições. Contudo, a 350 °C e 30 minutos, essa tendência se inverteu: o rendimento foi 9,6 pontos percentuais inferior ao do eucalipto. Essa inversão está ligada às diferenças estruturais das ligninas. Segundo Poletto *et al.* (2017), o *Pinus*, espécie softwood (madeira de conífera, com lignina mais condensada e alto teor de unidades guaiacílicas), possui lignina predominantemente guaiacílica, mais condensada e termoestável, favorecendo a retenção de material carbonáceo em condições moderadas. Já o eucalipto, uma hardwood (madeira de angiosperma, mais densa e rica em unidades siringílicas), apresenta maior proporção de unidades siringílicas, mais reativas e menos estáveis termicamente.

A influência da biomassa na produção das fases aquosa e gasosa foi evidente. O *Pinus* destacou-se ao apresentar os maiores rendimentos dessas frações em três das quatro condições avaliadas, e na condição de maior produção (57,9%) teve o menor rendimento de biochar

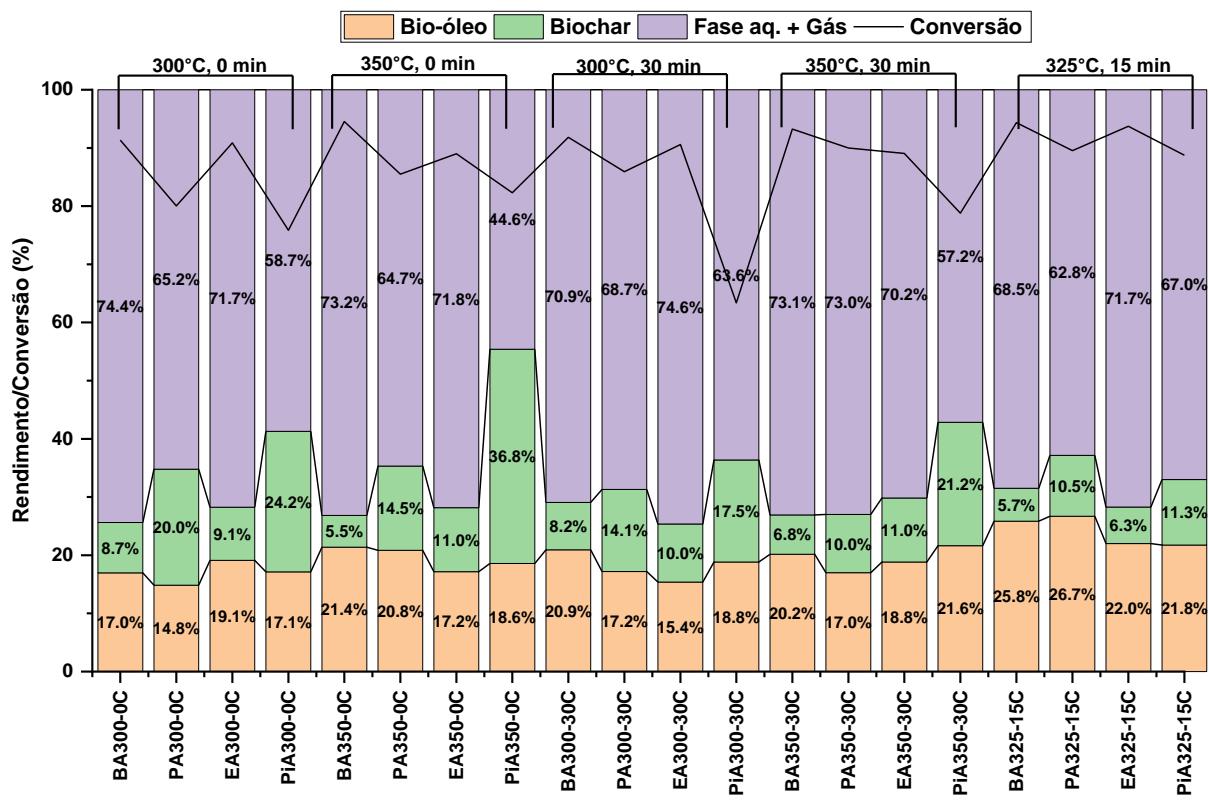
(12,1%). Esse padrão indica maior degradação térmica da biomassa, com menor retenção de carbono na fase sólida e maior formação de compostos voláteis e solúveis. Isso pode estar associado à estrutura da lignina do *Pinus*, rica em unidades guaiacílicas, que, apesar da estabilidade térmica, tende a formar resíduos sólidos menos reativos e compostos aromáticos condensados sob certas condições (Pe III; Mun; Mun, 2022; Poletto, 2017).

Nas demais condições, a palha apresentou os maiores rendimentos combinados das fases aquosa e gasosa, explicado pelo seu menor teor de lignina e maior conteúdo de hemicelulose — componente estrutural menos estável termicamente e mais suscetível à hidrólise e degradação na liquefação térmica. Isso resulta em maior conversão para compostos oxigenados solúveis e gases, condizente com (Garcia-Pérez *et al.*, 2001; Poletto, 2017).

Esses resultados confirmam que a composição química das biomassas lignocelulósicas é determinante para a distribuição dos produtos da liquefação térmica, influenciando a eficiência de conversão e a seletividade das fases obtidas.

Nos experimentos com catalisador (Figura 24), a influência da biomassa sobre o rendimento de bio-óleo apresentou variações menos expressivas.

Figura 24: Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão de todas as biomassas sob todas as condições com água (com catalisador) como solvente.



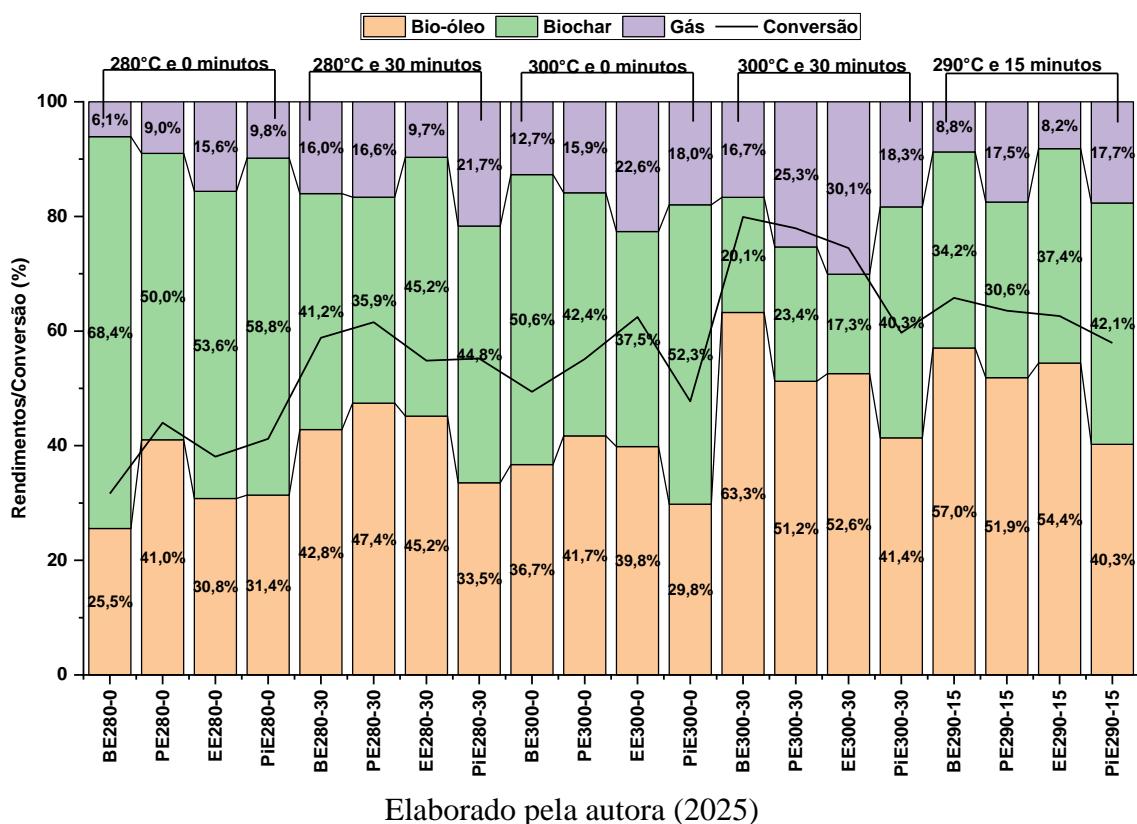
Elaborado pela autora (2025)

O uso de bagaço de cana-de-açúcar como biomassa apresentou os maiores rendimentos em bio-óleo em duas das cinco condições avaliadas, enquanto nas demais, *Pinus*, eucalipto e palha se destacaram em pelo menos uma condição cada. Os rendimentos de bio-óleo variaram entre 14,8 e 26,7%, mas dentro de cada condição a variação foi menos expressiva, indicando menor influência do tipo de biomassa em comparação com os outros parâmetros avaliados.

Dentre os experimentos fazendo uso de catalisador, os que utilizaram o *Pinus* como biomassa tiveram os maiores rendimentos de biochar em todas as condições, evidenciando maior resistência à conversão térmica, além de liderar na produção de gás em três das cinco condições. Nas outras duas, palha e eucalipto foram os mais produtivos. Já na fase aquosa, os maiores rendimentos foram observados para bagaço e eucalipto em duas condições cada, e para a palha na condição restante.

A Figura 25 summariza o comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão de todas as biomassas sob todas as condições de etanol como solvente.

Figura 25: Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão de todas as biomassas sob todas as condições com etanol como solvente.



Elaborado pela autora (2025)

Nos experimentos com etanol, o uso de palha como biomassa resultou nos maiores rendimentos de bio-óleo em três das cinco condições testadas, enquanto o bagaço se destacou nas duas restantes. *Pinus* e eucalipto não tiveram destaque nessa variável.

Nos experimentos com etanol como solvente, o *Pinus* apresentou os maiores rendimentos de biochar em três das cinco condições avaliadas, evidenciando sua maior resistência à conversão térmica. Esse comportamento está associado à natureza mais condensada e aromática de sua lignina, que favorece a formação de estruturas carbonáceas estáveis durante o processo de liquefação. Conforme destacado por Muretta *et al.* (2024), ligninas com elevada densidade estrutural tendem a gerar biochars com maior teor de carbono fixo e maior estabilidade térmica, o que contribui para a retenção da massa sólida durante o aquecimento.

O eucalipto e o bagaço de cana também se destacaram, apresentando os maiores rendimentos de biochar em uma condição cada. Em contrapartida, a palha demonstrou os menores valores em todas as condições testadas. Essa diferença pode ser atribuída à estrutura menos condensada da lignina presente na palha, caracterizada por menor densidade de ligações cruzadas e maior quantidade de unidades monoméricas suscetíveis à quebra térmica, o que favorece sua degradação e reduz a formação de resíduo sólido.

Quanto à fração gasosa, os maiores rendimentos foram observados para o eucalipto, que se destacou em três condições, seguido pelo *Pinus*, com liderança em duas. Segundo (Lu; Gu, 2022), ligninas com maior teor de grupos fenólicos e cadeias aromáticas complexas favorecem reações de desmetoxilação, decarboxilação e quebra de ligações éter durante o aquecimento, promovendo a liberação de gases leves, como CO, CO₂ e CH₄. Assim, o maior rendimento gasoso dessas duas biomassas pode ser atribuído à maior reatividade da sua fração lignínica em processos térmicos.

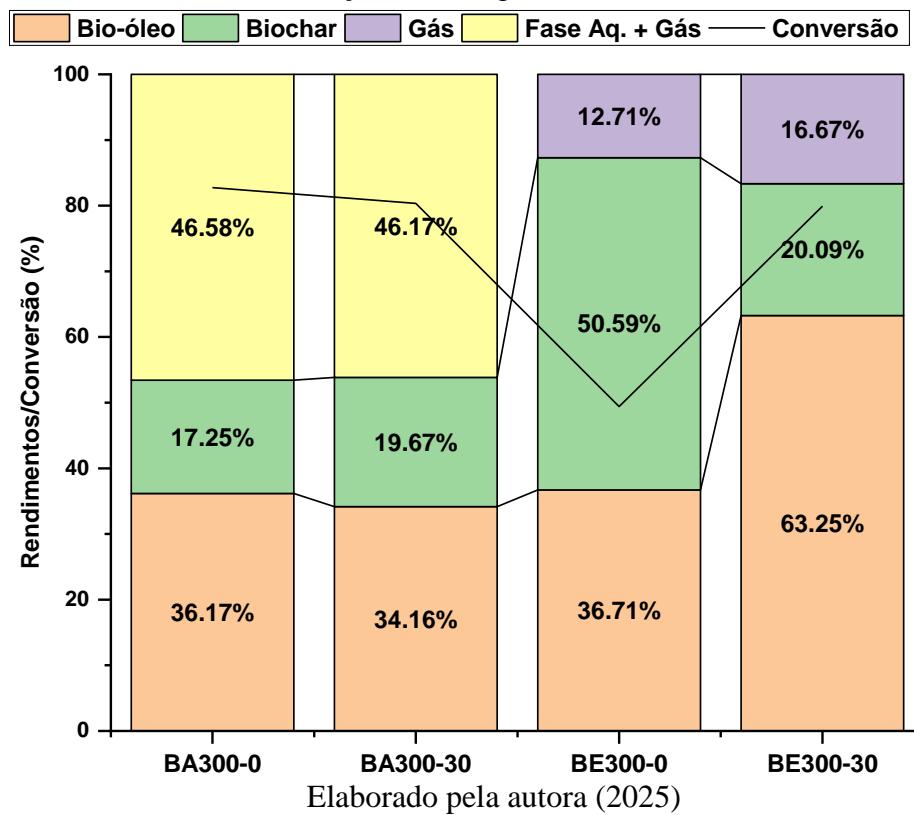
Já o bagaço e a palha apresentaram baixos rendimentos de gás em todas as condições, comportamento compatível com ligninas menos reativas e maior tendência à conversão para produtos líquidos, o que reforça o papel da estrutura química da biomassa na distribuição das frações da liquefação.

4.1.3.2 Efeito da escolha do solvente

Para avaliar a influência da escolha do solvente na LT, compararam-se os resultados dos experimentos com água e etanol a 300 °C, e tempos de reação de 0 e 30 minutos (que são

as condições que coincidem nos dois planejamentos). A Figura 26 apresenta os rendimentos e a conversão do bagaço de cana, destacando as diferenças entre os solventes.

Figura 26: Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão do bagaço de cana-de-açúcar com água e etanol.



Para o bagaço, a utilização de etanol como solvente mostrou-se vantajosa, especialmente na condição de 300 °C e 30 minutos, quando a conversão da biomassa aumentou expressivamente (em relação ao tempo 0) de 49,42 para 79,92%, a maior entre todas as condições testadas. Esse aumento refletiu-se no rendimento das fases líquida e gasosa, com o bio-óleo passando de 34,16 para 63,25%, e a fase gasosa quase dobrando de 8,50 para 16,67%. O rendimento de biochar manteve-se relativamente constante, variando de 19,67 (água) para 20,09% (etanol).

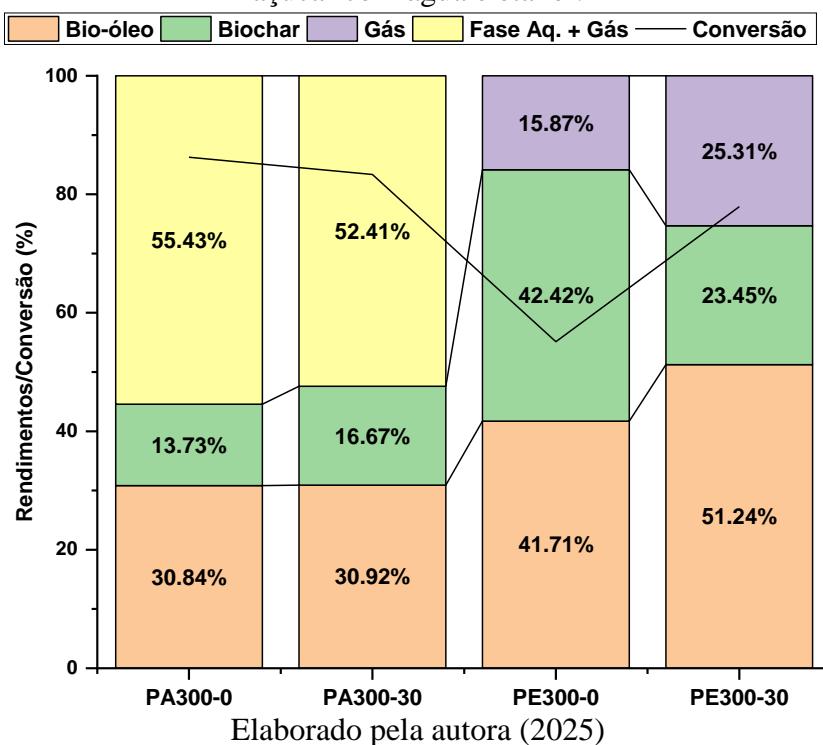
Apesar da conversão ser menor com água, o rendimento em bio-óleo foi inferior, provavelmente devido à presença da fase aquosa, que solubiliza compostos oxigenados da biomassa, aumentando a fração aquosa e gasosa. Em contraste, o etanol, por não formar fase aquosa separada, mantém maior parte dos produtos na fase orgânica do bio-óleo, elevando seu rendimento. Além disso, sua menor reatividade em hidrólise reduz a decomposição excessiva da biomassa, favorecendo compostos líquidos de maior massa molar, justificando o maior

rendimento de bio-óleo. Yan *et al.* (2023) ressaltam que, comparado à água, o etanol preserva intermediários orgânicos mais complexos na fase líquida, aumentando rendimento e qualidade do bio-óleo.

Outro efeito notável na condição de 300 °C e 0 minutos foi o rendimento de biochar com etanol (50,59%), muito superior ao com água (17,25%), aumento de 33,34 pontos percentuais. Isso pode estar relacionado à ausência de fase aquosa bem definida com etanol, que modifica a distribuição dos produtos. Diferente da água, que solubiliza intermediários oxigenados, o etanol tende a retê-los na fração sólida ou no bio-óleo, e sua menor polaridade limita reações de hidrólise, contribuindo para maior rendimento de biochar em certas condições.

A Figura 27 mostra que o uso de etanol também aumentou o rendimento de bio-óleo na liquefação da palha de cana. A 300 °C, os rendimentos aumentaram em 7,5 e 23,17 pontos percentuais, para 0 e 30 minutos, respectivamente. Esse efeito acompanhou o aumento da conversão da biomassa, que atingiu 55,13% no tempo 0 e 71,92% no tempo 30 — o maior valor observado nesse conjunto de experimentos.

Figura 27: Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão da palha de cana-de-açúcar com água e etanol.



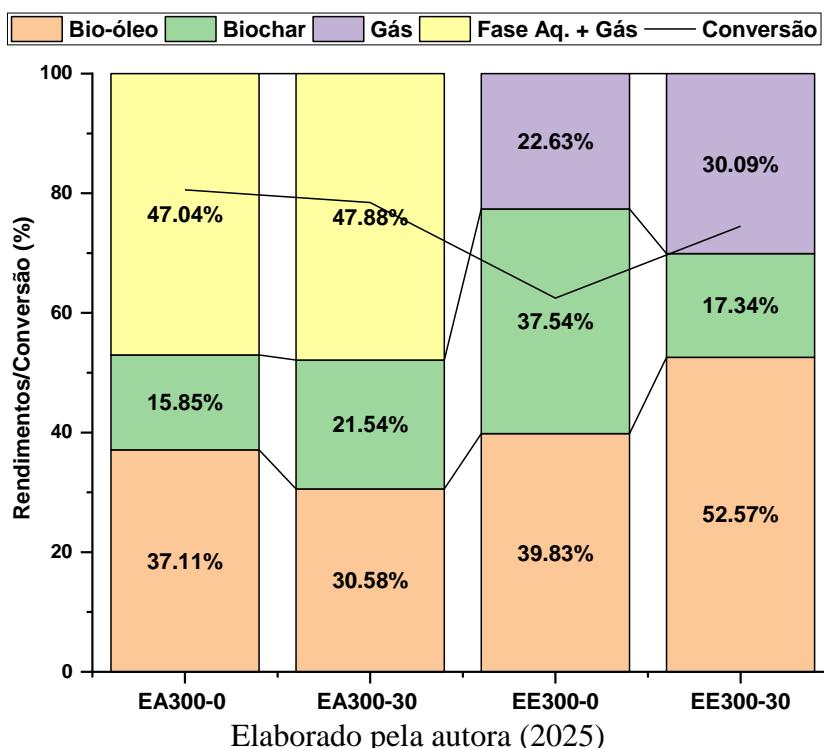
Além disso, o rendimento em biochar foi consideravelmente superior nas experiências com etanol, sobretudo na condição inicial (tempo 0), em que passou de 13,73% (com água)

para 44,88%, um aumento expressivo. O efeito do solvente também se refletiu na fase gasosa, com a substituição da água pelo etanol elevando a produção de gás de 9,53 para 16,79% no tempo 0, e quase triplicando no tempo 30, ao passar de 8,28 para 23,84%. O aumento significativo da fração sólida na ausência de um meio aquoso sugere que a solubilização e posterior conversão de determinados compostos podem estar sendo limitadas, destacando o tempo de reação como um fator determinante na conversão da biomassa.

Como já discutido quando a biomassa utilizada foi o bagaço, ainda que a conversão da biomassa tenha sido menor com etanol do que com água, o rendimento em bio-óleo foi superior. Esse comportamento pode estar associado à menor extração de compostos intermediários para a fase aquosa, favorecendo sua incorporação na fração orgânica do bio-óleo. Além disso, o etanol pode reduzir a ocorrência de reações secundárias que levam à formação excessiva de carbono sólido, contribuindo para uma maior estabilização dos produtos líquidos. Para evitar repetições, essa explicação não será retomada nos demais casos, mas ressalta-se que o mesmo padrão foi observado para todas as biomassas avaliadas.

Em relação à liquefação do eucalipto, a Figura 28 mostra que o uso de etanol como solvente impactou positivamente no rendimento em bio-óleo.

Figura 28: Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão do eucalipto com água e etanol.



Embora a conversão do eucalipto tenha sido menor em comparação ao uso de água, os experimentos com etanol resultaram em maiores rendimentos de bio-óleo, com aumentos de 2,72 e 21,99 pontos percentuais nos tempos de 0 e 30 minutos, respectivamente. Nessas condições, o rendimento em bio-óleo atingiu 39,83 e 52,57%. Segundo Lu e Gu (2022), esse comportamento pode ser explicado pela maior capacidade do etanol em promover a solubilização e estabilização de compostos fenólicos derivados da lignina durante a pirólise, devido à sua menor polaridade em comparação com a água, favorecendo a formação de bio-óleo em maior quantidade. Além disso, os autores afirmam que a interação do etanol com grupos funcionais da lignina pode influenciar a ruptura das ligações C–O e C–C, aumentando a liberação de monômeros fenólicos e intermediários voláteis.

O efeito do solvente também foi evidente na fração sólida. Com etanol, no tempo 0, onde a conversão foi menor, o rendimento em biochar alcançou 37,54%, enquanto com água esse valor foi de apenas 15,85%. Já no tempo 30, observou-se o comportamento oposto, com maior fração sólida para a condição com água (21,54%) em relação ao etanol (17,34%). Esse fenômeno pode estar relacionado à menor polaridade do etanol, que inicialmente favorece a retenção de produtos intermediários na fase sólida, enquanto a maior polaridade da água promove maior degradação térmica inicial, reduzindo a formação de biochar (Muretta *et al.*, 2024). Além disso, diferenças na composição e no comportamento térmico da lignina entre as biomassas podem afetar a estabilidade do biochar, como discutido por (Poletto, 2017).

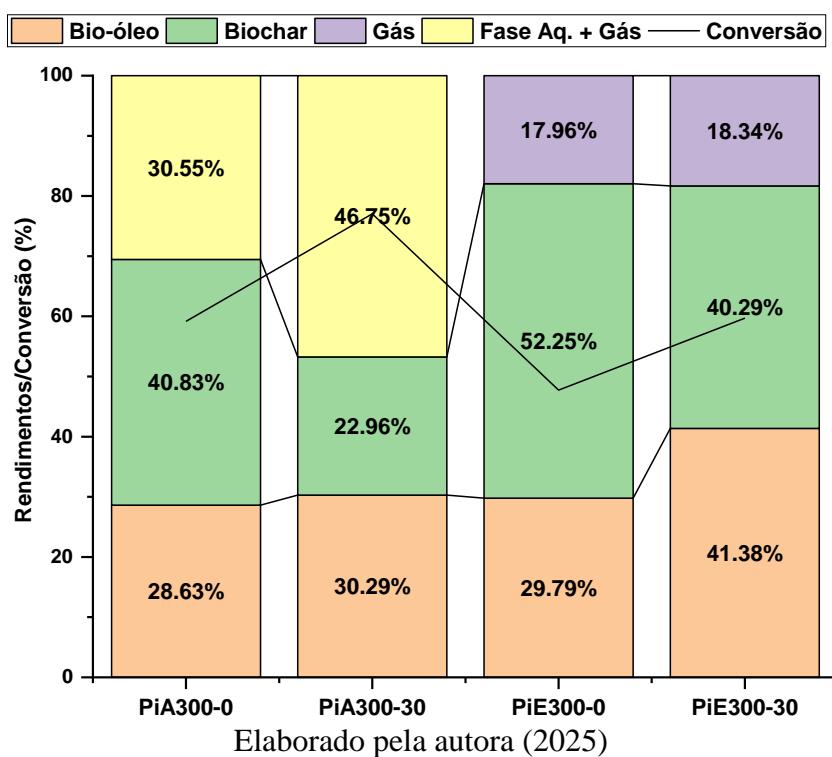
Na fase gasosa, a substituição da água pelo etanol resultou em um aumento expressivo na produção de gases a partir do eucalipto, passando de 8,25 (fração de gás isolada não disponível para água, mas inferida da diferença entre fase aquosa + gás) para 22,63% no tempo 0, e de 7,56 para 30,09% no tempo 30 quando se considera o gás isolado com etanol. Nos experimentos com água, a fração amarela representa a soma da fase aquosa e da fase gasosa, totalizando 47,04% no tempo 0 e 47,88% no tempo 30. Portanto, não é possível comparar diretamente os valores absolutos da produção de gás entre os dois solventes, já que a fase aquosa está incluída na fração amarela dos experimentos com água.

Ainda assim, os dados indicam que o etanol favorece a fragmentação térmica dos compostos oxigenados presentes na biomassa, aumentando a liberação de gases voláteis como CO, CO₂ e hidrocarbonetos leves. Essa tendência é corroborada pela análise termogravimétrica da co-pirólise de bagaço de cana com resíduos petrolíferos, que evidencia que o etanol pode acelerar a decomposição e volatilização da biomassa (García-Pérez *et al.*, 2001). Além disso, a caracterização térmica da lignina kraft obtida de madeiras mistas indica

que solventes orgânicos influenciam a distribuição dos produtos voláteis gerados durante a pirólise (Pe III *et al.*, 2023).

Embora que em menor proporção em comparação com as demais biomassas testadas, a Figura 29 mostra que o uso de etanol como solvente também favoreceu o rendimento em bio-óleo quando a biomassa utilizada foi o *Pinus*.

Figura 29: Comparativo dos rendimentos dos produtos e conversão de *Pinus* com os dois solventes.



Os aumentos foram mais discretos quando se compararam os rendimentos obtidos nos experimentos realizados a 300°C. No tempo 0 minutos, o bio-óleo passou de 28,63 (com água) para 29,79% (com etanol), um acréscimo modesto de 1,16 ponto percentual. No experimento realizado nas mesmas condições de temperatura, mas com tempo de reação de 30 minutos, a diferença foi mais expressiva, com um aumento de 11,09 pontos percentuais, elevando o rendimento de 30,29 (com água) para 41,38% (com etanol).

Os rendimentos de biochar também foram impactados pelo solvente, sendo superiores nos experimentos com etanol. O aumento em relação à água foi de 11,42 pontos percentuais no tempo 0 e 17,33 pontos percentuais no tempo 30, resultando em rendimentos finais de 52,25% e 40,29%, respectivamente. Esse comportamento reforça a tendência observada para outras biomassas, onde a conversão inicial mais baixa leva a uma maior retenção de material

na fração sólida. Além disso, como esperado, o tempo de reação influenciou diretamente a distribuição dos produtos: o biochar foi mais abundante no tempo 0 para ambos os solventes, enquanto a elevação do tempo de reação favoreceu a conversão para bio-óleo.

Estes resultados experimentais encontram respaldo na literatura, Alizad Oghyanous e Eskicioglu, (2025) indicam que rendimentos típicos de bio-óleo para liquefação térmica (LT) de softwoods, como *Pinus*, usando água como solvente, ficam na faixa de 30 a 34% em massa após 30 minutos a aproximadamente 350 °C sob pressão autógena, valor muito próximo aos 30,29% observados nos experimentos com água. Por outro lado, o incremento substancial no rendimento de bio-óleo e biochar com etanol evidencia o papel do solvente orgânico em promover maior degradação e estabilização dos compostos lignocelulósicos, aspecto pouco documentado para LT com solventes isolados, sinalizando uma vantagem significativa na utilização do etanol no processo.

A fração gasosa, nos experimentos com etanol, foi isoladamente quantificada e correspondeu a 17,96% no tempo 0 e 18,34% no tempo 30. Já nos experimentos com água, a fração amarela representa a soma da fase aquosa com a fase gasosa, totalizando 30,55% no tempo 0 e 46,75% no tempo 30. Assim, não é possível uma comparação direta dos valores absolutos de gás entre os dois solventes. Ainda assim, a presença do etanol favoreceu a conversão da biomassa para produtos voláteis, especialmente no tempo de 30 minutos, como evidenciado pelo aumento de 13,75 pontos percentuais na conversão (de 46,75% para 60,5%).

4.2 PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Os experimentos foram conduzidos segundo planejamentos fatoriais completos do tipo 2³ (usando água como solvente) e 2² (usando etanol como solvente), com o objetivo de avaliar de forma sistemática os efeitos das principais variáveis operacionais. Na próxima subseção, apresentam-se os resultados obtidos utilizando água como solvente no processo de liquefação térmica.

4.2.1 Resultados dos planejamentos fatoriais 2³ (água como solvente)

Os resultados experimentais da LT com água como solvente, detalhados na Tabela 10, demonstram como as condições operacionais impactam o rendimento de bio-óleo das quatro biomassas avaliadas. O maior rendimento foi obtido para o eucalipto (38%), sob menores

níveis de tempo, concentração de catalisador e temperatura. Em contrapartida, o menor rendimento foi de 12,58%, observado para a palha de cana-de-açúcar nas condições de menores tempo e temperatura, mas maior concentração de catalisador. Os rendimentos variaram de 16,00 a 37,25% para o bagaço, 12,58 a 21,42% para a palha, 12,93 a 38,00% para o eucalipto e 15,92 a 31,33% para o *Pinus*, reforçando a relevância do ajuste operacional para a otimização.

Tabela 10: Matriz de planejamento e respostas obtidas (rendimento de bio-óleo) para a LT com as quatro biomassas e água como solvente.

Condição experimental		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Níveis	T	-	+	-	+	-	+	-	+	0
	t	-	-	+	+	-	-	+	+	0
	C	-	-	-	-	+	+	+	+	0
Bagaço	Média (%)	36,17 \pm 1,53	33,08 \pm 1,06	34,17 \pm 1,53	30,96 \pm 2,42	16,96 \pm 1,36	21,38 \pm 0,88	20,92 \pm 0,35	20,17 \pm 1,06	25,84 \pm 1,18
Palha	Média (%)	30,88 \pm 2,18	26,88 \pm 0,64	30,92 \pm 1,18	29,09 \pm 1,89	14,83 \pm 3,18	20,83 \pm 2,47	17,21 \pm 0,76	17,00 \pm 0,11	26,71 \pm 1,36
Eucalipto	Média (%)	36,29 \pm 2,42	32,21 \pm 0,30	30,58 \pm 3,77	21,58 \pm 2,24	19,13 \pm 1,94	17,17 \pm 0,12	14,46 \pm 2,17	18,79 \pm 0,41	22,00 \pm 0,00
Pinus	Média (%)	28,63 \pm 1,12	28,67 \pm 2,00	30,29 \pm 1,47	29,96 \pm 0,53	17,13 \pm 1,70	18,50 \pm 0,95	19,00 \pm 1,53	21,63 \pm 1,00	21,75 \pm 1,17

Elaborado pela autora (2025)

Os resultados dos experimentos foram examinados e ajustados, quando possível, aos modelos numéricos de cada resposta para determinar os coeficientes da equação gerada pela regressão, relacionando as condições experimentais e os rendimentos do produto, permitindo estimar novos resultados. Com base na análise ANOVA, foram calculados os efeitos principais e de interação para as quatro biomassas avaliadas, cujos resultados, critérios estatísticos e efeitos estão apresentados na Tabela 11. Os dados mostram que, para o bagaço de cana-de-açúcar e o eucalipto, a curvatura não foi significativa, permitindo modelos lineares representativos do rendimento. Por outro lado, para a palha e *Pinus*, a curvatura foi significativa, sugerindo a necessidade de modelos quadráticos — hipótese que não pôde ser validada devido ao número limitado de níveis experimentais do planejamento. As variáveis em destaque (vermelho) são as significativas.

Tabela 11: Efeitos principais e de interação para os rendimentos de bio-óleo das quatro biomassas e água como solvente.

		Média	Curvat.	(1) T (°C)	(2) t (min)	(3) C (mol.L ⁻¹)	1 e 2	1 e 3	2 e 3	1*2*3
BAGAÇO	Efeito	26,71	-1,72	-0,65	-0,35	-13,72	-1,3250	2,5000	1,7000	-1,2750
	Erro puro	0,34	2,06	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
	t(9)	77,894	-0,8384	-0,9477	-0,5103	-20,0111	-1,9319	3,6450	2,4786	-1,8590
	p	0,0000	0,4235	0,3680	0,6221	0,0000	0,0854	0,0054	0,0351	0,0960
Modelo* (termos significantes) - R ² e R ² _{aj.}			$Y = 26.71 - 6,86X_3 + 1,25X_1X_3 + 0,85X_2X_3$ $R^2=0,9604 \text{ e } R^2_{Aj}=0,9482$						(Eq. 12)	
PALHA	Efeito	23,45	6,51	-0,01	0,20	-11,97	-1,01	2,90	-0,9271	-2,09
	Erro puro	0,45	2,68	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
	t(9)	52,4377	2,4261	-0,0116	0,2213	-13,3802	-1,1296	3,2490	-1,0364	-2,3407
	p	0,0000	0,0382	0,9910	0,8298	0,0000	0,2879	0,0100	0,3270	0,0440
O teste de curvatura mostrou que um modelo linear não é adequado, sugerindo a necessidade de um modelo quadrático, mas o número de níveis experimentais do planejamento não permitiu validar essa hipótese.										
EUCALIPTO	Efeito	23,777	-3,5542	-2,6783	-4,8425	-12,780	0,3417	3,8625	3,3250	2,8008
	Erro puro	0,4847	2,9085	0,9695	0,9695	0,9695	0,9695	0,9695	0,9695	0,9695
	t(9)	49,049	-1,2220	-2,7625	-4,9947	-13,182	0,3524	3,9839	3,4295	2,8889
	p	0,0000	0,2527	0,0220	0,0007	0,0000	0,7326	0,0031	0,0075	0,0179
Modelo* (termos significantes) - R ² e R ² _{aj.}			$Y = 23,78 - 1,34X_1 - 2,42X_2 - 6,39X_3 - 1,93X_1X_3 + 1,66X_2X_3 + 1,40X_1X_2X_3$ $R^2=0,9639; R^2_{Aj}=0,9387$						(Eq. 13)	
PINUS	Efeito	24,223	-4,9463	1,7388	1,1763	-10,321	0,2188	0,2613	1,3238	0,4062
	Erro puro	0,3356	2,0137	0,6712	0,6712	0,6712	0,6712	0,6712	0,6712	0,6712
	t(9)	72,18	-2,4563	2,5904	1,7524	-15,377	0,3259	0,3892	1,9721	0,6052
	p	0,0000	0,0364	0,0292	0,1136	0,0000	0,7519	0,7061	0,0800	0,5599
O teste de curvatura mostrou que um modelo linear não é adequado, sugerindo a necessidade de um modelo quadrático, mas o número de níveis experimentais do planejamento não permitiu validar essa hipótese.										

* Onde: Y = Rendimento de bio-óleo, X₁ = Temperatura, X₂ = Tempo e X₃ = Concentração de catalisador.

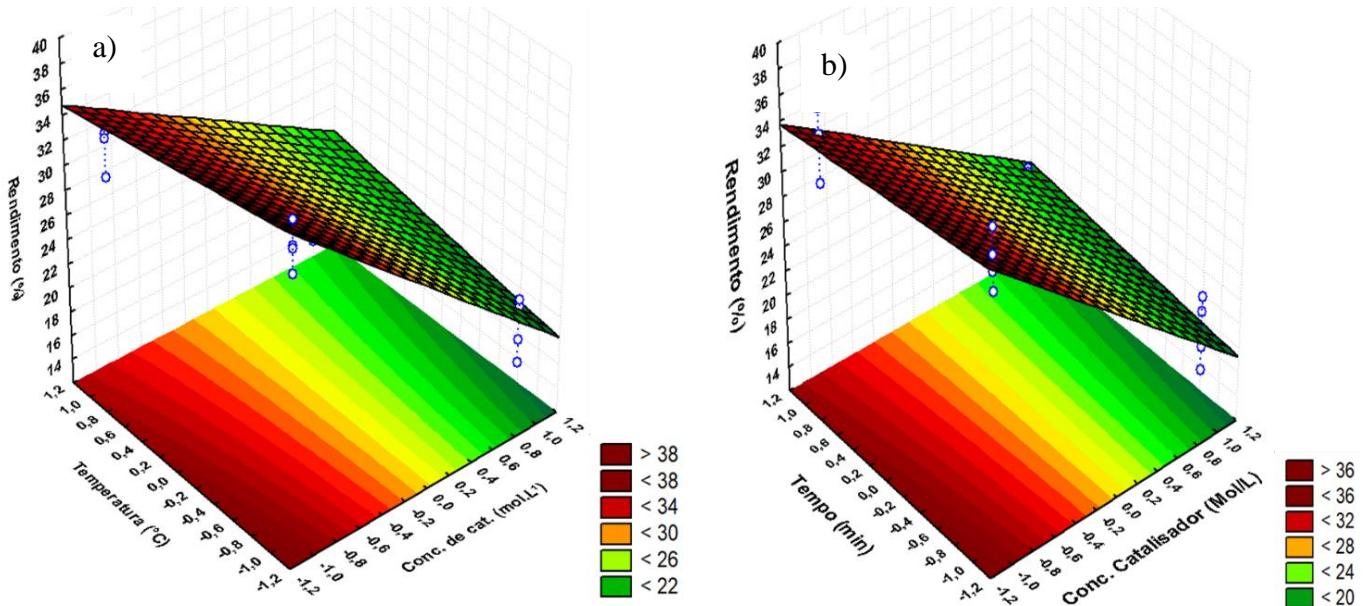
Elaborado pela autora (2025)

Para o bagaço de cana-de-açúcar, apenas a concentração do catalisador (C) foi estatisticamente significativa no nível de 95% de confiança entre os efeitos principais. A temperatura (T) e o tempo de reação (t) influenciaram o rendimento por meio de interações com a concentração de carbonato de potássio (T×C e t×C), enquanto os demais efeitos não foram significativos no intervalo estudado. O teste de curvatura confirmou que um modelo linear é adequado.

A concentração do catalisador foi o parâmetro de maior impacto no rendimento de bio-óleo, reduzindo-o em 13,72%. As interações $T \times C$ e $t \times C$ foram relevantes, mas com efeito inferior ao da concentração. Segundo Barros Neto *et al.* (2010), interações positivas indicam aumento da resposta quando ambos os fatores têm o mesmo sinal. Como o menor nível de C favorece a formação do bio-óleo, recomenda-se manter a temperatura em 300 °C para otimizar o efeito $T \times C$.

A Figura 30 apresenta os gráficos das superfícies de resposta para rendimento de bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar e água como solvente, visualizando a variação do rendimento em função da temperatura e do tempo. No gráfico 3D, observa-se em (a) a influência combinada de temperatura e concentração de catalisador (com tempo fixo no nível médio), e em (b) de tempo e concentração (com temperatura constante). A Figura 30 apresenta a região experimental onde se obteve o maior rendimento de bio-óleo a partir do bagaço. A área em vermelho escuro corresponde aos menores níveis de tempo, temperatura e conc. de catalisador.

Figura 30: Superfícies de resposta para rendimento de bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar e água como solvente

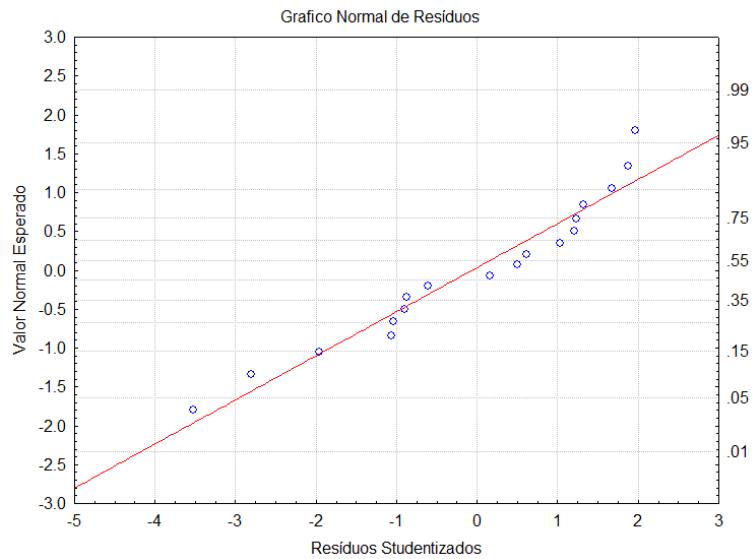


Elaborado pela autora (2025)

Para avaliar a adequação do modelo, foram elaborados gráficos de diagnóstico, incluindo o gráfico de probabilidade normal. A Figura 31 apresenta a probabilidade normal para o rendimento de bio-óleo de bagaço. O resíduo internamente studentizado é obtido dividindo-se o resíduo pelo respectivo desvio padrão, o que possibilita estimar o erro entre os

pontos. Idealmente, os pontos no gráfico de probabilidade normal devem alinhar-se em uma reta, indicando que os resíduos seguem uma distribuição normal (Box e Draper, 2007).

Figura 31: Gráfico de probabilidade normal para o rendimento de bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar e água como solvente



Elaborado pela autora (2025)

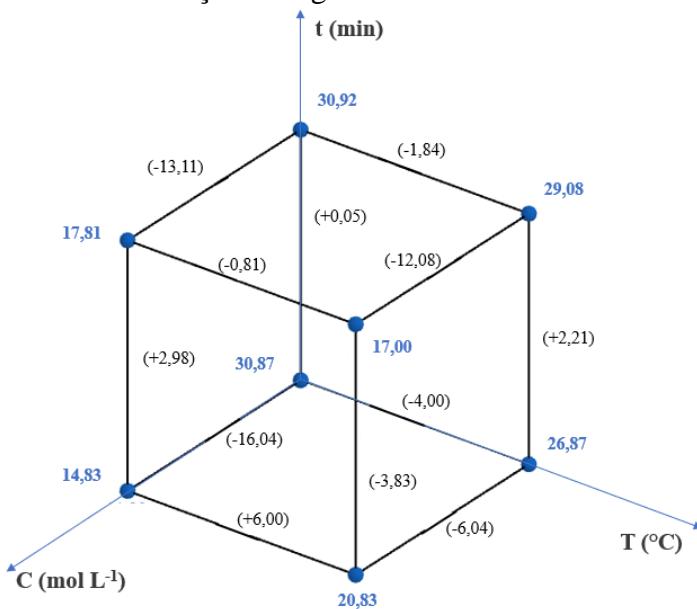
Conforme apresentado na Figura 31, os dados seguiram uma tendência aproximadamente linear, indicando que os resíduos para o rendimento de bio-óleo de bagaço se ajustaram a uma distribuição normal, evidenciando boa concordância entre os valores previstos pelo modelo e os dados experimentais.

No contexto da utilização da palha de cana-de-açúcar, a Tabela 11 evidencia que a concentração do catalisador também se destaca como o parâmetro de maior influência, conforme demonstrado pelo seu impacto superior no rendimento de bio-óleo. Quando K_2CO_3 é utilizado, o rendimento diminui, em média, 11.97%. Além disso, é importante destacar que os efeitos de sinergia entre a temperatura e a concentração do catalisador ($T \times C$), bem como o efeito de interação entre os três fatores ($T \times t \times C$), também apresentaram significância estatística em relação ao rendimento obtido a partir da palha de cana-de-açúcar.

Diante da presença de efeitos de interação significativos e para uma visualização mais clara do impacto desses efeitos no rendimento de bio-óleo obtido a partir da palha de cana-de-açúcar, a Figura 32 apresenta um gráfico de cubo tridimensional, onde cada eixo representa uma variável (T , t ou C), permitindo identificar em cada aresta como as combinações dessas

variáveis influenciam o rendimento. Em azul, a resposta média em cada condição experimental. Entre parênteses, a diferença na resposta.

Figura 32: Gráfico em cubo ilustrando os efeitos no rendimento de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar e água como solvente.



Elaborado pela autora (2025)

A Figura 32 mostra que a combinação de parâmetros experimentais que resultou na máxima produção de bio-óleo foi: manter a temperatura a 300 °C, sem K₂CO₃. Em azul, a resposta média em cada condição experimental. Entre parênteses, a diferença na resposta. O tempo de reação não é significativo, resultando em um rendimento médio de bio-óleo de 30,92% para 0 min e 30,87% para 30 min. Como o impacto no rendimento de bio-óleo foi insignificante (+0,05%), o uso de um tempo de reação de 0 minutos é mais vantajoso. Portanto, para a palha, a condição ótima foi considerada 300 °C, 0 minutos, e ausência de catalisador.

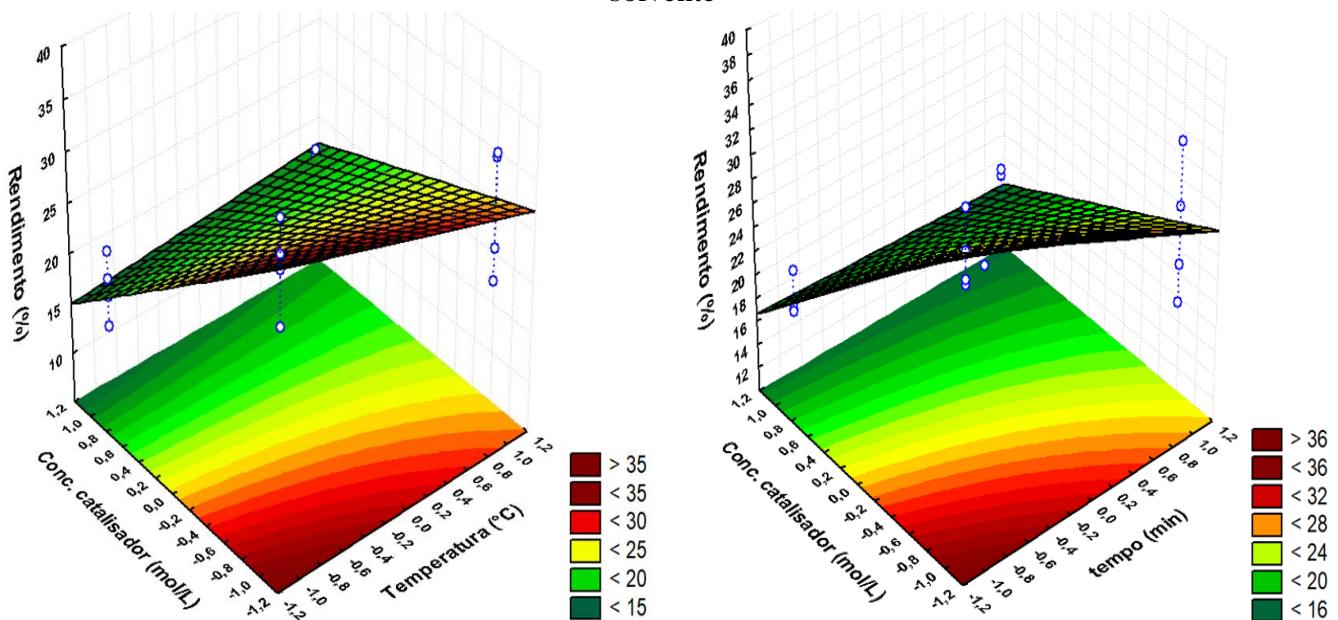
Os efeitos de interação de dois e três fatores, TxC e T×txC, também podem ser visualizados e interpretados. Similarmente ao bagaço, dependendo dos níveis das outras variáveis, os efeitos de aumentar a temperatura e o tempo podem ser positivos, negativos ou sem significância. O efeito do uso de K₂CO₃ é mais pronunciado quando a concentração de catalisador vai do menor para o maior nível, sofrendo uma diminuição de 16% no rendimento (em relação a 300°C e 0 minutos). Por outro lado, quando a temperatura é de 350 °C, o tempo 0 minutos e a concentração de catalisador permanece no menor nível, a redução no rendimento é de apenas 4% (em relação a 300°C e 0 minutos). Isso ocorre porque o K₂CO₃

pode catalisar reações de desidratação e descarboxilação em temperaturas mais baixas, resultando em maior formação de gás e menores rendimentos de bio-óleo. Em temperaturas mais elevadas, essas reações podem ser menos favorecidas ou compensadas por outras reações que aumentam o rendimento de bio-óleo.

Em relação às respostas obtidas para o eucalipto, a Tabela 11 mostra que todos os efeitos principais (temperatura, tempo e concentração de catalisador) foram significativos. Além disso, as interações entre temperatura e concentração de catalisador, tempo e concentração de catalisador, e a interação entre os três fatores também se mostraram significativas.

A concentração de catalisador apresentou o maior impacto no rendimento de bio-óleo, seguida pelo tempo. As interações entre concentração de catalisador com temperatura e com tempo também foram significativas. Além disso, a significância estatística da combinação entre as três variáveis demonstra que o efeito de cada fator sobre a resposta depende dos níveis dos demais, ou seja, a influência do tempo sobre o rendimento varia conforme os níveis de temperatura e concentração de catalisador, o que também ocorre para as outras combinações de variáveis. Para melhor visualizar os efeitos desses fatores sobre o rendimento, a Figura 33 apresenta os gráficos de superfície de resposta, que permitem compreender de forma mais clara a influência combinada de dois fatores enquanto o terceiro é mantido constante.

Figura 33: Superfícies de resposta para rendimento de bio-óleo de eucalipto e água como solvente

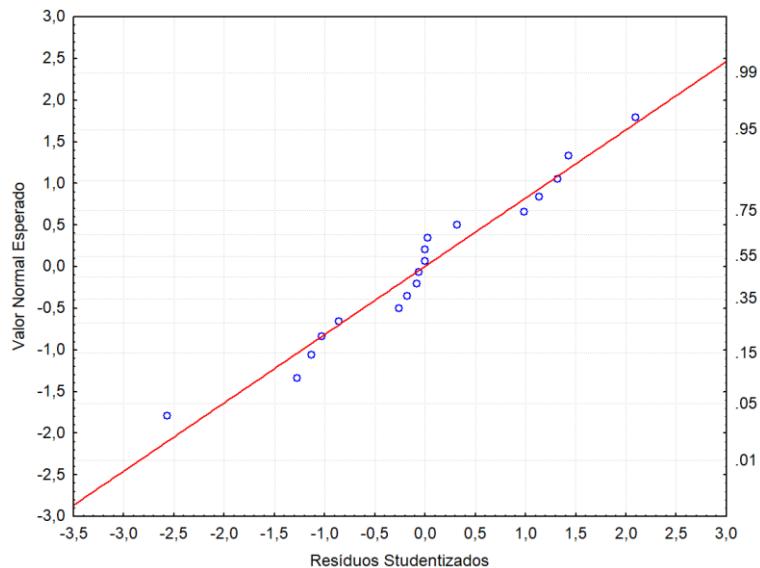


Elaborado pela autora (2025)

A Figura 33 ilustra a região experimental em que o maior rendimento de bio-óleo foi alcançado a partir do eucalipto. A área destacada em vermelho escuro, conforme indicado na legenda da figura, representa os menores níveis de tempo, temperatura e concentração de catalisador avaliados no experimento, onde foi alcançado o maior rendimento.

Com o objetivo de avaliar se os resíduos seguem uma distribuição normal, além de auxiliar na verificação da qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais foram gerados gráficos de diagnóstico. A Figura 34 ilustra o gráfico de probabilidade normal.

Figura 34: Gráfico de probabilidade normal para o rendimento de bio-óleo de Eucalipto e água como solvente.



Elaborado pela autora (2025)

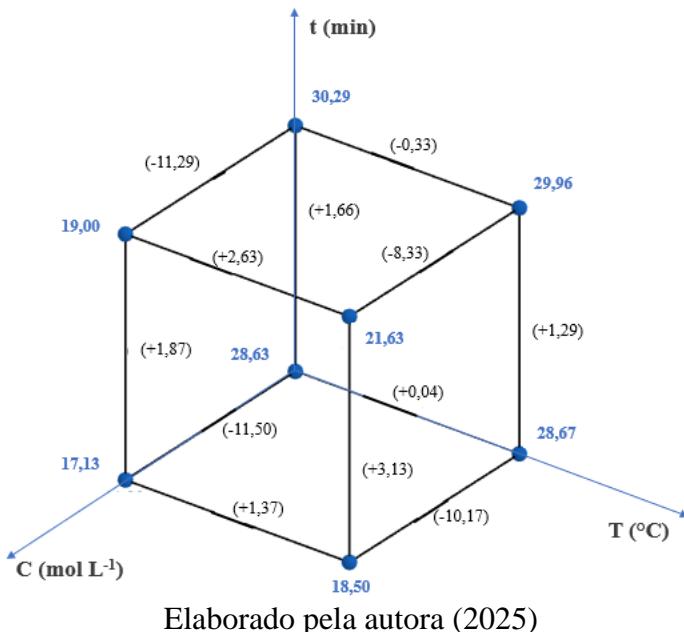
Os gráficos de diagnóstico confirmam a adequação do modelo, pois os resíduos seguem distribuição normal e não apresentam padrões sistemáticos. Isso sugere que o modelo de regressão é adequado para representar o rendimento de bio-óleo de Eucalipto, refletindo bem os dados experimentais obtidos.

Por fim, para a biomassa *Pinus*, a Tabela 11 mostra que entre os efeitos principais apenas a temperatura e a concentração de catalisador foram estatisticamente significativas; já entre as interações, nenhuma combinação apresentou significância estatística. Zhu *et al.* (2022) encontraram significâncias similares avaliando palha de cevada entre 250 e 340°C e dosagem de catalisador entre 2 e 18%. Eles obtiveram rendimento máximo de bio-óleo de 38% em peso (em comparação a 31,33% para *Pinus*) sob temperatura de 305°C e 11% de

concentração de catalisador, entretanto, utilizaram 18% de biomassa (quase o dobro) na mistura reacional.

Para uma análise visual mais detalhada dos impactos sobre o rendimento de bio-óleo de *Pinus*, a Figura 35 apresenta um gráfico tridimensional em formato de cubo. Neste gráfico, cada eixo representa uma variável experimental (temperatura, tempo ou concentração de catalisador). Essa representação gráfica facilita a compreensão das diferentes combinações de variáveis e seu efeito no rendimento, permitindo uma análise mais precisa do impacto causado por cada efeito ou interação avaliados. Em azul, a resposta média em cada condição experimental. Entre parênteses, a diferença na resposta.

Figura 35: Gráfico em cubo ilustrando o impacto dos efeitos no rendimento de bio-óleo de bagaço de *Pinus* e água como solvente



Na Figura 35 cada vértice representa um nível dos efeitos (representada pelos eixos), e cada aresta a diferença entre os vértices de suas pontas. A Figura 35 demonstra também que o rendimento máximo de bio-óleo de *Pinus* foi alcançado nas condições de 300°C, 30 minutos e ausência de catalisador. Um resultado similar foi obtido nas condições de 350°C, 30 minutos e sem catalisador. No entanto, o aumento da temperatura em 50°C não seria justificável, considerando que o ganho hipotético no rendimento não é significativo (quando se leva em conta o desvio padrão de 1,04). A maior variação em rendimento pode ser vista ao comparar o uso ou não de catalisador quando o sistema estava à 300°C e 0 minutos de tempo de reação.

Diferente do observado para a palha de cana-de-açúcar, o aumento do tempo foi positivo para o rendimento em qualquer condição testada. Já para a concentração de catalisador, o comportamento foi inverso: o aumento de K_2CO_3 reduziu o rendimento de bio-óleo em todas as condições (Seção 4.1.3.1). De forma semelhante ao bagaço, os efeitos do aumento da temperatura podem ser positivos, negativos ou insignificantes, dependendo dos níveis das demais variáveis.

4.2.2 Resultados dos planejamentos fatoriais 2² (etanol como solvente)

A Tabela 12 apresenta os rendimentos obtidos para a liquefação solvotérmica de quatro biomassas distintas, utilizando etanol como solvente, em diferentes condições operacionais. A variação nos resultados demonstra o impacto das variáveis investigadas. Para o bagaço, os rendimentos oscilaram entre os extremos em relação às quatro biomassas, ficando entre 25,5 e 63,83%, enquanto para a palha, eucalipto e *Pinus* os valores variaram de 30,92 a 54,42%, 29,58 a 56,00% e 27,58 a 42,00%, respectivamente. Esses dados evidenciam como ajustes nos parâmetros experimentais podem otimizar o rendimento do bio-óleo para cada biomassa.

Tabela 12: Matriz de planejamento e respostas obtidas (rendimento de bio-óleo) para os experimentos de liquefação térmica com as quatro biomassas e etanol como solvente

Condição experimental		1	2	3	4	5
Níveis	T	-	+	-	+	0
	t	-	-	+	+	0
BAGAÇO	Média (%)	25,54±0,06	36,71±1,24	42,79±1,22	63,25±0,82	57,04±0,41
PALHA	Média (%)	33,92±4,24	43,75±2,00	38,34±1,65	54,09±0,60	42,71±0,88
EUCALIPTO	Média (%)	30,79±1,71	39,83±0,71	45,17±1,41	51,54±4,65	54,41±2,24
PINUS	Média (%)	31,38±3,95	29,79±3,13	33,55±1,94	41,38±0,88	37,16±0,23

Elaborado pela autora (2025)

Os dados obtidos nos experimentos foram analisados para ajustar modelos matemáticos capazes de descrever a relação entre as variáveis experimentais e os rendimentos observados. Por meio da regressão, foram identificados os coeficientes das equações que estimam novos resultados com base nas condições avaliadas. A análise de variância (ANOVA) permitiu determinar a significância estatística da magnitude dos efeitos principais

e das interações entre os fatores para as quatro biomassas. De forma análoga aos experimentos com água, as informações estatísticas, os critérios utilizados e os resultados estão sintetizados na Tabela 13.

Tabela 13: Efeitos principais e de interação para as quatro biomassas e etanol como solvente

		Média	Curvat.	(1) T (°C)	(2) t (min)	1 e 2
BAGAÇO	Efeito	42,070	29,940	15,815	21,895	4,6500
	Erro puro	0,3111	1,3914	0,6222	0,6222	0,6222
	t(5)	135,22	21,518	25,416	35,187	7,4729
	p	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007
O teste de curvatura indicou que um modelo linear não é adequado para essa biomassa, sugerindo a necessidade de um modelo quadrático. No entanto, a limitação no número de níveis experimentais do planejamento não permitiu a validação dessa hipótese.						
PALHA	Efeito	42,522	0,3650	7,3750	12,790	2,9600
	Erro puro	0,8023	3,5880	1,6046	1,6046	1,6046
	t(5)	53,000	0,1017	4,5961	7,9707	1,8447
	p	0,0000	0,9229	0,0059	0,0005	0,1244
Modelo* (termos significantes) - R ² e R ² _{aj.}		$Y = 42,52 + 3,69X_1 + 6,39X_2$ R ² =0,9097; R ² _{aj} =0,8646				(Eq. 14)
EUCALIPTO	Efeito	42,8733	23,0833	5,62333	9,04167	2,66833
	Erro puro	1,940619	8,678711	3,881237	3,881237	3,881237
	t(5)	22,09261	2,65977	1,44885	2,32958	0,68750
	p	0,000000	0,04489	0,20705	0,06724	0,52235
O teste de curvatura indicou que um modelo linear não é adequado para essa biomassa, sugerindo a necessidade de um modelo quadrático. No entanto, a limitação no número de níveis experimentais do planejamento não permitiu a validação dessa hipótese.						
PINUS	Efeito	34,0212	12,4575	3,12250	6,87750	4,70750
	Erro puro	1,084061	4,848069	2,168122	2,168122	2,168122
	t(5)	31,38314	2,56958	1,44019	3,17210	2,17123
	p	0,000001	0,050061	0,209363	0,024757	0,082015
Modelo* (termos significantes) - R ² e R ² _{aj.}		$Y = 34,02 + 3,44X_1 + 2,35X_1X_2$ R ² =0,7576; R ² _{aj} = 0,6364				(Eq. 15)

* Onde: Y = Rendimento de bio-óleo, X₁ = Temperatura e X₂ = Tempo

Elaborado pela autora (2025)

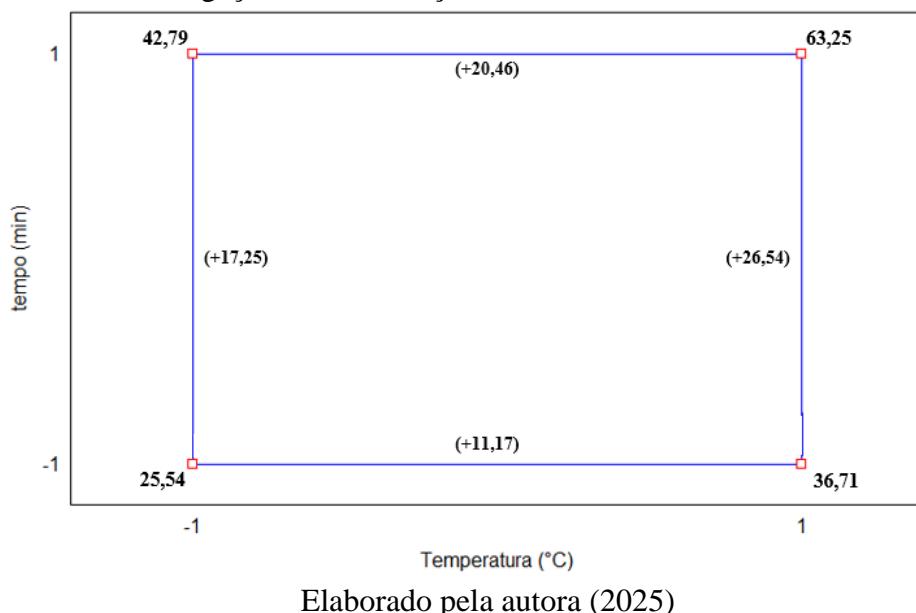
A análise apresentada na Tabela 13 evidencia que modelos lineares foram adequados para descrever o rendimento de bio-óleo da palha de cana-de-açúcar e de *Pinus*, já que a

curvatura não apresentou significância estatística. Por outro lado, os resultados obtidos para o bagaço e do eucalipto indicaram que os modelos lineares não foram adequados, apontando para a necessidade de considerar efeitos quadráticos. Entretanto, a validação de modelos mais complexos foi limitada pelo número de experimentos disponíveis, restringindo a exploração de termos quadráticos.

Para o bagaço de cana-de-açúcar, a Tabela 13 mostra que os dois efeitos principais, temperatura e tempo, foram estatisticamente significativos, indicando que ambos afetam diretamente o rendimento de bio-óleo. A interação entre esses dois fatores também se mostrou significativa, evidenciando que o efeito de um fator sobre o rendimento varia conforme o nível do outro.

Além disso, também para o bagaço, a presença de significância estatística na curvatura sugere que um modelo linear não é suficiente para descrever o comportamento dos dados. No entanto, devido ao número limitado de níveis experimentais do planejamento, não foi possível ajustar um modelo quadrático ou de ordem superior. Por fim, a Figura 36 apresenta o gráfico de quadrado de médias que ilustra o comportamento das variáveis temperatura e tempo, destacando a influência combinada desses fatores sobre o rendimento.

Figura 36: Gráfico de quadrados com as médias observadas para o rendimento de bio-óleo de bagaço de cana-de-açúcar e etanol como solvente



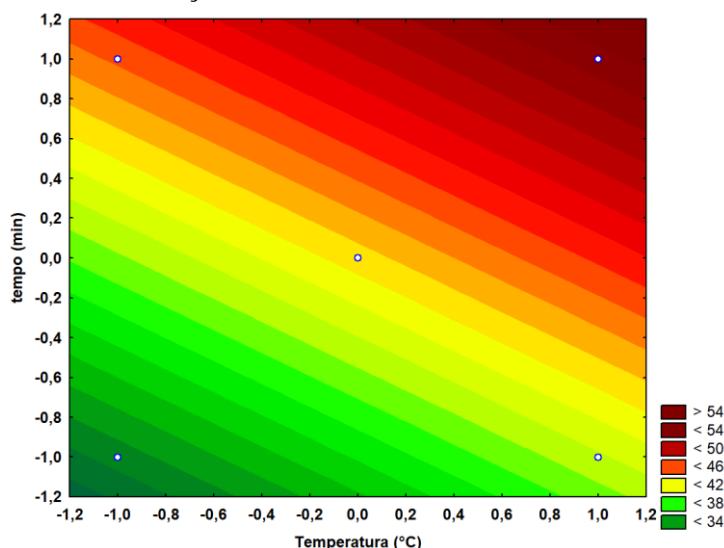
A Figura 36 permite visualizar a variação do rendimento em função de tempo e temperatura, facilitando a identificação das melhores condições experimentais. O rendimento máximo observado foi de 63,25% nas condições de maior temperatura e tempo. A maior

diferença de rendimento foi de 26,54%, aumentando o tempo de reação de 0 para 30 minutos a 300°C, destacando o impacto significativo do tempo no processo.

Os experimentos com bagaço de cana usando água e etanol como solventes apresentaram rendimentos distintos. Com água, o maior valor foi 36,17%, sem catalisador, a 300°C e 0 min. Já com etanol, atingiu-se 63,25%, também sem catalisador, a 300°C e 30 min. Isso representa um aumento de 74,8% com o uso de etanol. Esse ganho de rendimento, no entanto, envolve maior consumo energético, já que o tempo adicional de 30 minutos a 300°C demanda mais energia térmica. O etanol, apesar de mais eficiente, também representa custo mais alto, sendo necessário avaliar cuidadosamente a viabilidade econômica, considerando o rendimento e os custos com energia e insumos.

No caso da palha de cana-de-açúcar com etanol como solvente, a Tabela 13 indicou que temperatura e tempo foram significativos, mas não houve significância na interação nem na curvatura. Isso mostra que o rendimento depende dos efeitos individuais, sem combinação relevante entre eles. A ausência de curvatura aponta que o modelo linear (Equação 14 - exibida na Tabela 13) é suficiente para representar o sistema, cujo ajuste apresentou um R^2 de 91,0%, indicando boa aderência aos dados. A Figura 37 apresenta o gráfico de superfície ajustada, mostrando a variação no rendimento em função dos parâmetros tempo e temperatura.

Figura 37: Gráfico de superfície ajustada para o rendimento de bio-óleo de palha de cana-de-açúcar e etanol como solvente.



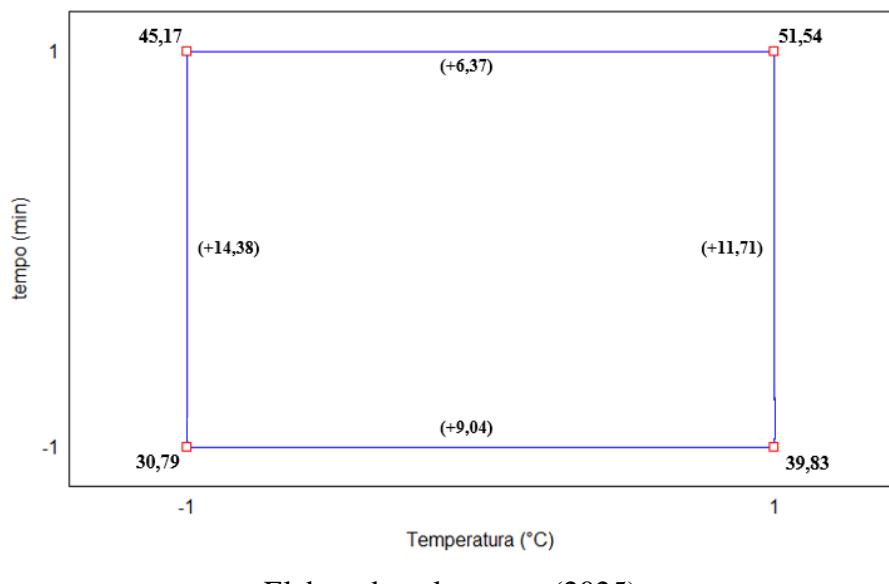
Elaborado pela autora (2025)

A Figura 37 mostra que o aumento do tempo gera maior variação no rendimento, conforme indicado pela escala de cores, com valores máximos nas maiores temperaturas e tempos avaliados (Seção 4.1.3.1).

Para o eucalipto, a Tabela 13 indicou que, na análise estatística dos dados do planejamento 2^2 com repetição e ponto central (10 experimentos), apenas a curvatura foi estatisticamente significativa. Isso sugere comportamento não linear da resposta, indicando que o modelo linear pode não descrever adequadamente o sistema. O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,75091$) mostra que o modelo explica 75% da variabilidade, mas a ausência de significância dos fatores principais reforça a necessidade de estudos adicionais com interações ou modelos de ordem superior.

Na Figura 38 é apresentado o gráfico de quadrados com as médias observadas para o rendimento de bio-óleo de eucalipto no processo de liquefação térmica utilizando etanol como solvente, o qual reflete a variação dos rendimentos em função das condições testadas.

Figura 38 Gráfico de quadrados com as médias observadas para o rendimento de bio-óleo de eucalipto e etanol como solvente.



Elaborado pela autora (2025)

As maiores variações no rendimento de bio-óleo de eucalipto foram observadas ao variar o tempo, mantendo constante a temperatura. Houve um aumento de 14,38 e 11,71 pontos percentuais, passando dos vértices 300°C e 0 minutos para 300°C e 30 minutos, e de 350°C e 0 minutos para 350°C e 30 minutos, respectivamente. Considerando que a curvatura foi significativa, enquanto os fatores lineares não apresentaram significância estatística, pode-

se concluir que tanto ajustes lineares quanto variações de ordem superior nesses fatores devem ser considerados para otimizar o rendimento no processo de liquefação do eucalipto.

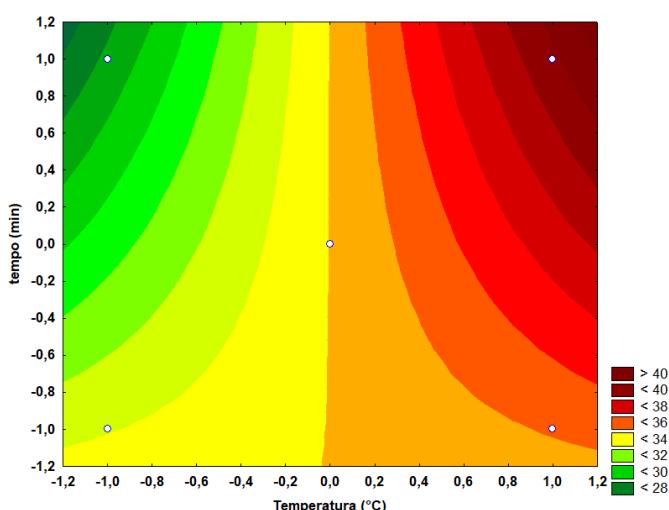
Para *Pinus*, na Tabela 13, a análise mostrou que apenas a temperatura e a interação entre temperatura e tempo (Txt) foram significativas. Igualmente ao efeito do tempo, a curvatura não foi significativa, o que sugere que o comportamento do sistema pode ser descrito por um modelo linear, representado pela Equação 15 exibida na Tabela 13.

A equação 13 ajustada teve um R^2 de 0,6364, o que significa que aproximadamente 63,64% da variabilidade da resposta é explicada pelos fatores incluídos. Ainda que o modelo linear explique uma parte considerável, uma parte significativa (36,36%) da variabilidade permanece não explicada. Isso pode apontar para a influência de variáveis não incluídas no modelo ou para uma possível variabilidade experimental que não foi controlada.

Em processos complexos, como os de alta pressão e alta temperatura, a variabilidade pode ser elevada devido a fatores externos e condições experimentais difíceis de controlar. Isso pode resultar em ruído nos dados, um ajuste menos preciso e em um valor de R^2 reduzido, sem que necessariamente haja uma relação não linear. Assim, a não significância da curvatura combinada com um R^2 relativamente baixo sugere que o modelo linear é válido, mas com a existência de um alto erro aleatório, ocasionado por variáveis não controladas no processo.

A Figura 39 apresenta gráfico de superfície ajustada, o qual permite identificar como as variáveis influenciaram a resposta analisada.

Figura 39: Gráfico de superfície ajustada para o rendimento de bio-óleo de *Pinus* e etanol como solvente.



Elaborado pela autora (2025)

O gráfico de superfície ajustada da Figura 39 mostra que um aumento na temperatura e no tempo resulta no maior rendimento de bio-óleo dentro do intervalo estudado, sendo a temperatura o efeito mais influente nesse arranjo experimental. Esses resultados sugerem que, para maximizar o rendimento, a temperatura é um fator essencial a ser controlado.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS BIOMASSAS E PRODUTOS OBTIDOS

Para compreender melhor o impacto das condições experimentais na liquefação térmica, foram realizadas caracterizações detalhadas das biomassas e dos produtos gerados. Nesta seção, são apresentadas as propriedades das biomassas utilizadas, seguidas da análise do bio-óleo, biochar e fases aquosa e gasosa, permitindo uma melhor compreensão da conversão e dos produtos obtidos.

Considerando que a cana-de-açúcar é um dos principais representantes da matriz de biomassa brasileira, nesta etapa, o foco principal foi direcionado ao bagaço e à palha de cana-de-açúcar, bem como aos seus subprodutos. Dessa forma, algumas análises foram realizadas exclusivamente para essas matérias-primas, enquanto outras incluem apenas os melhores pontos experimentais (em relação ao rendimento de bio-óleo) obtidos para eucalipto e *Pinus*.

4.3.1 Caracterização das biomassas

4.3.1.1 Composição Química das Biomassas

As biomassas utilizadas neste estudo foram caracterizadas no âmbito do projeto BioValue, coordenado pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR/CNPEM), utilizando protocolos analíticos padronizados internamente. As análises compreenderam a quantificação dos principais constituintes estruturais das biomassas lignocelulósicas: cinzas, extractivos, lignina, celulose e hemicelulose.

Para o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, os dados de composição foram obtidos diretamente a partir de laudos analíticos fornecidos pelo LNBR, com determinações realizadas em duplicata para os componentes orgânicos e em triplicata para o teor de cinzas. As metodologias envolveram a secagem, Trituração e classificação granulométrica da biomassa (fração passante em peneira de 20 mesh e retida em 80 mesh), seguida de extração

com solventes apropriados, hidrólise ácida para despolimerização da matriz lignocelulósica e quantificação dos constituintes por gravimetria, espectrofotometria e cromatografia líquida de alta eficiência.

As análises do eucalipto e dos resíduos de *Pinus* foram conduzidas pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), em cooperação com o LNBR/CNPEM, e encontram-se disponíveis no portal oficial do projeto BioValue. As metodologias empregadas neste caso foram equivalentes àquelas utilizadas nas análises da biomassa de cana, garantindo a comparabilidade entre os resultados. A caracterização incluiu a remoção dos extrativos da fração granulométrica padronizada, seguida de hidrólise ácida para liberação dos carboidratos estruturais e solubilização da lignina e do resíduo mineral (cinzas).

A Tabela 14 apresenta os valores médios das composições químicas das quatro biomassas avaliadas neste trabalho.

Tabela 14: Resultados para composição química do bagaço e palha de cana-de-açúcar, Eucalipto e *Pinus* fornecidos pelo LNBR.

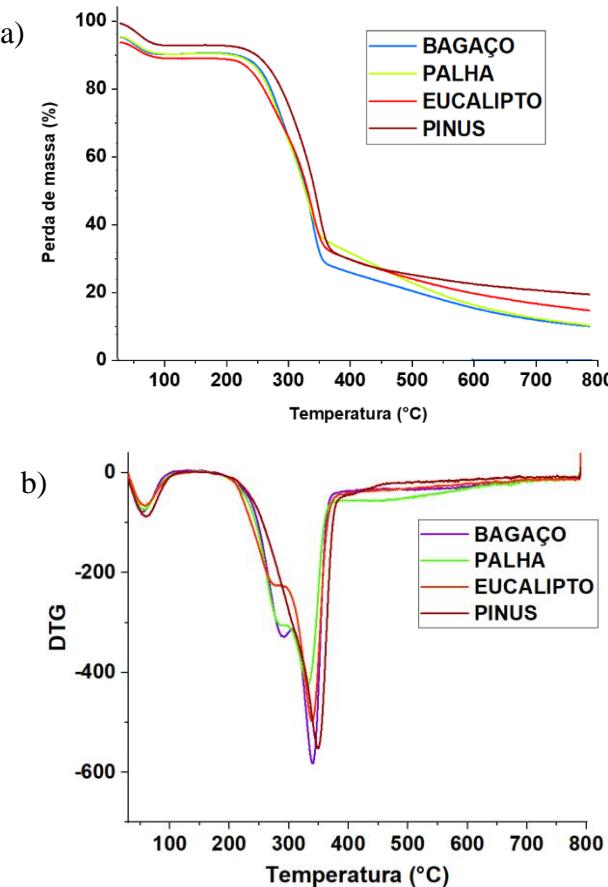
Biomassa	Composições (%)				
	Lignina	Celulose	Hemicelulose	Cinzas	Extrativos
Bagaço de cana-de-açúcar	26,46	42,61	28,66	0,94	2,61
Palha de cana-de-açúcar	21,08	37,66	29,66	3,26	7,4
Eucalipto	28,36	47,01	14,12	0,33	2,5
<i>Pinus</i>	29,23	36,92	11,72	0,33	1,7

LNBR, (2022)

4.3.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)

As curvas de TGA e DTG das quatro biomassas estão apresentadas na Figura 40 (a) e (b), respectivamente. As análises revelam perfis térmicos típicos de materiais lignocelulósicos, com três regiões principais de perda de massa: uma inicial (<150 °C), associada à evaporação de umidade; uma intermediária (200–400 °C), correspondente à decomposição de hemicelulose e celulose; e uma final (>400 °C), relacionada à degradação da lignina e formação de carbono residual (Carrier *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2007).

Figura 40: (a) TGA e (b) DTG das quatro biomassas.



Elaborado pela autora (2025)

Na curva de TGA (Figura 40-a), observa-se que todas as biomassas apresentaram comportamento semelhante até cerca de 200 °C, com perdas iniciais de massa atribuídas à eliminação de água adsorvida e componentes leves. A partir de 200 °C, inicia-se a principal etapa de degradação térmica, com maior intensidade entre 250 °C e 380 °C. Nessa faixa, a perda de massa é mais acentuada, especialmente para o bagaço e a palha, o que sugere maior teor de celulose e hemicelulose nessas biomassas, dado o perfil típico dessas frações (Ronsse *et al.*, 2013).

As curvas de DTG (Figura 40-b) confirmam essas observações, apresentando picos máximos de decomposição na faixa de 320–340 °C. O bagaço e a palha demonstram decomposição ligeiramente antecipada, com picos levemente deslocados para temperaturas inferiores, o que pode ser atribuído à maior proporção de hemicelulose e à menor estabilidade térmica dessas biomassas (Slopiecka; Bartocci; Fantozzi, 2012). Já o *Pinus* apresentou um pico de maior intensidade, indicando taxa de decomposição mais elevada, possivelmente associada à predominância de celulose cristalina e menor teor de cinzas.

Em temperaturas superiores a 400 °C, a taxa de perda de massa diminui significativamente, mas persiste devido à lenta decomposição da lignina, que ocorre em um amplo intervalo de temperatura (Yang *et al.*, 2007). Nesse estágio, a diferença entre as biomassas torna-se mais evidente, com a palha e o bagaço apresentando o menor resíduo final, o que pode refletir menor conteúdo de lignina e maior volatilidade.

De forma geral, a análise térmica das biomassas evidencia diferenças relevantes na composição e estabilidade térmica dos materiais, aspectos fundamentais para processos termoquímicos como a liquefação térmica, nos quais o comportamento térmico influencia diretamente na formação e qualidade dos produtos obtidos.

4.3.2 Caracterizações da fase óleo (bio-óleos)

A seguir, serão apresentadas as análises de caracterização realizadas para o bio-óleo, a fim de compreender suas propriedades físico-químicas e estruturais. Para este produto serão abordadas as técnicas de determinação de teor de água por Karl Fischer, análise do Poder Calorífico Superior (PCS), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) e Análise Termogravimétrica/Calorimetria Diferencial (TGA/DTG). Essas análises são essenciais para avaliar a qualidade e a aplicabilidade do bio-óleo em diferentes processos.

4.3.2.1 Análise elementar

A caracterização dos bio-óleos obtidos por LT é essencial para avaliar seu potencial energético como combustível alternativo. A relação entre a composição elementar e o PCS é bem estabelecida, com maior razão H/C resultando em PCS mais alto e altos teores de oxigênio reduzindo o PCS. Dessa forma, a escolha da biomassa, do solvente e dos parâmetros operacionais influenciam diretamente as propriedades do bio-óleo, determinando sua qualidade e desempenho energético.

Considerando essas relações, foram selecionados quatro bio-óleos para análise comparativa. Os bio-óleos com maiores rendimentos, derivados de palha de cana-de-açúcar utilizando água e etanol como solventes, foram escolhidos para comparar o impacto do solvente na composição e no PCS. O bio-óleo obtido a partir do bagaço de cana e etanol foi

incluído devido à relevância do bagaço na matriz energética brasileira, sendo um dos principais resíduos lignocelulósicos disponíveis no país. Além disso, um bio-óleo derivado do eucalipto, processado com água, foi analisado para representar uma biomassa lenhosa, possibilitando a comparação com os demais materiais lignocelulósicos de menor densidade. A Tabela 15 apresenta os resultados da análise elementar, do poder calorífico superior (PCS) e do teor de água dos bio-óleos produzidos a partir de diferentes biomassas e solventes. Esses parâmetros são fundamentais para entender a estabilidade do combustível, a eficiência da combustão e a necessidade de tratamentos adicionais para adequação a aplicações industriais.

Tabela 15: Análise elementar, poder calorífico superior (PCS) e teor de água de bio-óleos produzidos a partir de diferentes biomassas e solventes.

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	10 H/C	Razão molar O/C	PCS (MJ/kg)	Água (%) em peso)
BE300-30	55,64	9,06	0,49	34,81	1,63	0,63	27,34	7,85
PA300-0	68,45	7,40	0,81	23,34	1,08	0,34	30,41	11,73
PE300-30	58,73	8,65	0,86	31,76	1,47	0,54	27,86	4,67
EA300-0	60,82	6,48	0,52	32,18	1,07	0,53	25,59	17,20

Elaborado pela autora (2025)

Os valores de PCS dos bio-óleos analisados variam entre 25,59 MJ/kg e 30,41 MJ/kg, refletindo diretamente suas composições elementares e teores de água. O bio-óleo PA300-0 apresenta o maior PCS (30,41 MJ/kg), o que pode ser atribuído ao seu alto teor de carbono (68,45%) e ao menor conteúdo de oxigênio (23,34%) em comparação com os demais. Em contrapartida, o bio-óleo EA300-0 exibe o menor PCS (25,59 MJ/kg), influenciado pelo seu menor teor de hidrogênio (6,48%) e segundo maior teor de oxigênio (32,18%). Essa relação inversa entre o teor de oxigênio e o PCS é bem estabelecida na literatura, pois a presença de oxigênio reduz a densidade energética do combustível, devido à menor quantidade de ligações C–C e C–H, responsáveis pela liberação de energia durante a combustão (Channiwala; Parikh, 2002; Marrari, 2024).

Para uma avaliação mais realista do potencial energético desses bio-óleos, os dados de composição elementar foram corrigidos para base seca, eliminando a influência da umidade. Em seguida, foi simulada uma condição ideal de desoxigenação completa (O = 0), mantendo

constantes os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. A estimativa do poder calorífico superior foi realizada com base na Equação 16 proposta por Channiwala e Parikh (2002):

$$PCS = 0,3491C + 1,178H - 0,1034O - 0,0151N + 0,0221S \quad (\text{Eq. 16})$$

onde C, H e N representam carbono, hidrogênio e nitrogênio (% em massa) na base seca.

Os valores obtidos foram de 32,65 MJ/kg para o bio-óleo BE300-30, 36,93 MJ/kg para o PA300-0, 32,18 MJ/kg para o PE300-30 e 34,82 MJ/kg para o EA300-0, evidenciando ganhos energéticos significativos em relação à condição da biomassa original.

Esses resultados demonstram que, após a remoção do oxigênio, os bio-óleos passam a apresentar PCS superiores ao do etanol anidro (29,7 MJ/kg), utilizado amplamente como biocombustível no Brasil. O bio-óleo PA300-0, por exemplo, atinge um valor estimado próximo ao do biodiesel (37–40 MJ/kg). Embora ainda inferiores aos valores típicos de gasolina e diesel (43–46 MJ/kg), os bio-óleos analisados apresentam potencial competitivo como combustíveis renováveis, especialmente se submetidos a processos de upgrading, como o hidrotratamento, que podem reduzir a acidez, melhorar a estabilidade térmica e elevar ainda mais sua qualidade energética.

4.3.2.2 CG-EM

Os bio-óleos foram analisados por GC-EM em duplicata, e as Tabelas 16 e 17 apresentam uma descrição detalhada dos componentes identificados. Para a análise apresentada nesta Tese, foram selecionados os bio-óleos com maior rendimento para cada condição experimental. No caso do bio-óleo de eucalipto-etanol, optou-se pelo segundo maior rendimento (com uma diferença de apenas 2 pontos percentuais), devido a imprevistos com a amostra de maior rendimento. Os compostos orgânicos no bio-óleo foram inicialmente classificados em oxigenados, nitrogenados, tiocompostos e hidrocarbonetos; adicionalmente, alguns grupos funcionais, como álcoois, fenóis, furanos, éteres e ésteres, também foram identificados. A análise por GC-MS detectou uma variedade de compostos utilizando a biblioteca NIST, com a Tabela 16 mostrando os compostos majoritários (com área superior a 1%) para as amostras obtidas com água como solvente e a Tabela 17 apresentando os compostos majoritários para as amostras com etanol como solvente, seguindo os mesmos critérios. No total, foram identificados 49 compostos para as amostras utilizando água como solvente e 37 compostos para as amostras com etanol como solvente.

Tabela 16: Composição química detalhada identificada pela análise de GC-MS dos bio-óleos (maiores rendimentos) usando água como solvente para as 4 biomassas. (Continua)

nº	Nome	Classe química	Fórmula Molecular	Área relativa (%)				Massa molecular (g/mol)
				BA300-0	PA300-0	EA300-0	PiA300-30	
1	tetrapentacontano	Hidrocarboneto	C ₅₄ H ₁₁₀	n.d.	2,74	n.d.	n.d.	759,4
2	tetracontano	Hidrocarboneto	C ₄₀ H ₈₂	8,99	1,33	n.d.	n.d.	563,1
3	hexatriacontano	Hidrocarboneto	C ₃₆ H ₇₄	n.d.	7,61	n.d.	n.d.	507
4	dotriacontano	Hidrocarboneto	C ₃₂ H ₆₆	9,25	n.d.	n.d.	n.d.	450,9
5	nonacosano	Hidrocarboneto	C ₂₉ H ₆₀	5,05	n.d.	n.d.	n.d.	408,8
6	3,7,11,15,18-pentaoxa-2,19-disilaeicosano, 2,2,19,19-tetrametil-	Oxigenados	C ₁₇ H ₄₀ O ₅ Si ₂	n.d.	1,80	n.d.	n.d.	380,7
7	octadecanoato de propila	Oxigenados	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	n.d.	3,34	n.d.	n.d.	326,6
8	ácido desidroabiético	Oxigenados	C ₂₀ H ₂₈ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	0,95	300,4
9	metil (Z)- octadec-9-enoato	Oxigenados	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1,08	n.d.	n.d.	n.d.	296,5
10	metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato	Oxigenados	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1,29	n.d.	n.d.	n.d.	294,5
11	ácido octadeca-9,12-dienoico	Oxigenados	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	n.d.	1,22	n.d.	n.d.	280,4
12	ácido hexadecanoico	Oxigenados	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	n.d.	1,22	n.d.	n.d.	256,42
13	ácido palmítico	Oxigenados	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	7,79	256,42
14	ácido 2,5-dimetoximandélico	Oxigenados	C ₁₀ H ₁₂ O ₅	n.d.	n.d.	0,81	n.d.	212,2
15	metil-2-hidroxipropanoato	Oxigenados	C ₈ H ₁₆ O ₆	5,75	n.d.	n.d.	n.d.	208,21
16	ácido azelaico	Oxigenados	C ₉ H ₁₆ O ₄	n.d.	n.d.	1,00	n.d.	188,22
17	1,5-decanodiol	Oxigenados	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	1,33	174,28

Tabela 16: Composição química detalhada identificada pela análise de GC-MS dos bio-óleos (maiores rendimentos) usando água como solvente para as 4 biomassas. (Continua)

nº	Nome	Classe química	Fórmula Molecular	Área relativa (%)				Massa molecular (g/mol)
				BA300-0	PA300-0	EA300-0	PiA300-30	
18	S-terc-butil 3-oxobutanotioato	Tiocompostos	C ₈ H ₁₄ O ₂ S	1,33	n.d.	n.d.	n.d.	174,26
19	1,5-decadienodiol	Oxigenados	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	1,05	170,25
20	álcool terpênico	Oxigenados	C ₁₀ H ₁₈ O	n.d.	n.d.	n.d.	2,68	154,25
21	4-hidroxi-3-metoxibenzoaldeído	Oxigenados	C ₈ H ₈ O ₃	n.d.	1,22	n.d.	n.d.	152,15
22	ácido pentônico, gama-lactona (9CI)	Oxigenados	C ₅ H ₈ O ₅	n.d.	n.d.	4,08	n.d.	148,11
23	ácido 2-etyl-hexanoico	Oxigenados	C ₈ H ₁₆ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	2,99	144,21
24	4-nitrofenol	Nitrogenados	C ₆ H ₅ NO ₃	n.d.	n.d.	3,05	n.d.	139,11
25	2-pentoxietanol	Oxigenados	C ₇ H ₁₆ O ₂	n.d.	26,76	n.d.	n.d.	132,2
26	3-hidroxiprolina	Nitrogenados	C ₅ H ₉ NO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	9,67	131,13
27	n-Octenol	Oxigenados	C ₈ H ₁₆ O	n.d.	4,41	n.d.	n.d.	128,21
28	2-metoxifenol	Oxigenados	C ₇ H ₈ O ₂	n.d.	1,07	n.d.	n.d.	124,14
29	3,5-dimetilfenol	Oxigenados	C ₈ H ₁₀ O	1,16	2,52	n.d.	n.d.	122,16
30	2-pantan-2-iloxirano	Oxigenados	C ₇ H ₁₄ O	n.d.	4,74	n.d.	n.d.	114,19
31	ácido 2,3-di-hidroxipropanoico	Oxigenados	C ₃ H ₆ O ₄	1,42	2,02	n.d.	n.d.	106,08
32	2-metil-1,3-butanodiol	Oxigenados	C ₅ H ₁₂ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	4,03	104,15
33	ácido 4-hidroxibutanoico	Oxigenados	C ₄ H ₈ O ₃	n.d.	n.d.	3,46	n.d.	104,10

Tabela 16: Composição química detalhada identificada pela análise de GC-MS dos bio-óleos (maiores rendimentos) usando água como solvente para as 4 biomassas. (Conclusão)

nº	Nome	Classe química	Fórmula Molecular	Área relativa (%)				Massa molecular (g/mol)
				BA300-0	PA300-0	EA300-0	PiA300-30	
34	2-metilpentano-1-ol	Oxigenados	C ₆ H ₁₄ O	n.d.	n.d.	n.d.	4,69	102,17
35	fenol	Oxigenados	C ₆ H ₆ O	n.d.	1,36	n.d.	n.d.	94,11
36	propano-1,2,3-triol	Oxigenados	C ₃ H ₈ O ₃	n.d.	13,06	n.d.	n.d.	92,09
37	1,2,3-propanotriol	Oxigenados	C ₃ H ₈ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	4,80	92,09
38	ácido 2-hidroxipropanoico	Oxigenados	C ₃ H ₆ O ₃	3,39	4,83	3,26	n.d.	90,08
39	1-pentanol	Oxigenados	C ₅ H ₁₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	14,88	88,15
40	2,2-Dimetil-1-propanol	Oxigenados	C ₅ H ₁₂ O	n.d.	n.d.	60,23	n.d.	88,15
41	acetato de etila	Oxigenados	C ₄ H ₈ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	53,12	88,11
42	ácido butanoico	Oxigenados	C ₄ H ₈ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	5,54	88,11
43	3-metilpropan-1-ol	Oxigenados	C ₄ H ₁₀ O	40,46	n.d.	n.d.	n.d.	74,12
44	ácido propanoico	Oxigenados	C ₃ H ₆ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	5,99	74,08
45	etano-1,2-diol	Oxigenados	C ₂ H ₆ O ₂	2,03	n.d.	n.d.	n.d.	62,07
46	ácido acético	Oxigenados	C ₂ H ₄ O ₂	n.d.	n.d.	2,42	n.d.	60,05
47	prop-1-en-1-ol	Oxigenados	C ₃ H ₆ O	6,97	3,50	n.d.	n.d.	58,08
48	etanol	Oxigenados	C ₂ H ₆ O	n.d.	1,12	n.d.	n.d.	46,07
49	etanamina	Nitrogenados	C ₂ H ₇ N	1,59	3,04	1,76	n.d.	45,08

n.d.: não detectado dentro da especificação.

Elaborado pela autora (2025)

Tabela 17: Composição química detalhada identificada pela análise de GC-MS dos bio-óleos (maiores rendimentos) usando etanol como solvente para as 4 biomassas. (Continua)

nº	Nome	Classe química	Fórmula Molecular	Área relativa (%)				Massa molecular (g/mol)
				BE300-30	PE300-30	EE300-30*	PiE300-30	
1	metilglucofuranosídeo	Oxigenados	C ₆ H ₁₂ O ₅	n.d.	n.d.	2,93	n.d.	194,17
2	1,5-decanodiol	Oxigenados	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	8,13	174,28
3	ácido 4-metoxi-3-hidroxibenzóico	Oxigenados	C ₇ H ₈ O ₄	n.d.	n.d.	1,92	n.d.	168,14
4	3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído	Oxigenados	C ₈ H ₈ O ₃	n.d.	3,41	n.d.	2,62	152,15
5	ácido 4-metoxi-benzaldeído	Oxigenados	C ₈ H ₈ O ₃	2,38	n.d.	n.d.	n.d.	152,15
6	metilarabinofuranosídeo	Oxigenados	C ₅ H ₁₀ O ₅	n.d.	n.d.	2,33	n.d.	150,13
7	3-hidroxiprolina	Nitrogenados	C ₅ H ₉ NO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	3,02	147,13
8	4-nitrofenol	Nitrogenados	C ₆ H ₅ NO ₃	n.d.	n.d.	2,43	n.d.	139,11
9	prop-2-enil butanoato	Oxigenados	C ₇ H ₁₂ O ₂	n.d.	16,82	n.d.	n.d.	128,17
10	ácido 2-furanoacético	Oxigenados	C ₆ H ₆ O ₃	4,42	n.d.	n.d.	n.d.	126,11
11	2-metoxifenol	Oxigenados	C ₇ H ₈ O ₂	n.d.	n.d.	n.d.	5,53	124,14
12	3,5-dimetilfenol	Oxigenados	C ₈ H ₁₀ O	n.d.	3,50	n.d.	n.d.	122,16
13	xileno	Oxigenados	C ₈ H ₁₀	3,40	n.d.	n.d.	n.d.	106,16
14	2-metil-1,2-propandiol	Oxigenados	C ₅ H ₁₂ O ₂	n.d.	n.d.	1,50	n.d.	104,15
15	ácido 4-hidroxibutanoico	Oxigenados	C ₄ H ₈ O ₃	n.d.	n.d.	2,22	n.d.	104,11
16	ácido 4-pentenoico	Oxigenados	C ₅ H ₈ O ₂	6,33	n.d.	n.d.	n.d.	100,13
17	propano-1,2,3-triol	Oxigenados	C ₃ H ₈ O ₃	n.d.	5,84	n.d.	2,28	92,09

Tabela 17: Composição química detalhada identificada pela análise de GC-MS dos bio-óleos (maiores rendimentos) usando etanol como solvente para as 4 biomassas. (Conclusão)

nº	Nome	Classe química	Fórmula Molecular	Área relativa (%)				Massa molecular (g/mol)
				BE300-30	PE300-30	EE300-30*	PiE300-30	
35	acroleína	Oxigenados	C ₃ H ₄ O	19,12	n.d.	n.d.	n.d.	56,06
36	etanol	Oxigenados	C ₂ H ₆ O	n.d.	n.d.	n.d.	10,31	46,08
37	etilamina	Nitrogenados	C ₂ H ₇ N	n.d.	n.d.	n.d.	2,05	45,08

*Amostra utilizada do segundo maior rendimento. n.d.: não detectado dentro da especificação.

Elaborado pela autora (2025)

As Tabelas 16 e 17 mostram a variação da seletividade dos compostos no bio-óleo em função das biomassas empregadas e do solvente utilizado. Em todas as amostras, os compostos oxigenados foram os constituintes majoritários. Quando a água foi utilizada como solvente (Tabela 16), os bio-óleos obtidos a partir do bagaço e da palha de cana-de-açúcar apresentaram os hidrocarbonetos como a segunda fração mais abundante, seguidos pelos compostos nitrogenados e pelos tiosulfatos. Para o eucalipto e o *Pinus*, a fração nitrogenada foi mais representativa que a de hidrocarbonetos.

Nos experimentos conduzidos com etanol como solvente (Tabela 17), a distribuição dos compostos seguiu a mesma tendência para todas as biomassas analisadas: oxigenados > nitrogenados > hidrocarbonetos, com ausência de identificação de tiosulfatos. A maior predominância de compostos oxigenados nos bio-óleos obtidos com etanol pode ser atribuída ao próprio comportamento do solvente durante a liquefação térmica. Segundo Öcal, Recepoglu e Yüksel (2024), solventes alcoólicos como o etanol favorecem a solubilização e a preservação de grupos funcionais oxigenados, como fenóis, ácidos, álcoois e cetonas, além de participarem de reações químicas que resultam na formação de ésteres e éteres. Esses autores observaram que a liquefação de madeira de carvalho com etanol resultou em bio-óleos ricos em compostos oxigenados, com distribuição semelhante à observada neste trabalho.

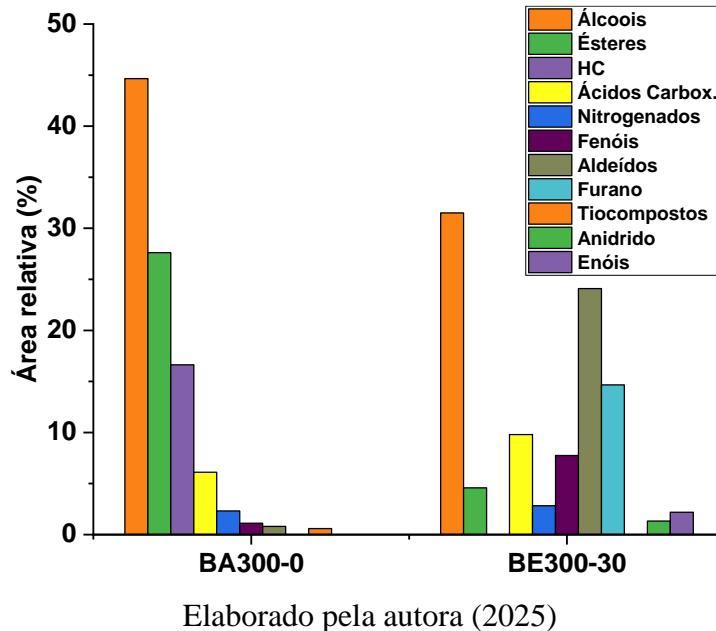
Esse comportamento pode ser explicado tanto pela polaridade do etanol, que facilita a extração de compostos oxigenados da matriz lignocelulósica, quanto pela sua reatividade, que contribui para a formação de novos produtos oxigenados durante o processo.

A menor formação de hidrocarbonetos nos bio-óleos obtidos a partir do eucalipto e do *Pinus* pode estar associada à rota de degradação da lignina sob as condições operacionais adotadas, que favorece a formação de compostos oxigenados, como fenóis e ácidos carboxílicos, em vez da conversão para hidrocarbonetos. Além disso, a presença de metais alcalinos, como potássio (K) e sódio (Na), pode influenciar a seletividade dos produtos. Esses elementos são conhecidos por catalisar reações de desoxigenação, podendo reduzir a fração de compostos oxigenados. No entanto, o destino desses compostos depende do ambiente reacional, podendo resultar na formação de fenóis, ácidos carboxílicos ou até mesmo na conversão para material carbonáceo, em vez da geração expressiva de hidrocarbonetos (Crawford, 1981; Masarin, 2012; Venson et al., 2015).

Os componentes do bio-óleo (Tabelas 16 e 17) foram agrupados em classes químicas específicas, incluindo compostos oxigenados (como álcoois, fenóis, ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e lactonas), compostos nitrogenados (aminas e piridinas),

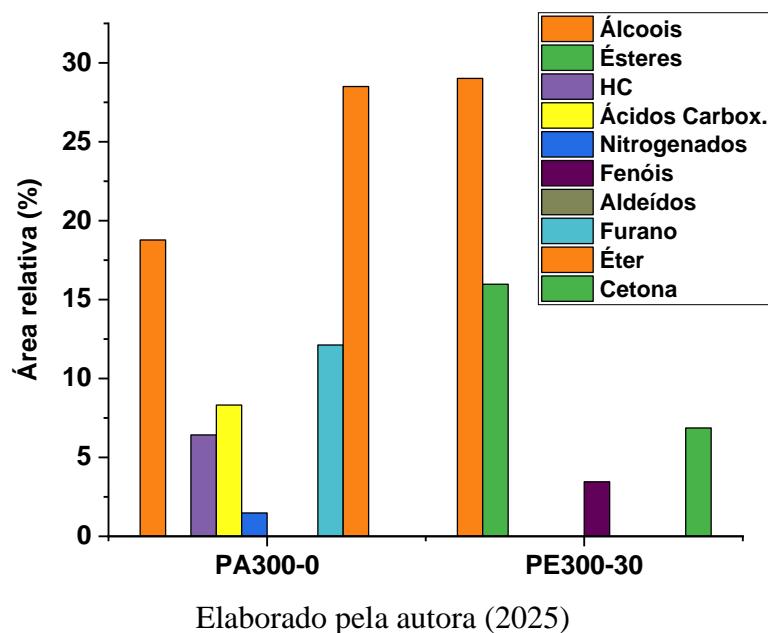
hidrocarbonetos, furano e compostos sulfurados (tiocompostos). As Figuras 41 a 44 ilustram a distribuição desses compostos, destacando o impacto do solvente utilizado na conversão de cada biomassa. Cada figura apresenta a comparação entre os bio-óleos obtidos com água e com etanol para uma mesma biomassa: bagaço de cana-de-açúcar (Figura 41), palha de cana-de-açúcar (Figura 42), eucalipto (Figura 43) e *Pinus* (Figura 44).

Figura 41: Comparativo da composição entre os bio-óleos de bagaço de cana-de-açúcar



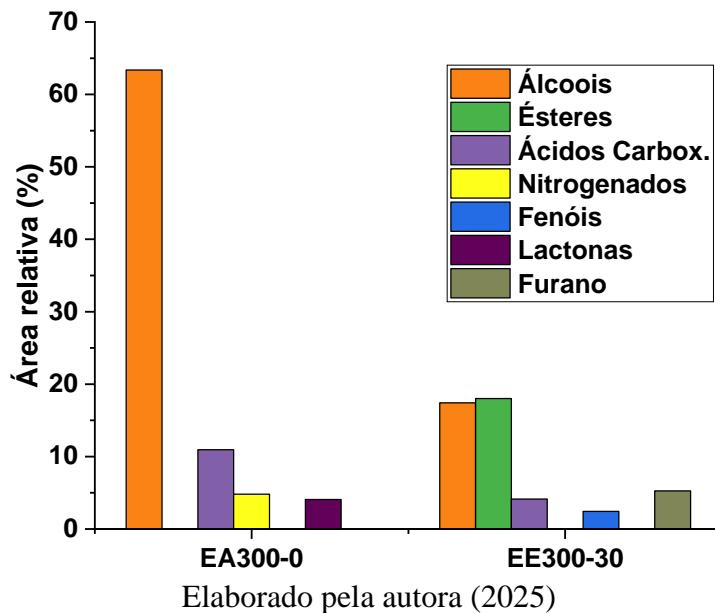
Elaborado pela autora (2025)

Figura 42: Comparativo da composição entre os bio-óleos de palha de cana-de-açúcar



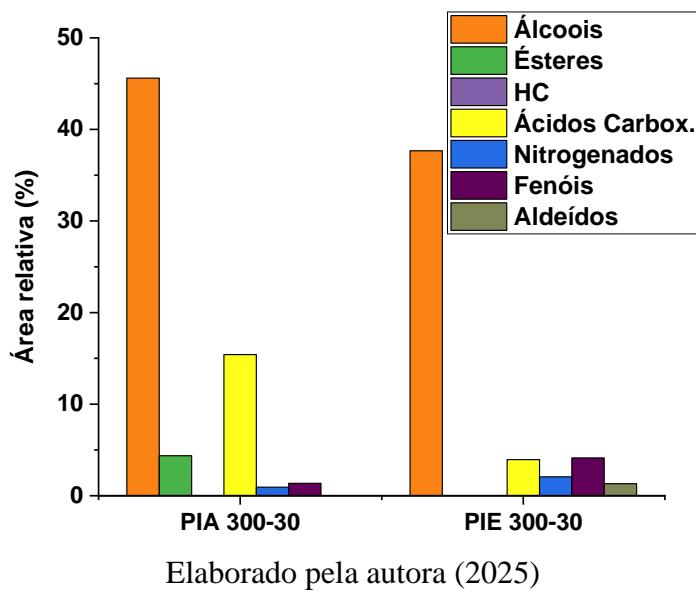
Elaborado pela autora (2025)

Figura 43: Comparativo da composição entre os bio-óleos de eucalipto



Elaborado pela autora (2025)

Figura 44: Comparativo da composição entre os bio-óleos de *Pinus*



Elaborado pela autora (2025)

Para a palha de cana-de-açúcar, observou-se que as concentrações de álcoois, fenóis, ésteres e cetonas aumentaram no bio-óleo obtido com etanol (PE300-30) em relação ao obtido com água (PA300-0). Esse comportamento pode ser atribuído à participação do etanol em reações de transesterificação e eterificação, além de seu papel como doador de hidrogênio, o que contribui para a estabilização de compostos oxigenados, como fenóis e álcoois. Essa tendência também foi observada por Patil *et al.* (2014) e Demirkaya *et al.* (2019), que destacam o papel ativo do etanol não apenas como solvente, mas como reagente que favorece a formação e preservação de compostos leves e funcionalizados.

Furanos e éteres foram identificados com maior teor no bio-óleo produzido com água (BA300-0) e praticamente não foram identificados quando o solvente foi o etanol (BE300-30). Isso pode ocorrer porque a água favorece reações de hidrólise e ciclização da celulose e hemicelulose, levando à formação de compostos furânicos. O etanol, por outro lado, pode reagir com intermediários da degradação da biomassa, evitando a formação desses compostos. Anidridos foram detectados apenas no bio-óleo obtido com etanol (BE300-30), estando ausentes na amostra com água (BA300-0). Isso pode ser explicado pela atuação do etanol como reagente em reações de esterificação e ciclização, favorecendo a formação de anidridos a partir de ácidos carboxílicos (Demirkaya et al., 2019; Patil et al., 2014). Em meio aquoso, por outro lado, esses ácidos tendem a permanecer estáveis ou são convertidos em produtos hidrossolúveis, o que dificulta a formação de estruturas cíclicas como os anidridos (Beims et al., 2020).

Hidrocarbonetos (HC) estão presentes apenas no bio-óleo obtido com água (BA300-0) e ausentes no bio-óleo com etanol (BE300-30). A água pode ter facilitado reações de desoxigenação parcial, promovendo a formação de hidrocarbonetos a partir de compostos oxigenados. No meio etanólico, as reações podem ter seguido uma rota diferente, resultando na formação de outros produtos em vez de hidrocarbonetos.

A concentração de aldeídos aumentou significativamente quando o solvente foi o etanol (BE300-30) em comparação com a água (BA300-0). Esse resultado pode estar relacionado à natureza redutora do etanol, que limita a conversão de aldeídos em ácidos carboxílicos ou outros produtos mais estáveis. Além disso, a decomposição térmica da lignina e dos carboidratos pode ter gerado aldeídos como produtos intermediários, que foram preservados no meio etanólico. Segundo Demirkaya et al. (2019), esse comportamento ocorre porque o etanol inibe reações de oxidação secundária, enquanto Beims et al. (2020) destacam que a estabilização de intermediários como aldeídos está diretamente ligada ao tipo de solvente utilizado.

Álcoois foram os compostos majoritários em ambos os solventes, mas a composição de álcoois e ésteres aumentou significativamente no etanol (PE300-30). Esse comportamento pode estar associado à reação direta do etanol com produtos de degradação da lignina e da hemicelulose, levando à formação de ésteres e álcoois. É válido lembrar que a etapa de remoção do etanol foi realizada por rotaevaporação a 90 °C sob pressão reduzida (-150 mmHg) durante cerca de 2 horas, condição que favorece a eliminação do solvente; contudo, a presença residual de etanol não pode ser totalmente descartada, uma vez que a interação com

compostos polares e a possível formação de misturas azeotrópicas podem dificultar sua evaporação completa, o que poderia influenciar a detecção desses compostos na análise por CG-EM. Furanos e éteres foram detectados apenas na LT com água (PA300-0), semelhante ao que ocorreu com o bagaço, sugerindo que a degradação térmica da celulose e da hemicelulose na presença de água favorece a formação desses compostos.

Ácidos carboxílicos também tiveram teores mais elevados na LT com água, enquanto o uso de etanol reduziu sua quantidade. Isso pode ser explicado pela conversão de ácidos carboxílicos em ésteres via esterificação no ambiente com etanol. As concentrações de fenóis e cetonas aumentaram no etanol, indicando que esse solvente contribuiu para a preservação de compostos fenólicos derivados da lignina.

O bagaço apresentou maior diversidade de compostos oxigenados do que a palha, com presença significativa de álcoois, aldeídos e furanos quando o solvente foi o etanol. Isso pode ser atribuído ao maior teor de lignina no bagaço, que favoreceu a formação de compostos fenólicos e ácidos que podem se converter em anidridos. A palha teve uma maior fração de furanos e éteres quando a HTL foi realizada com água, enquanto esses compostos foram menos expressivos no bagaço. Isso pode indicar que a palha tem uma fração de hemicelulose mais suscetível à conversão em furanos sob as condições operacionais investigadas.

Os hidrocarbonetos foram mais abundantes na palha do que no bagaço quando a LT foi realizada com água. Isso pode estar relacionado à composição química da biomassa e à influência dos metais presentes na palha, que podem atuar como catalisadores de reações de desoxigenação.

Para o eucalipto, a LT com água (EA300-0) levou à produção de um bio-óleo rico em álcoois, enquanto a LT com etanol (EE300-30) resultou em uma composição mais diversificada, com maior presença de álcoois, ésteres, ácidos carboxílicos e furanos. O etanol, além de atuar como solvente, promove reações secundárias como esterificação e estabilização de compostos fenólicos, o que pode impactar na qualidade do bio-óleo final.

Utilizando *Pinus*, os álcoois são os compostos predominantes em ambas as amostras, mas ligeiramente mais elevados em PiA300-30, indicando que a LT em água favorece sua formação. Os ácidos carboxílicos estão presentes em maior quantidade em PiA300-30, sugerindo que a LT em água favorece a degradação oxidativa da biomassa, resultando em mais compostos ácidos.

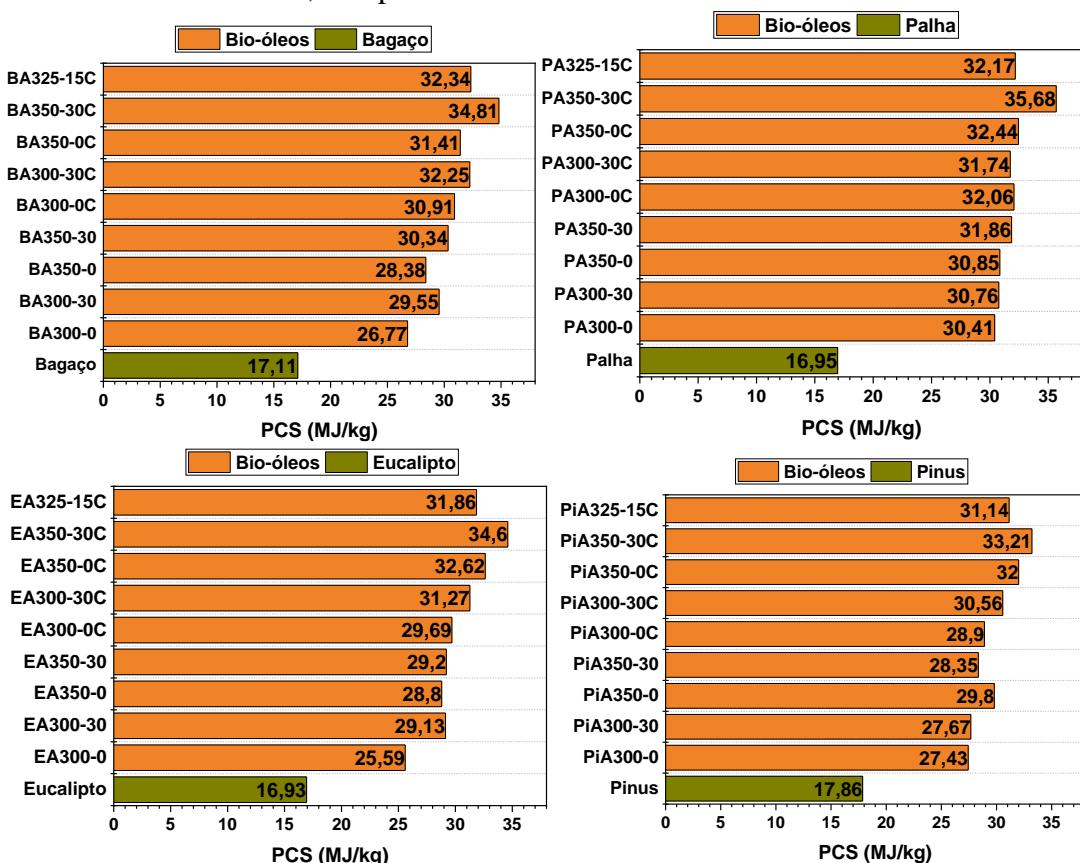
A LT com água (PiA 300-30) resultou em um bio-óleo rico em álcoois e ácidos carboxílicos, indicando maior degradação térmica da biomassa e possível instabilidade

química. Para o experimento PiE300-30, a fração de ácidos carboxílicos foi menor, possivelmente devido à ação do etanol, que pode reduzir a formação desses compostos por meio de reações secundárias, como esterificação, mesmo que os ésteres não tenham sido detectados no bio-óleo.

4.3.2.3 Poder Calorífico Superior (PCS)

O Poder Calorífico Superior (PCS) é um parâmetro fundamental para avaliar o potencial energético dos bio-óleos gerados na LT. Nesta seção, são apresentados os valores de PCS obtidos para os bio-óleos produzidos a partir das quatro biomassas investigadas (bagaço e palha de cana-de-açúcar, *Pinus* e eucalipto), considerando ambos os solventes utilizados no processo (água e etanol). A Figura 45 exibe os resultados dos experimentos realizados com água como solvente, enquanto a Figura 46 apresenta os dados dos experimentos com etanol. Para fins comparativos, cada gráfico inclui o PCS da biomassa *in natura* correspondente, permitindo uma análise da densificação energética promovida pelo processo de LT.

Figura 45: Poder Calorífico Superior (PCS) dos bio-óleos obtidos por LT com água como solvente, comparado ao PCS das biomassas *in natura*.

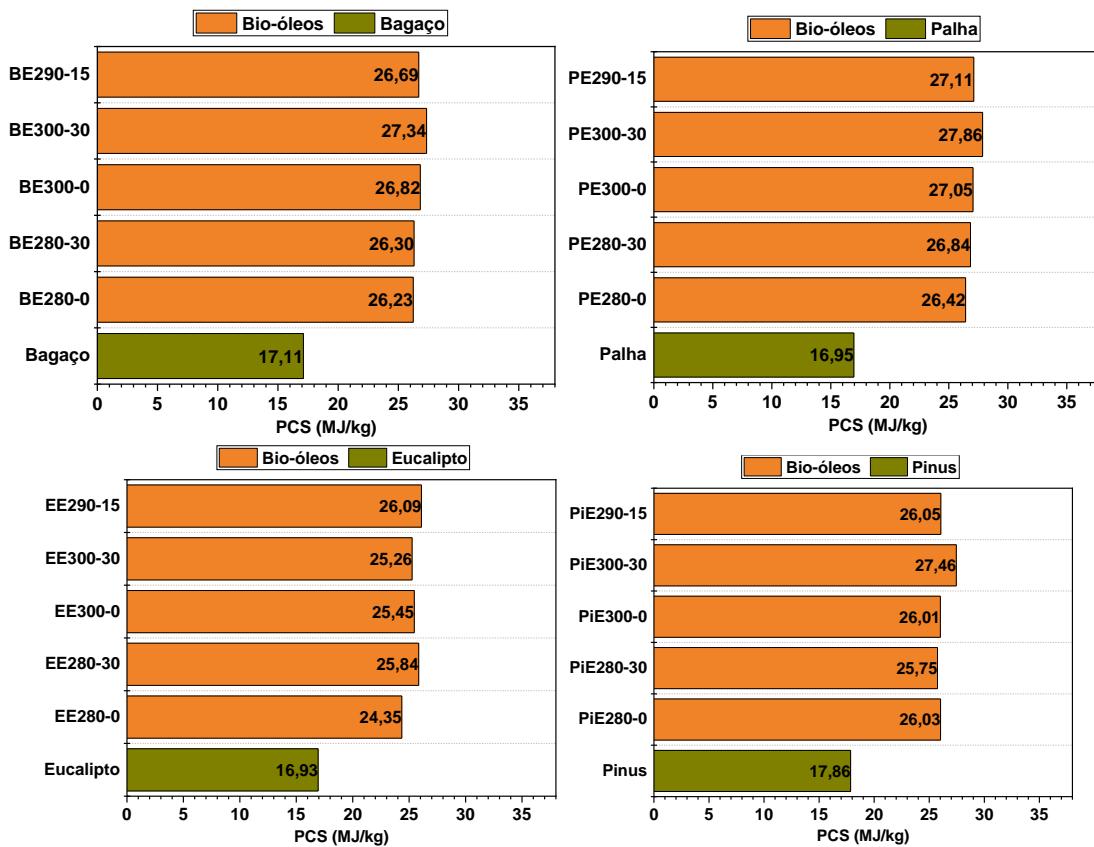


Elaborado pela autora (2025)

Utilizando água como solvente, os maiores PCS dos bio-óleos foram obtidos a 350 °C e 30 minutos de reação, evidenciando que o aumento da temperatura e do tempo favorece esse parâmetro. Esses resultados, em concordância com Nagappan *et al.*, (2021) e Peterson *et al.*, (2008), são atribuídos ao maior rendimento de reações de descarboxilação, desaminação e desidratação, que promovem a formação de hidrocarbonetos. Temperaturas próximas ao ponto crítico da água (374 °C e 221 bar) também favorecem a liquefação e a hidrólise.

A presença de catalisador contribuiu para o aumento do PCS: os bio-óleos com K₂CO₃ apresentaram valores superiores aos sem catalisador. Resultados semelhantes foram observados por Seehar *et al.* (2021) e Akhtar; Kuang e Amin (2010), que destacaram o papel de catalisadores básicos na elevação da razão H/C e na maior produção de alcanos. Nunes *et al.* (2021), usando bagaço de cana-de-açúcar e K₂CO₃, obtiveram PCS entre 19 e 21,2 MJ/kg em reações de 250–300 °C e 0–30 min. Embora os valores tenham sido menores, o comportamento foi semelhante: os maiores PCSs foram obtidos sob condições máximas; os menores, nas inferiores.

Figura 46: Poder Calorífico Superior (PCS) dos bio-óleos obtidos por LT com etanol como solvente, comparado ao PCS das biomassas in natura.



Elaborado pela autora (2025)

Para o bagaço de cana-de-açúcar, Baloch *et al.* (2018) encontraram comportamento semelhante na faixa de temperatura de 240°C até 280°C com tempos de reação de 60 minutos onde aumento da temperatura resultou no aumento dos poderes caloríficos que variaram entre 19-23 MJ/kg.

Wu *et al.* (2019) avaliaram a liquefação térmica de eucalipto utilizando etanol como solvente na faixa de temperatura entre 260°C e 320°C e um tempo de reação fixo de 30 minutos. O comportamento da variável temperatura influenciou positivamente o poder calórico dos bio-óleos desde os 260°C.

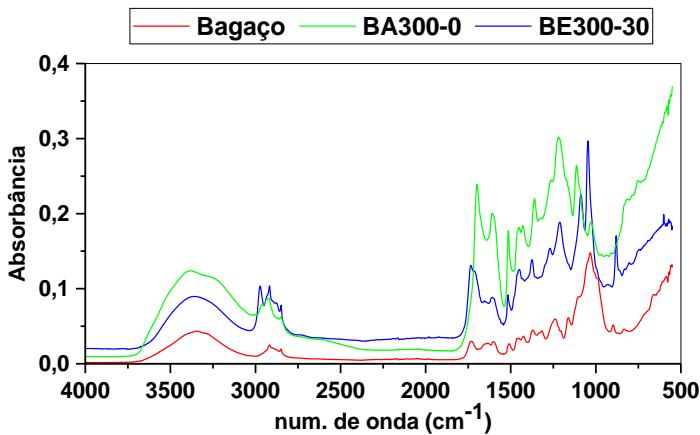
Além disso, observa-se que as condições de processamento influenciam diretamente o PCS dos bio-óleos. De modo geral, os maiores valores de PCS foram obtidos nas condições com uso de catalisador (K_2CO_3) a 300 °C por 30 minutos, especialmente para o bagaço (34,81 MJ/kg), palha (35,68 MJ/kg), eucalipto (34,60 MJ/kg) e pinus (33,21 MJ/kg). Esses resultados sugerem que a presença do catalisador favoreceu reações que levaram à formação de compostos mais energéticos, possivelmente via desoxigenação, craqueamento e repolimerização de fragmentos lignocelulósicos, aumentando a densidade energética do produto líquido. Tal comportamento é consistente com outros estudos que reportam o uso de carbonatos alcalinos como promotores da qualidade do bio-óleo (Chumpoo; Prasassarakich, 2010; Beims *et al.*, 2020; Patil *et al.*, 2014).

Em alguns casos, o PCS do bio-óleo mais que dobrou em relação ao PCS da biomassa original, evidenciando o adensamento energético promovido pelo processo. Assim, para viabilizar o uso do bio-óleo como combustível, é necessário um *upgrade* que remova componentes indesejáveis, como o oxigênio (desoxigenação), elevando ainda mais seu poder calorífico (Beims *et al.*, 2020).

4.3.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos Bio-Óleos Obtidos por LT

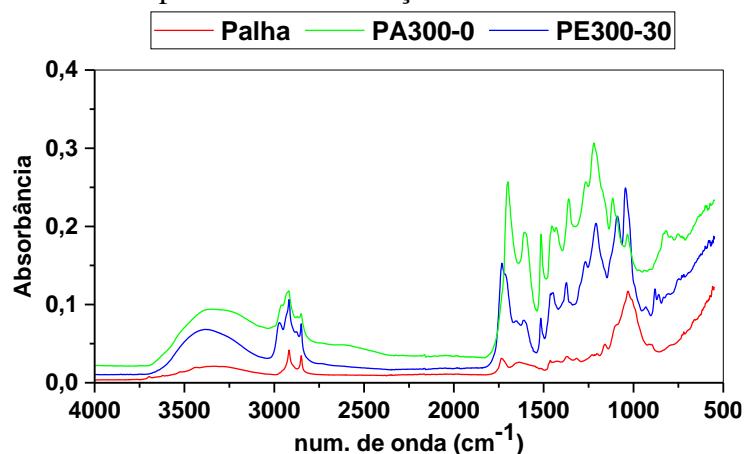
As Figuras 47 a 50 apresentam os espectros de FTIR das biomassas bagaço de cana, palha de cana, eucalipto e *Pinus*, respectivamente, comparando cada biomassa in natura com os bio-óleos obtidos por liquefação térmica em água e etanol, nas condições de maior rendimento para cada solvente. A seguir, discutem-se as principais alterações observadas nos perfis espectrais, com vistas a identificar a presença de compostos oxigenados e avaliar o grau de degradação das estruturas lignocelulósicas.

Figura 47: Análise espectroscópica (FTIR) dos bio-óleos produzidos com água e etanol e do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*



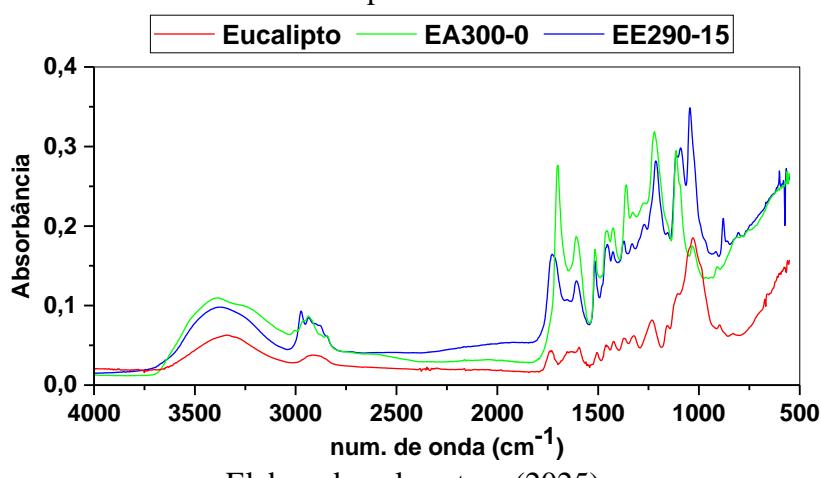
Elaborado pela autora (2025)

Figura 48: Análise espectroscópica (FTIR) dos bio-óleos produzidos com água e etanol e da palha de cana-de-açúcar *in natura*



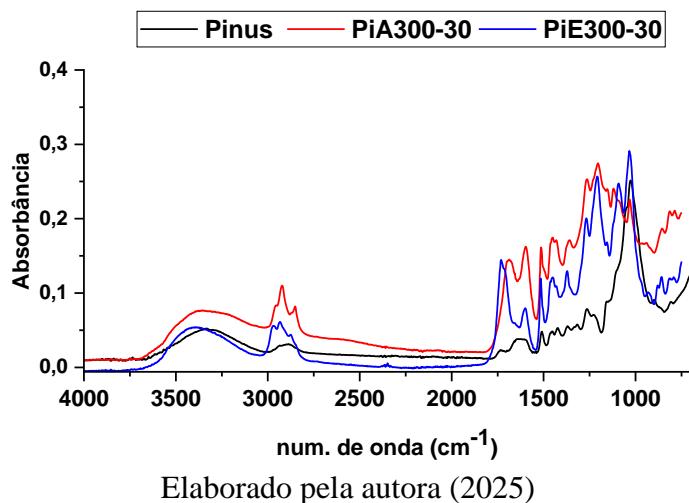
Elaborado pela autora (2025)

Figura 49: Análise espectroscópica (FTIR) dos bio-óleos produzidos com água e etanol e do eucalipto *in natura*



Elaborado pela autora (2025)

Figura 50: Análise espectroscópica (FTIR) dos bio-óleos produzidos com água e etanol e do *Pinus in natura*



Elaborado pela autora (2025)

Os resultados de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com o objetivo de identificar qualitativamente os grupos funcionais presentes nos bio-óleos obtidos por LT das biomassas estudadas. As regiões espectrais de maior relevância incluíram: 3200–3600 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento O–H (álcoois e ácidos); 2800–3000 cm^{-1} , associada ao estiramento C–H de cadeias alifáticas; ~1700 cm^{-1} , relacionada a grupos carbonílicos (C=O) de ácidos, ésteres e cetonas; e 1000–1300 cm^{-1} , correspondente às vibrações C–O (álcoois, éteres e fenóis).

Desvios de linha de base observados em alguns espectros foram atribuídos a efeitos ópticos durante a coleta dos dados. Para minimizá-los e permitir melhor comparação entre amostras, foi aplicada correção automática de linha de base com o auxílio da ferramenta Peak Analyzer, disponível no software Origin 2024 (OriginLab Corporation, Northampton, Massachusetts, Estados Unidos). A análise espectral foi conduzida qualitativamente, com base na literatura especializada sobre constituintes típicos de biomassas lignocelulósicas e seus produtos derivados por processos termoquímicos.

A análise FTIR dos bio-óleos derivados das diferentes biomassas e solventes revelou alterações estruturais significativas, refletindo as reações promovidas pela liquefação térmica. A banda de grupos hidroxila (O–H), na faixa de 3200–3400 cm^{-1} , fortemente presente nas biomassas, foi substancialmente reduzida nos bio-óleos, especialmente com etanol. Isso sugere que o etanol favorece reações de desidratação, como demonstrado por Hao *et al.* (2023) e Wang *et al.* (2023), estabilizando intermediários como álcoois e fenóis. Já as bandas C–H alifáticas (2920–2850 cm^{-1}) se intensificaram nos bio-óleos, notadamente com etanol,

refletindo a fragmentação da biomassa e a formação de compostos alifáticos, como hidrocarbonetos e parafínicos (Li *et al.*, 2015; Lin e Zhou, 2024).

A presença de grupos carbonílicos (C=O) na faixa de 1700–1720 cm⁻¹ foi mais marcante nas amostras com água, indicando formação de ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas, típicos da LT aquosa (Ahmed Baloch *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2015). Já a faixa de 1600–1500 cm⁻¹, associada a ligações C=C aromáticas, se intensificou nas amostras líquidas, sobretudo de eucalipto e *Pinus*, biomassas com ligninas mais recalcitrantes e aromáticas. A persistência dessas bandas sugere preservação de fragmentos aromáticos da lignina, especialmente com etanol (Rizzo e Chiaramonti, 2022).

A região de 1260–1000 cm⁻¹, atribuída às vibrações C–O de álcoois, éteres e fenóis, foi mais intensa nos bio-óleos com etanol, corroborando sua ação na formação e estabilização de compostos oxigenados solúveis e voláteis (Ahmed Baloch *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2023). Esses resultados indicam que a LT em água gera bio-óleos mais oxigenados e polares, enquanto o etanol favorece produtos mais hidrofóbicos, ricos em éteres e cadeias alifáticas.

4.3.2.4 Verificação da homogeneidade do bio-óleo através de MEV

A homogeneidade do bio-óleo pode ser verificada pela análise do teor de sólidos na amostra, realizada por microscopia. O bio-óleo deve estar em fase única, sem sólidos ou cristais de polimerização (Oasmaa e Peacocke, 2010). Assim, foi feita a caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e complementada por espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS), para detectar heterogeneidades, depósitos sólidos, sinais de polimerização ou variações elementares que comprometam a estabilidade. As imagens, obtidas em diferentes ampliações, correspondem a amostras previamente metalizadas com ouro.

Foram analisados os bio-óleos obtidos nas condições de maior rendimento com água e etanol para as biomassas palha de cana, eucalipto e *Pinus*. No caso do bagaço de cana, foi possível analisar apenas o bio-óleo obtido com etanol, uma vez que a amostra correspondente ao solvente aquoso havia sido completamente consumida em análises anteriores. Os bio-óleos foram analisados à temperatura ambiente. As Figuras 51 a 54 mostram as imagens obtidas para cada biomassa submetida à liquefação térmica.

Figura 51: Análise morfológica e elementar (qualitativa/semi-quantitativa) do bio-óleo de LT de bagaço com etanol via MEV e EDS (10 μ m).

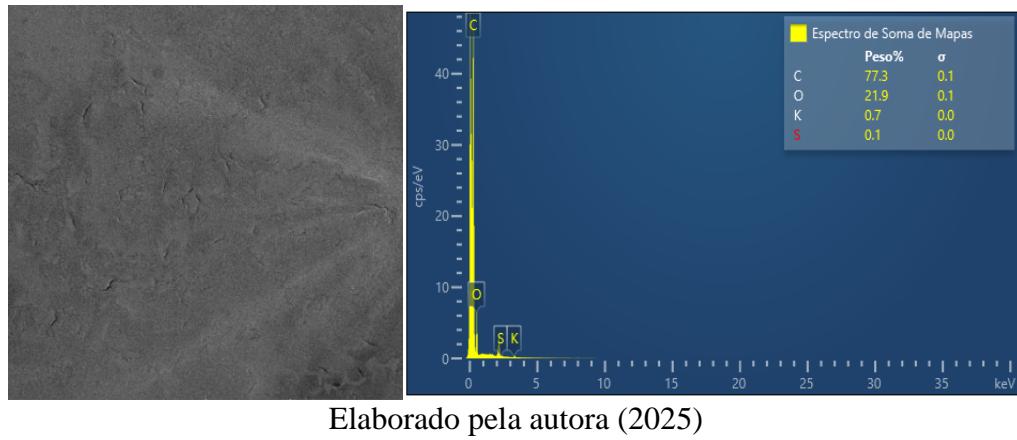


Figura 52: Análise morfológica e elementar (qualitativa/semi-quantitativa) do bio-óleo de LT de palha com água (a) e etanol (b) via MEV e EDS (20 μ m).

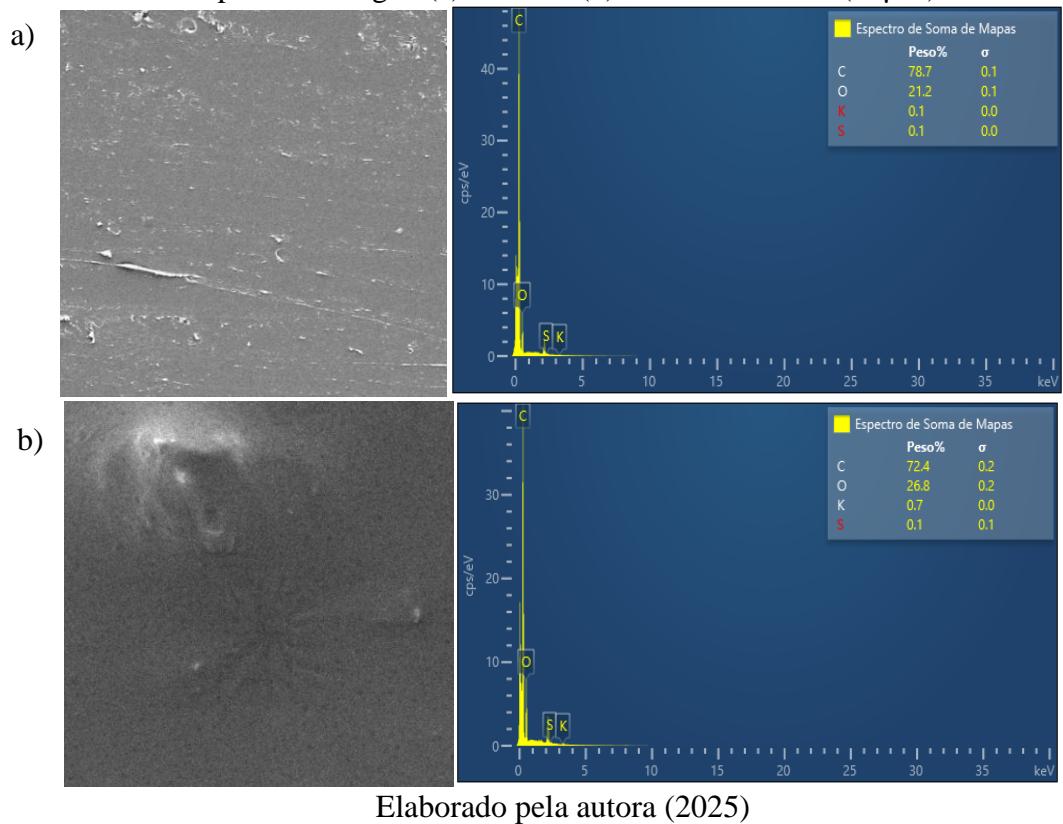


Figura 53: Análise morfológica e elementar (qualitativa/semi-quantitativa) do bio-óleo de LT de eucalipto com água (a) e etanol (b) via MEV e EDS (100µm e 20µm).

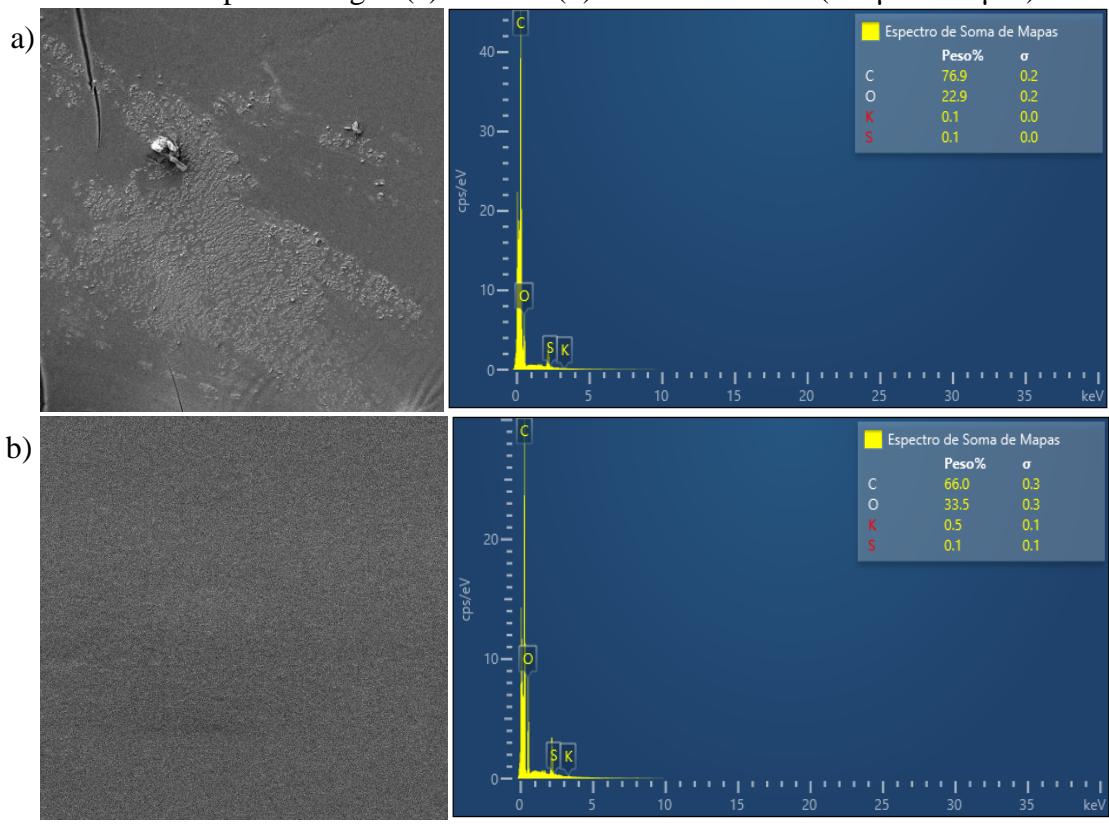
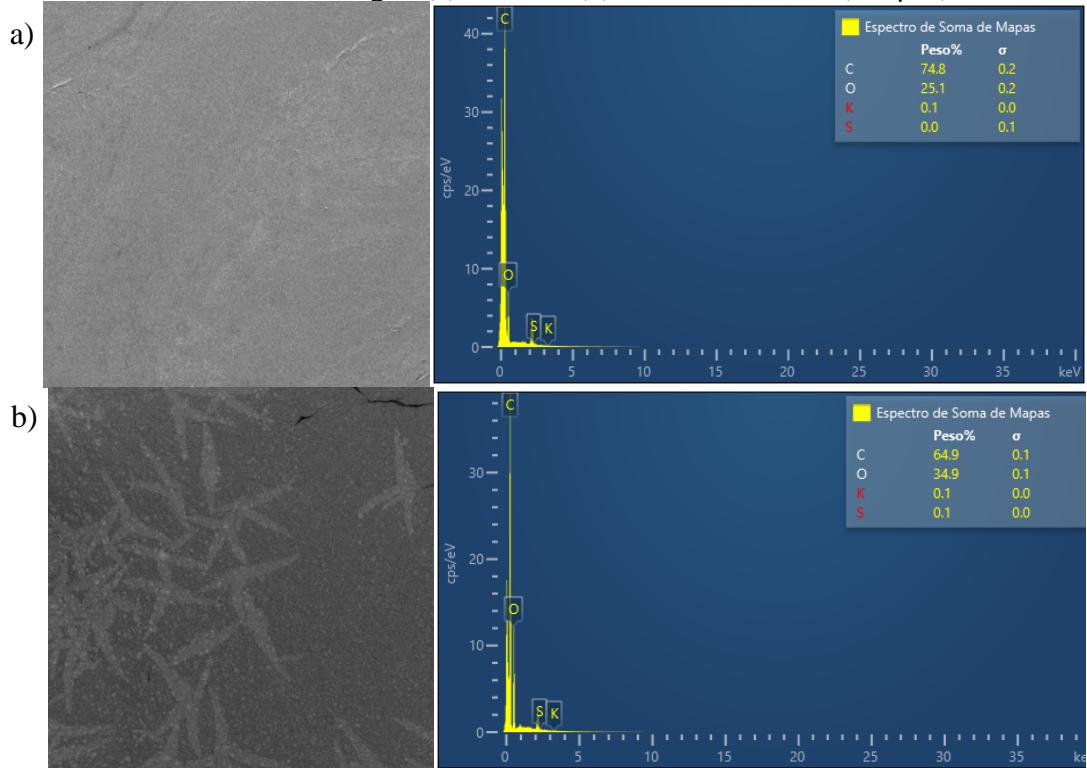


Figura 54: Análise morfológica e elementar (qualitativa/semi-quantitativa) do bio-óleo de LT de *Pinus* com água (a) e etanol (b) via MEV e EDS (200µm).



Elaborado pela autora (2025)

Todas as amostras de bio-óleo apresentaram alta viscosidade. Durante o processo de metalização, no entanto, foram observadas rachaduras em algumas regiões, indicando o rompimento da camada superficial formada pelo espalhamento do bio-óleo. Esse efeito pode estar relacionado à contração da amostra devido à deposição do material condutor ou à tensão gerada pelo vácuo do equipamento. Apesar disso, foi possível realizar a análise em áreas não afetadas pelas rachaduras, garantindo dados representativos da morfologia do bio-óleo.

Na Figura 52a, são apresentadas as imagens obtidas para o bio-óleo resultante da liquefação com palha e água. É possível identificar marcas de raspagem, que são características do processo de preparação da amostra para formação do filme. Entretanto, não foram observados indícios de materiais sólidos sobressaindo da matriz, sugerindo uma distribuição homogênea da amostra na superfície analisada.

A diferença de coloração observada em algumas áreas pode estar associada a variações na composição química e na distribuição dos elementos. A análise por EDS revelou que o bio-óleo é composto principalmente por carbono e oxigênio, com pequenas quantidades de potássio e enxofre, sendo o enxofre possivelmente um traço residual do equipamento. Essas variações podem influenciar o contraste nas imagens de MEV, mas não comprometem a homogeneidade do bio-óleo.

Além disso, considerando que as amostras foram armazenadas em freezer, pequenas modificações estruturais ou químicas podem ter ocorrido ao longo do tempo, contribuindo para a variação na coloração observada. Como essas variações foram discretas e não indicaram formação de fases separadas ou precipitados, a amostra atende ao critério de homogeneidade de Oasmaa e Peacocke, (2010), podendo ser considerada homogênea em nível microscópico.

Com exceção da amostra de *Pinus* obtida com etanol (Figura 54-b), todas as demais apresentaram comportamento morfológico semelhante, com leves marcas de amostragem, fissuras e rugosidades. Essas rugosidades indicam regiões onde a tensão superficial estava próxima do rompimento, formando fissuras que, quando presentes, surgiam de forma uniforme. A ausência de padrões disformes nessas fissuras sugere que não estão relacionadas à formação de sólidos.

A amostra de *Pinus* etanol, por outro lado, apresentou um comportamento distinto, com manchas que lembravam cristais. A análise por DSC revelou menor teor de carbono (64,9%) e maior de oxigênio (35%) em comparação às demais. As marcas observadas podem ser reflexo da maior presença de compostos polares, com afinidade por água ou outros

agentes, favorecendo tais padrões. No entanto, sem relevo tridimensional significativo, descarta-se cristalização real, sugerindo que a morfologia reflete alterações químicas ou de amostragem.

4.3.2.5 Teor de água - Karl Fischer

A determinação do teor de água nas amostras de bio-óleo foi conduzida em todas as amostras provenientes da liquefação térmica do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, selecionadas em função de sua ampla disponibilidade no contexto brasileiro e da relevância como commodities agrícolas. Os experimentos foram realizados tanto com água quanto com etanol como solvente (Tabela 18). Os valores apresentados correspondem à média das medições realizadas em duplicata, cujos coeficientes de variação permaneceram inferiores a 10%, garantindo a reproduzibilidade dos resultados.

Tabela 18: Teores de água para os bio-óleos com bagaço e palha, com água e etanol

Água				Etanol			
Amostras	%H ₂ O _{BO}	Amostras	%H ₂ O _{BO}	Amostras	%H ₂ O _{BO}	Amostras	%H ₂ O _{BO}
BA300-0	17,38	PA300-0	11,73	BE280-0	9,25	PE280-0	7,51
BA300-30	10,08	PA300-30	4,26	BE280-30	6,97	PE280-30	5,81
BA350-0	20,74	PA350-0	6,34	BE300-0	4,31	PE290-15	5,10
BA350-30	15,3	PA350-30	7,81	BE300-30	7,85	PE300-0	7,10
BA300-0C	15,08	PA300-0C	11,84	BE290-15	8,82	PE300-30	4,67
BA300-30C	5,84	PA300-30C	17,32				
BA350-0C	8,45	PA350-0C	6,61				
BA350-30C	15,48	PA350-30C	5,92				
BA325-15C	6,75	PA325-15C	4,52				

Elaborado pela autora (2025)

Os teores de água dos bio-óleos obtidos por LT variaram significativamente conforme a biomassa e as condições reacionais. Os bio-óleos do bagaço de cana-de-açúcar (BA) apresentaram teores entre 5,84% e 20,74%, enquanto os da palha (PA) variaram de 4,26% a 17,32%. Teores elevados de umidade são comuns nos bio-óleos e estão ligados à presença de compostos hidrofílicos, que afetam sua estabilidade e conversão em biocombustíveis. Esses compostos contêm grupos funcionais polares que interagem com a água por ligações de hidrogênio, aumentando a afinidade com a fase aquosa. Esse comportamento é compatível com a análise elementar, que indicou alto teor de compostos oxigenados.

Braz *et al.*, (2019) e Amado de Sousa *et al.*, (2019) indicaram que a umidade nos bio-óleos está relacionada à composição da biomassa, severidade das condições reacionais e eficiência na separação de fases. Além disso, reações térmicas da biomassa geram água, enquanto reações secundárias, como a repolimerização, podem consumir ou liberá-la. Oliveira, (2016) avaliou bio-óleos de cortiça e CDR, observando umidade de 16% e 10%, respectivamente, valores comparáveis aos obtidos para palha e bagaço neste estudo.

As amostras produzidas com etanol apresentaram menores teores de água em comparação às obtidas com água, tendência também observada por Öcal, Recepoglu e Yüksel, (2024). Segundo os autores, a água, por ser altamente polar, solubiliza compostos polares da biomassa, retendo mais umidade. Já o etanol, menos polar, extrai preferencialmente compostos orgânicos, resultando em bio-óleos com menor teor de água.

Adicionalmente, vale destacar que os bio-óleos apresentam natureza higroscópica, em função da elevada concentração de compostos oxigenados. Essa característica pode favorecer a absorção de umidade durante o armazenamento, ainda que em freezer. Apesar do acondicionamento em baixas temperaturas, a eventual entrada de umidade atmosférica por pequenas trocas de fase ou vedação imperfeita dos frascos não pode ser completamente descartada. Assim, parte da água observada pode ter origem não apenas no processo reacional, mas também em fatores posteriores à produção, como a absorção de umidade durante o armazenamento, devido à natureza higroscópica dos bio-óleos. Embora essa possibilidade não possa ser descartada, os resultados refletem diferenças consistentes entre solventes e condições operacionais. Além disso, a análise foi realizada com medições em duplicata, apresentando coeficientes de variação inferiores a 10%, o que assegura a confiabilidade dos dados obtidos no momento da análise.

Reducir a umidade é essencial para a viabilidade energética dos bio-óleos, pois valores elevados comprometem sua qualidade, estabilidade e desempenho em processos de refino. Por isso, é fundamental otimizar as condições de reação e avaliar o sistema operacional visando minimizar a umidade e melhorar o rendimento e a qualidade dos bio-óleos.

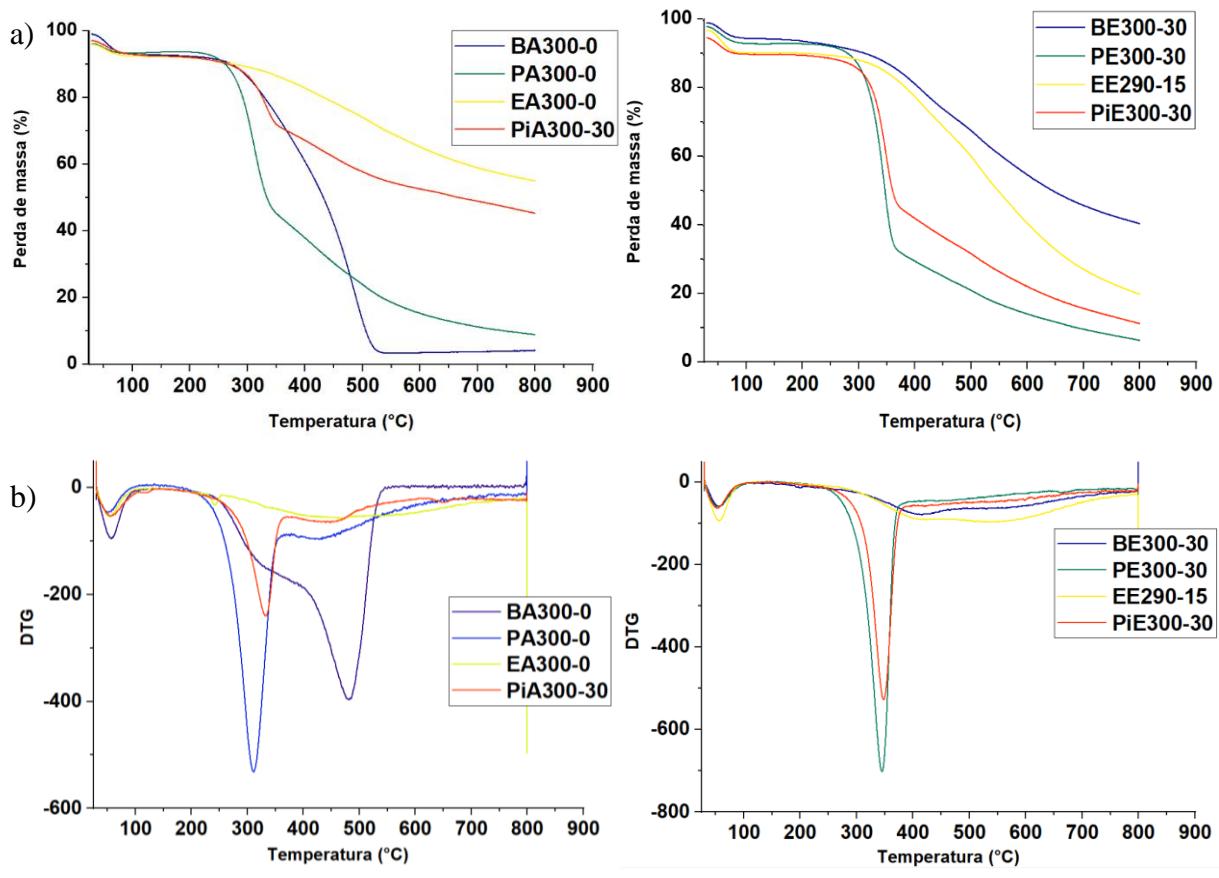
4.3.3 Caracterizações da fase sólida (biochar)

4.3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica fundamental para avaliar a estabilidade térmica e o comportamento de decomposição de materiais, permitindo determinar

a perda de massa em função do tempo sob aquecimento constante ou em função da temperatura durante um aumento controlado. Complementarmente, a termogravimetria diferencial (DTG) fornece informações detalhadas sobre a taxa de decomposição, identificando as temperaturas nas quais a perda de massa ocorre mais intensamente. A Figura 55 (a) e (b) exibe os perfis TGA/DTG dos biochars obtidos em diferentes condições de liquefação, empregando água e etanol como meios reacionais.

Figura 55: (a) TGA e (b) DTG de amostras de sólido obtidas para as quatro biomassas com água e etanol.



Elaborado pela autora (2025)

A análise térmica revelou que os biochars obtidos a partir do eucalipto e do *Pinus* processados em meio aquoso, bem como do bagaço e do eucalipto em etanol, apresentaram menor taxa de perda de massa e picos de degradação menos intensos, sugerindo maior estabilidade térmica e menor conteúdo de compostos voláteis remanescentes, em concordância com Nizamuddin *et al.* (2015). Em contrapartida, os biochars provenientes do bagaço e da palha tratados com água, assim como da palha e do *Pinus* processados em etanol, exibiram degradação mais acentuada, com picos DTG mais profundos e maior perda de massa

na faixa de 200–500 °C, o que pode estar relacionado à presença residual de constituintes menos carbonizados da biomassa, como celulose e hemicelulose, conforme descrito por Baloch *et al.* (2018). Os resultados indicam que a estabilidade térmica dos biochars depende da interação entre o tipo de biomassa, o tempo de reação e o solvente utilizado, não sendo possível atribuir as diferenças observadas isoladamente a um único fator, como a escolha do solvente, por exemplo.

Após a eliminação da umidade e de compostos voláteis de menor estabilidade térmica, a análise termogravimétrica (TGA) mostrou que os picos de degradação térmica ocorrem em diferentes faixas de temperatura, variando conforme o tipo de biomassa e o solvente utilizado. Para os biochars derivados da palha de cana-de-açúcar, tanto em meio aquoso quanto etanólico, a degradação mais intensa tem início em torno de 250 °C. Já os biochars de *Pinus*, independentemente do solvente, e o do bagaço de cana-de-açúcar processado em água apresentam pico de decomposição a partir de 300 °C. Por sua vez, os biochars obtidos do eucalipto (em ambos os solventes) e do bagaço tratado com etanol iniciam sua degradação mais acentuada apenas a partir de 350 °C. No caso específico do bagaço de cana-de-açúcar em meio aquoso, os dados obtidos estão alinhados com os reportados por Baloch *et al.* (2018) também para bagaço de cana-de-açúcar.

A redução acentuada de massa nessa faixa de temperaturas está associada à degradação térmica, decomposição e pirólise da biomassa, especialmente celulose e hemicelulose, cuja degradação ocorre majoritariamente nesse intervalo. Parte da lignina também se decompõe nessas condições. Estudos indicam que a desestruturação da matriz lignocelulósica inicia-se em torno de 200°C, podendo se estender até 450-500°C, intervalo no qual ocorrem a fragmentação polimérica e a formação de voláteis. Após 500°C, a taxa de perda de massa torna-se praticamente estável, comportamento que, segundo Parschetti, Hoekman e Balasubramanian (2013), está associado à remoção gradual dos remanescentes da lignina. Esse polímero, por sua estrutura recalcitrante, decompõe-se de forma mais lenta e progressiva, influenciando a estabilidade térmica dos resíduos carbonizados.

A análise das curvas DTG revelou diferenças claras no comportamento térmico dos biochars, refletindo a interação entre a biomassa e o solvente utilizado no processo de LT. A combustão da amostra de biochar BA300-0 ocorreu em dois estágios: entre 250-400°C e 420 e 550°C e a combustão da amostra de biochar PA300-0 também ocorreu em dois estágios: 200-350°C e 370-500°C. Em contrapartida, a amostra de biochar de eucalipto foi caracterizado por um estágio de combustão único e relativamente estável, de 200-600°C. O

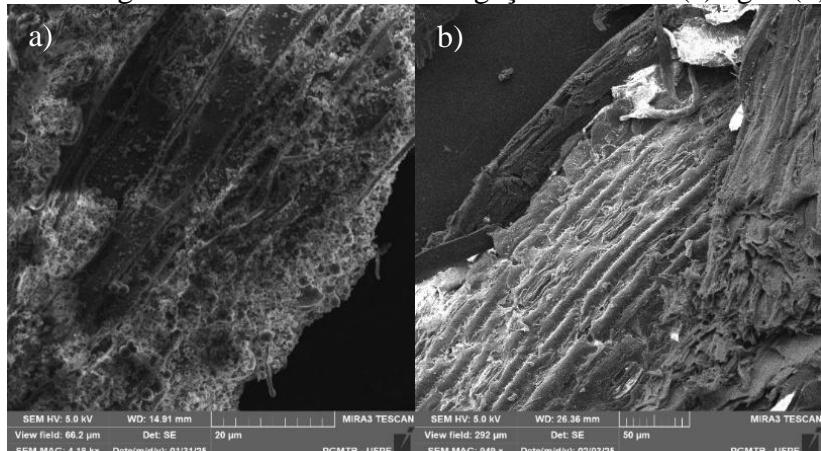
Pinus seguiu o padrão do bagaço e da cana e mostrou dois estágios, em 250-350 e um menor e mais leve em 400-550°C. A primeira perda de massa é atribuída à evaporação da umidade do material, observada até aproximadamente 150 °C. No entanto, entre 150 °C e 450 °C, ocorre a remoção das frações voláteis. A partir de 700 °C, observa-se a desvolatilização praticamente completa do biochar (Baloch *et al.*, 2018; Pashetti; Kent Hoekman; Balasubramanian, 2013).

Os biochars tratados com etanol, como o do bagaço de cana (BE) e o de eucalipto (EE), demonstraram um perfil térmico mais uniforme. O BE manteve-se estável, com um pico muito leve em 400 °C, e o EE apresentou um pequeno pico em torno de 100 °C, seguido de ondulações suaves em 400 e 550 °C. Isso pode ser atribuído à maior resistência térmica da lignina, que é mais estável termicamente em comparação com a celulose e hemicelulose. A lignina, composta por estruturas aromáticas mais complexas, possui uma decomposição mais gradual, o que resulta em picos menos pronunciados na curva DTG. Além disso, esses dados indicam que a carbonização sob etanol favorece a formação de estruturas mais estáveis termicamente, possivelmente devido à menor decomposição dos componentes mais voláteis da biomassa durante o processo (Hu; Jiang, 2022; Yang *et al.*, 2007).

4.3.3.2 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

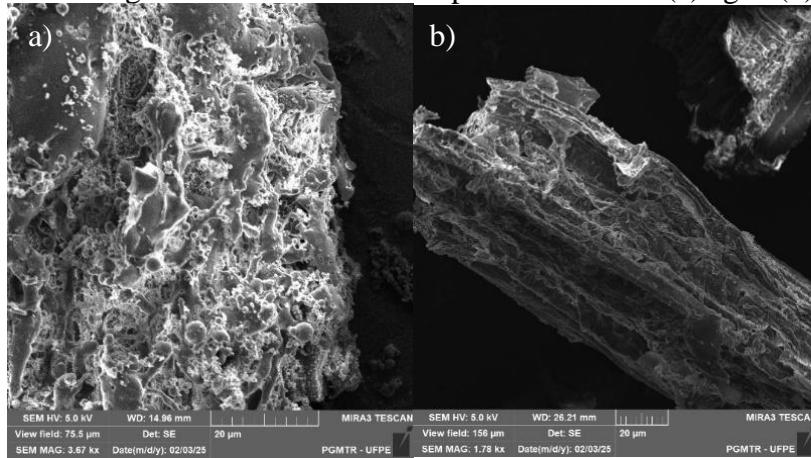
A caracterização morfológica dos biochars derivados do bagaço e palha de cana, eucalipto e *Pinus*, processados em meio aquoso e etanólico, revelou influências distintas do solvente na estrutura dos materiais, conforme observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas Figuras de 56 a 59: (a) e (b).

Figura 56: Imagens MEV de biochar de bagaço e solvente (a) água (b) etanol



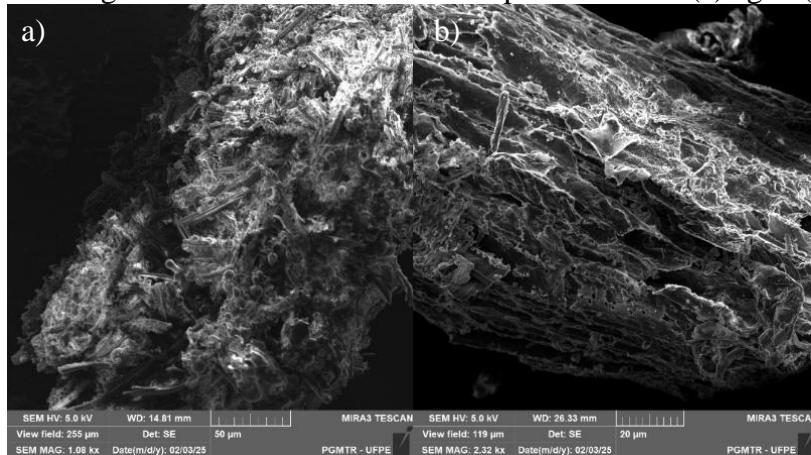
Elaborado pela autora (2025)

Figura 57: Imagens MEV de biochar de palha e solvente (a) água (b) etanol



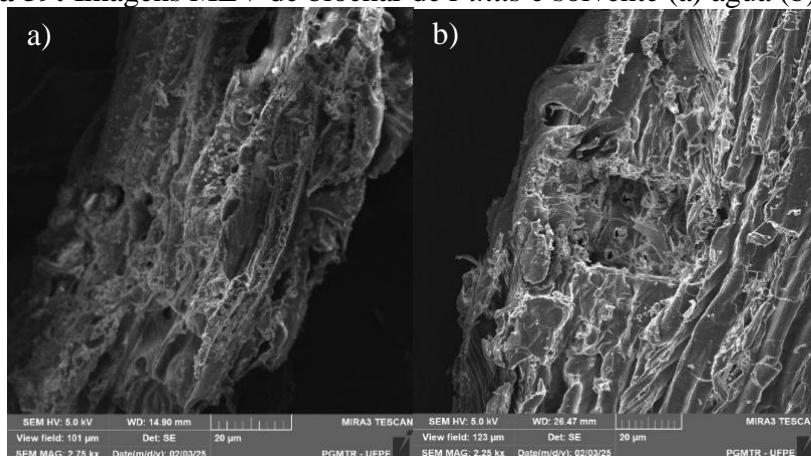
Elaborado pela autora (2025)

Figura 58: Imagens MEV de biochar de eucalipto e solvente (a) água (b) etanol



Elaborado pela autora (2025)

Figura 59: Imagens MEV de biochar de *Pinus* e solvente (a) água (b) etanol



Elaborado pela autora (2025)

Os biochars de bagaço e palha apresentaram tendências à morfologias diferentes conforme o solvente usado. Em água, observaram-se superfícies mais porosas, possivelmente relacionadas à remoção preferencial de frações solúveis da biomassa, como hemicelulose e lignina amorfa, conforme relatos na literatura (Gollakota; Kishore; Gu, 2018a; Mishra *et al.* 2022). Já em etanol, a morfologia mais fibrilada sugere uma tendência para maior preservação da estrutura fibrosa, associada à menor polaridade do solvente (Bao *et al.* 2024).

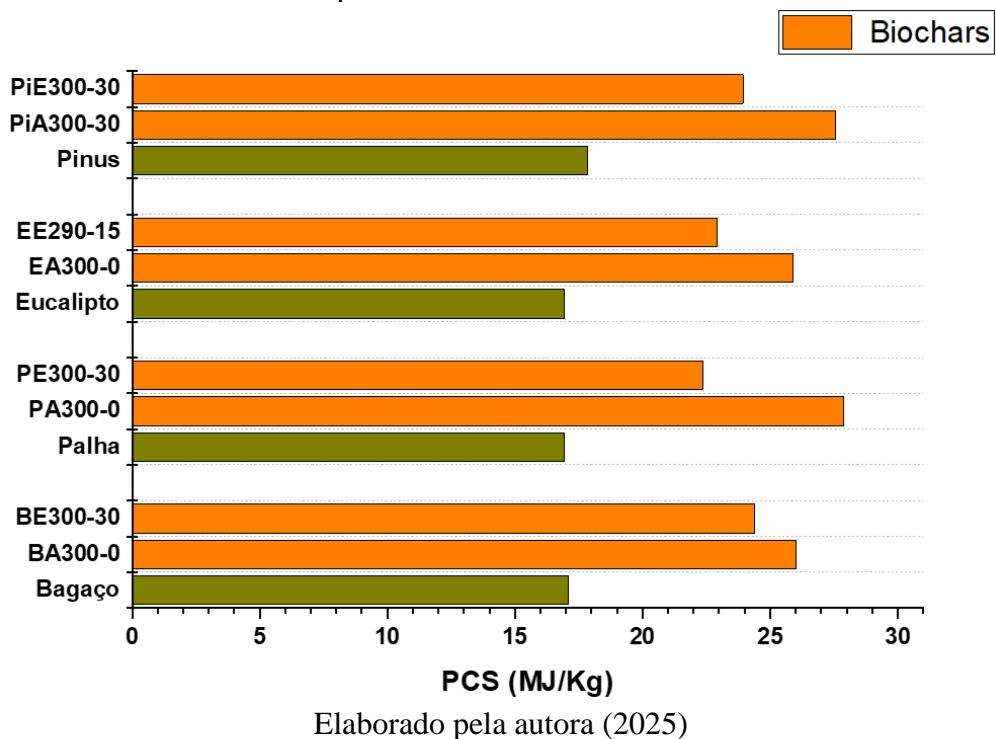
Para eucalipto e *Pinus*, a morfologia dos biochars foi semelhante nos dois solventes, com diferenças sutis na organização estrutural. No etanol, observou-se uma combinação de porosidade e feixes fibrilares preservados, sugerindo uma degradação menos agressiva da matriz lignocelulósica. Já no meio aquoso, os biochars exibiram cavidades mais irregulares, com estruturas fragmentadas e poros mais dispersos, indicando maior ruptura da estrutura original da biomassa. Esses resultados visuais, obtidos por MEV, estão em concordância com a literatura, que aponta que a escolha do solvente durante a liquefação térmica influencia diretamente a estrutura superficial e a morfologia dos biochars (Mahmood Al-Nuaimy *et al.* 2024).

Segundo Mahmood Al-Nuaimy *et al.* (2024), essas diferenças morfológicas impactam propriedades como porosidade e reatividade superficial, podendo direcionar os biochars para diferentes aplicações ambientais. Nesse contexto, os biochars produzidos com etanol, por apresentarem maior integridade estrutural e poros definidos, podem ser mais promissores em processos de adsorção seletiva. Por outro lado, os materiais obtidos com água, devido à sua superfície fragmentada e maior exposição de sítios ativos, podem ser vantajosos em aplicações que demandam alta reatividade superficial.

4.3.3.3 Poder Calorífico Superior (PCS)

A análise do PCS do biochar avalia seu potencial como combustível e os efeitos das condições de liquefação em suas propriedades energéticas. Foram considerados os biochars obtidos nas condições de maior rendimento em bio-óleo, permitindo comparar os resíduos sólidos mais representativos. A Figura 60 apresenta os valores de PCS em comparação também com as biomassas *in natura*, destacando o impacto do processo na densificação energética e nas possíveis aplicações do biochar.

Figura 60: Poderes caloríficos dos biochars dos experimentos com maiores rendimentos em bio-óleo para todas as biomassas-solventes.



A Figura 60 apresenta os valores dos PCS dos biochars obtidos nas condições que maximizaram o rendimento em bio-óleo, comparando-os com os das biomassas in natura. Observa-se que, em todos os casos, o PCS dos biochars é superior ao das biomassas originais, indicando enriquecimento em carbono e remoção de oxigênio durante a LT. Esse comportamento é coerente com o estudo de Medeiros (2019), que relatou PCS de 26,7 MJ/kg para biochar obtido a 300 °C em 5 minutos, valor 11,4% maior que o do carvão vegetal.

Dentre os biochars analisados, os derivados de *Pinus* e eucalipto apresentaram os maiores poderes caloríficos (≈ 28 MJ/kg), superando o carvão vegetal (23–25 MJ/kg) em 12 a 22% e até mesmo o etanol, com PCS próximo a 26,8 MJ/kg. Embora inferiores à gasolina (~ 44 MJ/kg), esses biochars mostram potencial como combustíveis sólidos de alta densidade energética. No caso do *Pinus*, o alto PCS pode ser atribuído ao maior teor de lignina e à baixa formação de cinzas, favorecendo a formação de estruturas carbonizadas mais energéticas.

Os biochars de palha e bagaço também apresentaram ganhos relevantes no poder calorífico, atingindo valores entre 25 e 27 MJ/kg. Considerando o PCS médio do bagaço in natura (~ 17 MJ/kg), esse aumento corresponde a 47 a 59%, comportamento semelhante ao observado por Medeiros (2019), que relatou um acréscimo de 51% no PCS do biochar de bagaço de malte.

Esses resultados reforçam o papel da LT na valorização energética de resíduos lignocelulósicos. O aumento do PCS indica que os biochars possuem potencial como combustíveis sólidos mais eficientes, além de possíveis aplicações industriais como adsorventes ou precursores de materiais carbonáceos de maior valor agregado (Cárdenas-Aguiar *et al.*, 2023; Guilhen, 2018). Além disso, podem ser utilizados como condicionadores de solo, contribuindo para a reposição de carbono e melhoria da qualidade físico-química, especialmente em práticas sustentáveis de manejo da biomassa residual.

4.3.4 Caracterizações das fases aquosas

A fase aquosa resultante da liquefação térmica (LT) contém compostos orgânicos dissolvidos cuja caracterização é importante tanto para avaliar seu potencial de reaproveitamento quanto a necessidade de tratamento. Neste trabalho, as análises de COT e pH foram realizadas de forma complementar, com foco no fechamento do balanço de carbono. Análises mais detalhadas, como HPLC, não foram realizadas, uma vez que o objetivo não foi explorar em profundidade a composição da fase aquosa. Ainda assim, estudos recentes indicam que essa fração pode ser valorizada via *reforming* aquoso (APR), com geração de hidrogênio para *upgrading* do bio-óleo, contribuindo para a eficiência e sustentabilidade das biorrefinarias baseadas em LT (Tito *et al.*, 2023; Zoppi *et al.*, 2023).

4.3.4.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O Carbono Orgânico Total (COT) é um parâmetro essencial para avaliar a carga orgânica presente na fase aquosa após a liquefação térmica (LT) das biomassas. Ele reflete a quantidade de carbono contido em compostos orgânicos dissolvidos, como ácidos orgânicos, fenóis e outros subprodutos da decomposição da biomassa. A Tabela 19 apresenta os valores de COT obtidos para as fases aquosas obtidas nos experimentos realizados com água como solvente, abrangendo todas as biomassas testadas. Esses dados contribuem para a compreensão da eficiência da liquefação e da composição da fase aquosa, orientando possíveis estratégias de valorização ou tratamento. Ressalta-se que essa análise foi conduzida apenas para os experimentos com água, uma vez que, nas condições com etanol, não se forma uma fase aquosa.

Tabela 19: Carbono Orgânico Total (COT) das fases aquosas obtidas nos experimentos de LT para as quatro biomassas em diferentes condições experimentais.

Amostra	COT (g.L ⁻¹)	Amostra	COT (g.L ⁻¹)	Amostra	COT (g.L ⁻¹)	Amostra	COT (g.L ⁻¹)
BA300-0	9,2	PA300-0	9,4	EA300-0	9,9	PiA300-0	4,3
BA300-30	8,6	PA300-30	8,9	EA300-30	8,8	PiA300-30	8,0
BA350-0	-	PA350-0	10,5	EA350-0	7,6	PiA350-0	6,7
BA350-30	7,4	PA350-30	9,8	EA350-30	7,5	PiA350-30	7,0
BA300-0C	19,6	PA300-0C	21,2	EA300-0C	24,4	PiA300-0C	18,2
BA300-30C	20,9	PA300-30C	17,2	EA300-30C	18,6	PiA300-30C	17,8
BA350-0C	15,8	PA350-0C	15,9	EA350-0C	23,5	PiA350-0C	12,2
BA350-30C	13,1	PA350-30C	11,4	EA350-30C	12,5	PiA350-30C	17,7
BA325-15C	15,5	PA325-15C	15,6	EA325-15C	16,2	PiA325-15C	11,5

Elaborado pela autora (2025)

Os resultados da Tabela 19 mostram que quantidades consideráveis de COT são liberadas no produto aquoso. Estes valores variaram consideravelmente com as condições de reação e matéria-prima. Valores de carbono orgânico total variando de 10 a 136 g.L⁻¹ foram reportados na literatura para fase aquosa oriundas de biomassas lignocelulósicas, incluindo bagaço de cana-de-açúcar (Biller; Ross, 2011; Panisko *et al.*, 2015; Pedersen *et al.*, 2016).

Observando os resultados de COT na fase aquosa dos testes de LT para todas as biomassas, pode-se dividir os experimentos em dois grupos: sem catalisador, nos quais o carbono provém exclusivamente da biomassa, e com carbonato de potássio (K₂CO₃), onde há também contribuição direta do carbono inorgânico do catalisador para o valor total de COT medido.

Os dados de carbono orgânico total, portanto, refletem tanto o carbono dissolvido proveniente da biomassa quanto a parcela adicionada pelo catalisador, confirmando que o K₂CO₃ aumentou a carga orgânica total na fase aquosa. Nos experimentos com catalisador, houve aumento significativo do COT na fase aquosa, indicando maior solubilização de compostos orgânicos. Isso pode ser atribuído à intensificação das reações de degradação da biomassa pelo catalisador, favorecendo a quebra de macromoléculas e a formação de subprodutos solúveis. Além disso, a maioria das condições com catalisador apresentou menor rendimento de biochar, sugerindo maior conversão da biomassa para as fases líquida e gasosa.

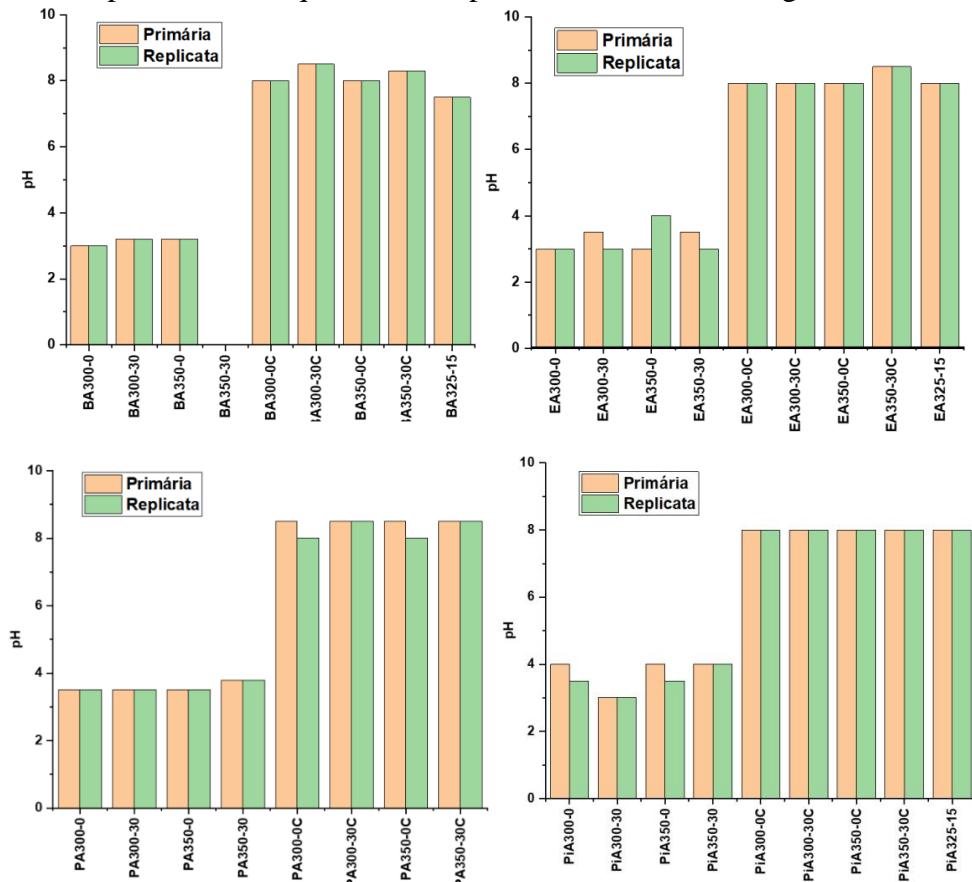
Esse efeito é coerente com os valores de PCS dos biochars, que foram menores nessas condições, indicando menor retenção de carbono fixo e energeticamente denso na fase sólida.

Os dados de carbono orgânico total confirmam que o catalisador aumentou a carga orgânica na fase aquosa, refletindo maior solubilização de compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos e fenóis — fenômeno já relatado por Panisko *et al.* (2015) em sistemas com catalisadores alcalinos. Por outro lado, os bio-óleos produzidos com catalisador exibiram maior PCS, sugerindo que, apesar da migração de parte do carbono para a fase aquosa, a fração convertida em bio-óleo foi composta por moléculas mais energéticas e com menor teor de oxigênio. Isso reforça o papel do catalisador na modulação da qualidade do bio-óleo, conforme Draszewski *et al.* (2023), influenciando tanto o rendimento quanto as características químicas e energéticas das fases.

4.3.4.2 Análise de pH

A Figura 61 apresenta os valores de pH das fases aquosas obtidas após a LT.

Figura 61: pH das fases aquosas dos experimentos de LT com água como solvente.



Elaborado pela autora (2025)

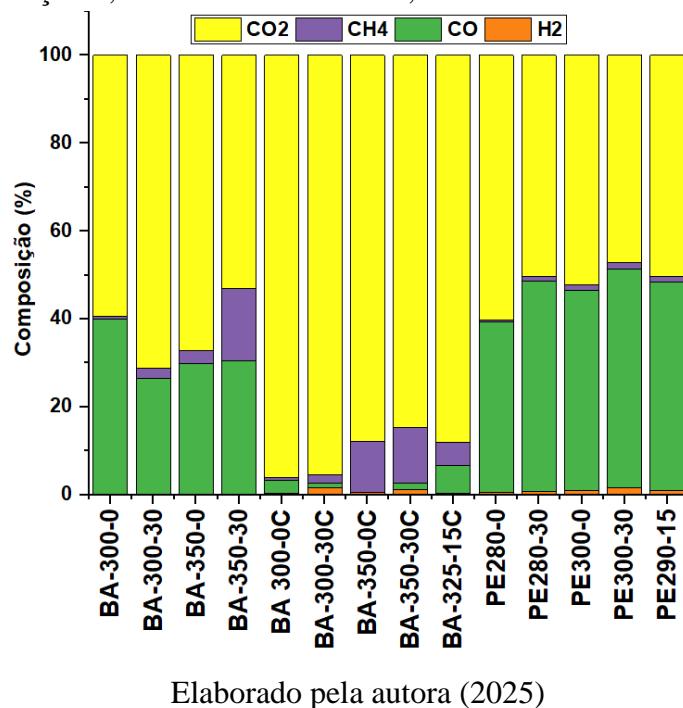
Observa-se uma diferença marcante entre os experimentos conduzidos com e sem a adição de K_2CO_3 como catalisador. Nos ensaios sem catalisador, o pH manteve-se em torno de 3, evidenciando a presença significativa de ácidos orgânicos formados durante a decomposição térmica da biomassa. Em contraste, nos experimentos com K_2CO_3 , o pH aumentou para aproximadamente 8, indicando a atuação do carbonato de potássio na neutralização parcial dos ácidos gerados e na modificação do equilíbrio químico da fase aquosa. Esse efeito sugere que o catalisador não apenas influencia a conversão da biomassa, mas também alterou a composição e potencial aplicação da fase aquosa resultante.

4.3.5 Caracterizações da fase gasosa

4.3.5.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A composição da fase gasosa gerada nos experimentos de LT foi analisada por cromatografia gasosa (CG), quantificando os principais gases formados, incluindo CO, CO_2 , CH_4 e H_2 . Os resultados referentes ao bagaço e à palha de cana-de-açúcar são apresentados na Figura 62, comparando as condições com e sem catalisador e ambos os solventes utilizados. Devido à limitações no equipamento de cromatografia gasosa ao longo dos experimentos, não foi possível realizar a análise de todas as amostras inicialmente coletadas. Para minimizar impactos no andamento da pesquisa, priorizou-se análises de um conjunto representativo de amostras, incluindo todas do bagaço com água (BA), uma amostra de bagaço com etanol (BE), uma de palha com água (PA) e todas as de palha com etanol (PE). Essa seleção permitiu a obtenção de informações relevantes sobre a composição da fase gasosa sob diferentes condições experimentais, garantindo que as principais variáveis investigadas fossem contempladas.

Figura 62: Composição da fase gasosa nos experimentos de LT para bagaço e palha de cana-de-açúcar, com e sem catalisador, em diferentes solventes.



Elaborado pela autora (2025)

A análise cromatográfica da fase gasosa dos experimentos de LT para bagaço e palha de cana-de-açúcar revela a predominância de CO₂, seguido por CO, CH₄ e quantidades pequenas de H₂. Esse comportamento é coerente com estudos prévios sobre a gaseificação parcial e degradação térmica de biomassas lignocelulósicas em meios hidrotérmicos (Jiang *et al.*, 2022; Tito *et al.*, 2023; Zoppi *et al.*, 2023).

Nos experimentos com catalisador (K₂CO₃), observa-se uma tendência de aumento na fração de CO₂, acompanhada por uma leve redução nos teores de CO e CH₄. Esse efeito pode ser explicado pelo papel do catalisador na promoção da reforma a vapor e da conversão de compostos intermediários oxigenados, favorecendo a oxidação do carbono orgânico para CO₂ (Zoppi *et al.*, 2023).

Embora a fração de H₂ seja mínima em todas as condições experimentais, a presença desse gás sugere a ocorrência de reações de reforma parcial e deslocamento gás-água, especialmente nos ensaios com carbonato de potássio, que pode atuar como promotor da produção de H₂ em meio hidrotérmico (Zoppi *et al.*, 2023). Entretanto, os baixos teores indicam que a LT, nas condições empregadas, não favorece a produção significativa de H₂, sendo necessário um posterior tratamento térmico ou catalítico para potencializar essa fração.

No geral, os resultados evidenciam que a fase gasosa do processo de LT é majoritariamente composta por CO₂, com variações na composição em função do uso de

catalisador e do tipo de solvente. Essas observações reforçam a necessidade de estratégias para melhor aproveitamento dessa fração gasosa, seja por captura e reutilização de CO₂ ou por processos subsequentes de conversão para compostos de maior valor agregado.

4.3.5.2 Poder Calorífico Teórico

O Poder Calorífico Superior (PCS) representa a quantidade total de energia liberada na combustão completa de um combustível, incluindo a energia associada à condensação da água formada. No contexto da liquefação térmica (LT), a caracterização energética da fração gasosa é essencial para avaliar seu potencial de aproveitamento térmico ou energético. Para determinar o PCS teórico do gás produzido nos experimentos, utilizou-se a composição gasosa obtida por cromatografia gasosa (CG), considerando os principais constituintes combustíveis: monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e hidrogênio (H₂). O dióxido de carbono (CO₂) foi identificado, mas por ser um gás não combustível, sua contribuição ao PCS foi considerada nula.

A conversão da composição volumétrica (X_i, fração molar) para composição mássica (Y_i) foi realizada segundo a Equação 17, utilizando as massas molares dos componentes individuais. Em seguida, o PCS teórico do gás foi calculado como a soma ponderada das frações mássicas dos constituintes combustíveis com seus respectivos valores de PCS específicos, conforme a Equação 18. As propriedades termodinâmicas utilizadas foram extraídas do Perry's Chemical Engineers' Handbook (Perry; Green, 2008).

$$Y_i = \frac{X_i \times MM_i}{\sum(X_i \times MM_i)} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$PCS_{teórico} = \sum(Y_i \times PCS_i) \quad (\text{Eq. 18})$$

Massas molares (g/mol): CO= 28,01; CO₂ = 44,01; CH₄ = 16,04 e H₂ = 2,016. PCS em MJ/kg: CO: 10,1; CH₄: 55,5; H₂: 141,8 e CO₂: 0 (não combustível).

A Tabela 20 apresenta os resultados para PCS teórico das amostras de gás analisadas por Cromatografia Gasosa.

Tabela 20: Poder Calorífico Superior (PCS) teórico dos gases obtidos na LT

Amostra	PCS (MJ/kg)
BA300-0	7,48
BA300-30	6,62
BA350-0	7,57
BA350-30	6,97
BA300-0C	3,50
BA300-30C	3,96
BA350-0C	3,87
BA350-30C	7,38
BA325-15C	5,28
BE290-15	10,39
PA350-0C	8,81
PE280-0	8,12
PE280-30	9,23
PE300-0	9,17
PE300-30	10,21
PE290-15	10,03

Elaborado pela autora (2025)

Os valores de Poder Calorífico Superior (PCS) dos gases obtidos na liquefação térmica (LT) variaram entre 3,50 MJ/kg e 10,39 MJ/kg, refletindo as condições experimentais e o uso de catalisadores. O PCS mais alto foi registrado para a amostra BE290-15 (10,39 MJ/kg), enquanto o menor valor foi observado na amostra BA300-0C (3,50 MJ/kg), evidenciando a influência das condições de temperatura e tempo na conversão dos compostos voláteis.

Os valores encontrados estão dentro da faixa reportada para gases de gaseificação (4 a 13 MJ/m³) e gases de pirólise, geralmente entre 10 e 20 MJ/kg. Embora sejam inferiores ao PCS do gás natural (37,62–46,08 MJ/m³), os gases obtidos ainda apresentam potencial energético relevante, especialmente em processos integrados de aproveitamento de biomassa (Martins, 2021; Silveira, 2022).

O uso de catalisadores resultou em variações significativas no PCS, com algumas amostras catalisadas apresentando menor valor em relação às não catalisadas. Isso pode estar relacionado ao aumento na produção de CO₂, que reduz o conteúdo energético da mistura gasosa (Silveira, 2022). Por outro lado, temperaturas mais elevadas e tempos prolongados

favoreceram a formação de H₂ e CH₄, componentes com altos valores de PCS (141,80 MJ/kg e 55,50 MJ/kg, respectivamente) (Martins, 2021).

Assim, os resultados reforçam a necessidade de ajustes nas condições operacionais e na escolha de catalisadores para otimizar a qualidade do gás obtido via LT, aumentando seu potencial de aplicação energética.

4.4 ANÁLISE INTEGRADA DE DESEMPENHO ENERGÉTICO

A subseção 4.4 apresenta uma análise integrada do desempenho energético da liquefação térmica, baseada em duas métricas: Recuperação Energética (RE), Eficiência de Conversão Energética (ECR). A RE foi calculada para todas as condições experimentais, permitindo comparação entre todos os solventes e todas as biomassas. Os demais indicadores foram avaliados apenas para uma condição representativa por biomassa, considerando a complexidade e a disponibilidade dos dados, especialmente os ligados ao consumo energético. As condições escolhidas correspondem aos melhores desempenhos em RE. Algumas correlações e hipóteses foram adotadas frente às limitações dos dados.

4.4.1 Recuperação energética (RE)

A Recuperação Energética (RE) é um parâmetro importante na avaliação do desempenho energético da liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas. Essa métrica expressa a fração da energia inicialmente presente na biomassa que é efetivamente convertida nos produtos do processo, sobretudo em bio-óleo. Valores elevados de RE indicam maior aproveitamento energético, embora não considerem os insumos energéticos externos. A recuperação energética foi determinada pela Equação 6 (Biller *et al.* 2015; Mahima *et al.* 2021).

$$(RE\%) = \left(\frac{Rend.\text{em B.O} (\%) \times PCS \text{ do bio-óleo}}{PCS \text{ da biomassa}} \right) \quad (\text{Eq. 6})$$

A Tabela 21 apresenta os valores obtidos para cada bio-óleo, evidenciando o impacto da biomassa e do solvente na eficiência global do processo.

Tabela 21: Recuperação Energética (RE%) dos bio-óleos com os dois solventes.

Água				Etanol			
Amostra	RE(%)	Amostra	RE(%)	Amostra	RE(%)	Amostra	RE(%)
BA300-0	56,60	PA300-0	55,38	BE280-0	39,16	PE280-0	52,87
BA300-30	59,02	PA300-30	56,09	BE280-30	65,78	PE280-30	69,26
BA350-0	54,88	PA350-0	48,90	BE300-0	57,56	PE300-0	61,17
BA350-30	54,92	PA350-30	54,66	BE300-30	101,09	PE300-30	88,88
BA300-0C	30,65	PA300-0C	28,06	BE290-15	89,02	PE290-15	68,29
BA300-30C	39,44	PA300-30C	32,22				
BA350-0C	39,25	PA350-0C	39,87				
BA350-30C	41,04	PA350-30C	35,78				
BA325-15C	48,83	PA325-15C	32,26				
EA300-0	54,87	PiA300-0	43,96	EE280-0	44,29	PiE280-0	45,73
EA300-30	52,62	PiA300-30	46,92	EE280-30	68,95	PiE280-30	48,36
EA350-0	54,80	PiA350-0	47,83	EE300-0	59,88	PiE300-0	43,39
EA350-30	37,22	PiA350-30	47,56	EE300-30	76,92	PiE300-30	63,62
EA300-0C	33,54	PiA300-0C	27,71	EE290-15	83,87	PiE290-15	58,72
EA300-30C	26,72	PiA300-30C	31,66				
EA350-0C	33,08	PiA350-0C	34,04				
EA350-30C	38,41	PiA350-30C	40,21				
EA325-15C	41,40	PiA325-15C	37,93				

Elaborado pela autora (2025)

Os dados apresentados na Tabela 21 revelam uma tendência clara: o uso de etanol como solvente promove RE's superiores em relação à água, independentemente da biomassa. Esse comportamento é atribuído ao papel do etanol como doador de hidrogênio, solvente estabilizante de radicais e intermediários reativos, além de atuar como reagente incorporado ao bio-óleo, contribuindo diretamente para seu poder calorífico (Xu *et al.* 2021).

No caso do bagaço de cana-de-açúcar, observa-se que a RE média com etanol (amostras BE) variou entre 39,16% (BE280-0) e 101,09% (BE300-30), enquanto com solvente aquoso (amostras BA) varia de 30,65% (BA300-0C) a 59,02% (BA300-30). A amostra BE300-30 apresenta uma RE superior a 100%, valor que, embora possa parecer anômalo, já foi reportado na literatura por outros autores. Em diferentes estudos de liquefação térmica utilizando etanol como solvente, foram observados valores de RE superiores a 100%. Biller *et al.* (2016), por exemplo, relataram RE's de 102,4% em um experimento inicial em batelada, e de 104,1% após a recirculação da fase aquosa durante a conversão de grãos secos de destilaria com solúveis (DDGS). Zhang *et al.* (2013) também observaram RE's de até

101,8% na liquefação de microalgas *Chlorella pyrenoidosa* em etanol, sob condições sub e supercríticas. Esses valores elevados foram atribuídos à incorporação de fragmentos do solvente — que possui elevado poder calorífico — aos produtos finais, especialmente ao bio-óleo. De maneira semelhante, Brown; Duan; Savage, (2010) destacaram que, durante o processamento hidrotérmico, moléculas do solvente podem participar ativamente das reações químicas envolvidas, resultando em produtos com conteúdo energético superior ao da biomassa original seca.

Quando a biomassa utilizada foi a palha de cana-de-açúcar, a RE também aumentou com o uso do etanol, variando de 28,06 (PA300-0C) à 56,09% (PA300-30) com água, e de 52,87 (PE280-0) à 88,88% (PE300-30) com etanol. O ganho energético médio proporcionado pelo etanol nessa biomassa foi superior a 20 pontos percentuais. Resultado semelhante foi relatado por Patil, Armbruster e Martin (2014), em estudo com palha de trigo submetida à liquefação térmica em misturas água–álcool sob condições subcríticas, no qual a recuperação energética alcançou aproximadamente 69,5%. Esse aumento foi atribuído tanto ao maior rendimento de bio-óleo (superior a 30%) quanto ao incremento do poder calorífico do produto, que passou de 28 MJ/kg (sem catalisador) para cerca de 30 MJ/kg (em sistemas com catalisador e presença de H₂).

Resultados comparáveis foram obtidos para o eucalipto, com RE's variando de 26,72 (EA300-30C) à 54,87% (EA300-0) com água, e de 44,29 (EE280-0) à 83,87% (EE290-15) com etanol. A substituição do solvente resulta, portanto, em um incremento significativo no aproveitamento energético, especialmente nas temperaturas e tempos intermediários.

Por fim, no caso do *Pinus*, a RE com água variou entre 27,71 (PiA300-0C) e 47,83% (PiA350-0), enquanto com etanol os valores oscilaram entre 43,39 (PiE300-0) e 63,62% (PiE300-30). Apesar de os valores absolutos serem ligeiramente inferiores aos observados para bagaço e palha, o padrão de comportamento é mantido, corroborando a eficácia do etanol na melhoria da eficiência energética do processo.

Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores, que demonstram o impacto do solvente na seletividade do processo e no rendimento energético (Watson *et al.* 2019; Zhou *et al.* 2022). O uso de catalisadores tende, na maioria dos casos, a reduzir a RE, indicando que embora favoreçam reações de conversão, podem promover caminhos de degradação ou formação de compostos gasosos e líquidos de menor densidade energética.

Em síntese, o etanol não apenas atua como solvente extrator, mas também participa ativamente das reações de liquefação, favorecendo a transferência de hidrogênio e a

estabilização de compostos energéticos. Esse comportamento resulta em bio-óleos com maior poder calorífico e, consequentemente, em uma maior eficiência de recuperação energética global do processo.

Dessa forma, os dados obtidos reforçam que a escolha do solvente exerce influência significativa sobre a recuperação energética (RE) na liquefação térmica da biomassa. O etanol apresenta-se como uma alternativa promissora para maximizar a RE das biomassas lignocelulósicas. Entretanto, valores elevados de RE — especialmente acima de 100% — requerem uma avaliação criteriosa que envolva o balanço energético global, considerando tanto o consumo energético total do processo quanto indicadores como o índice de eficiência energética líquida (NEE) e a razão energética líquida (NER). Neste trabalho, por outro lado, a análise concentrou-se apenas no cálculo da recuperação energética (RE) e da taxa de consumo de energia (TCE), uma vez que o foco experimental foi maximizar o rendimento do bio-óleo sem considerar o consumo energético do sistema.

4.4.2 Taxa de Consumo de Energia (TCE)

A Taxa de Consumo de Energia (TCE) é definida como a razão entre a energia teórica necessária para a conversão termoquímica da biomassa e a energia recuperada na forma de bio-óleo. Essa métrica considera o calor exigido para aquecer os componentes do sistema até a temperatura de operação, incluindo biomassa e solvente, em relação ao conteúdo energético do bio-óleo produzido.

4.4.2.1 Estimativa da capacidade calorífica das biomassas e solventes

Os valores de capacidade calorífica específica (C_p) das biomassas foram estimados por média ponderada com base na composição de celulose, hemicelulose e lignina, adotando os valores máximos experimentais reportados por Comesaña *et al.* (2013):

- celulose: 2512 J/kg·K
- hemicelulose: 2149 J/kg·K
- lignina: 2641 J/kg·K

A equação utilizada foi a Equação 19:

$$C_p = f_{\text{celulose}} \cdot C_{p\text{celulose}} + f_{\text{hemicelulose}} \cdot C_{p\text{hemicelulose}} + f_{\text{lignina}} \cdot C_{p\text{lignina}} \quad (\text{Eq. 19})$$

onde os fatores f correspondem às frações mássicas de cada constituinte da biomassa (em percentual dividido por 100).

Com base nas composições estruturais das biomassas, os valores estimados de Cp foram:

- Bagaço de cana-de-açúcar: 2385,08 J/kg·K
- Palha de cana-de-açúcar: 2140,14 J/kg·K
- Eucalipto: 2233,32 J/kg·K
- *Pinus*: 1951,26 J/kg·K

Esses valores foram utilizados nos cálculos subsequentes relacionados à estimativa da energia consumida no processo de liquefação térmica.

4.4.2.2 Determinação dos valores de Cp dos solventes

A determinação da capacidade calorífica (Cp) dos solventes foi realizada considerando os estados físicos predominantes nas condições experimentais (300 °C e alta pressão), buscando maior precisão por meio de bases de dados oficiais e cálculos termodinâmicos.

Para o solvente água, o valor de $Cp=5313,1$ J/kg·K foi obtido diretamente da base de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology), acessada especificamente para a condição de 300 °C e 200 bar. O valor corresponde ao calor específico da água comprimida em estado líquido, sendo coerente com as condições operacionais de liquefação térmica.

No caso do solvente etanol, o valor de Cp foi obtido utilizando a biblioteca termodinâmica CoolProp, implementada em linguagem Python (código no Apêndice A). Foram considerados os parâmetros críticos do etanol: $T_c=240,75^\circ\text{C}$, $P_c=61,4$ bar e fator de acentricidade $\omega=0,635$, conforme literatura especializada (Poling *et al.*, 2001). O cálculo foi realizado para as condições de 300 °C e 200 bar, correspondentes ao regime supercrítico do etanol. O CoolProp estima o Cp a partir da equação de energia livre de Helmholtz, um modelo termodinâmico rigoroso que permite derivar as propriedades do fluido por meio de derivadas em relação à temperatura e densidade. O valor estimado de Cp para o etanol líquido comprimido nessas condições foi de aproximadamente 5104,64 J/kg·K.

A Tabela 22 apresenta os valores de Cp adotados para cada componente (biomassa e solvente), as respectivas energias de aquecimento (Q), os valores de ΔT e os resultados da TCE para as condições de maior rendimento em bio-óleo.

Tabela 22: Parâmetros térmicos e Eficiência de Conversão Energética (TCE) para as condições de maior rendimento em bio-óleo.

Condição	CpBiomassa (J/kg.K)	CpSolvante (J/kg.K)	QBiomassa (J)	QSolvante (J)	ΔT (°C)	RE (J)	TCE
BA300-0	2385,08	5313,1	7870,76	157799,07	275	116192,5	1,426
BE300-30	2385,08	5104,64	7870,76	151607,81	275	207510,6	0,769
PA300-0	2140,14	5313,1	7062,46	157799,07	275	112670,0	1,463
PE300-30	2140,14	5104,64	7062,46	151607,81	275	122710,0	1,293
EA300-0	2233,32	5313,1	7369,96	157799,07	275	111439,3	1,482
EE290-15	2233,32	5104,64	7369,96	146093,65	265	170346,8	0,899
PiA300-30	1951,26	5313,1	6439,16	157799,07	275	100538,6	1,634
PiE300-30	1951,26	5104,64	6439,16	151607,81	275	136355,4	1,159

Elaborado pela autora (2025)

Os valores da Taxa de Consumo de Energia (TCE) indicaram que o etanol é mais eficiente que a água como solvente na liquefação térmica. As condições com etanol (BE300-30, EE290-15 e PiE300-30) apresentaram os menores valores de TCE, refletindo um melhor aproveitamento da energia consumida. Em especial, a amostra BE300-30 apresentou um TCE de 0,77, indicando que foram necessários 0,77J de energia para cada 1J de energia recuperada no bio-óleo. Esse resultado evidencia a maior eficiência energética do processo com etanol, conforme também apontado por Li *et al.* (2020), que destacam a capacidade do etanol em solubilizar compostos orgânicos e reduzir a formação de intermediários reativos.

Em contraste, a condição PA300-0 (palha com água) apresentou um TCE de 1,46, o que significa que foram gastos 1,46J de energia para cada 1J recuperado no bio-óleo, revelando menor eficiência energética. Embora a água seja mais econômica e ambientalmente favorável, Zhu *et al.* (2022) apontam que ela não optimiza a conversão energética da biomassa tanto quanto solventes orgânicos.

A condição PiA300-30 (*Pinus* com água) obteve o maior TCE (1,63), evidenciando a maior exigência energética para a conversão do *Pinus*, que possui uma estrutura lignocelulósica mais resistente. Zhang *et al.* (2019) também relatam que biomassas com maior teor de lignina demandam mais energia para conversão. Já o PiE300-30 (*Pinus* com etanol) apresentou um TCE de 1,16, confirmando que o etanol favorece a eficiência energética na

liquefação do *Pinus*, alinhando-se com Wu *et al.* (2019), que destacam os benefícios do etanol para a biomassa.

Esses resultados reforçam que, para otimizar a liquefação térmica, o etanol é o solvente mais eficiente, oferecendo melhor recuperação energética que a água, especialmente em biomassas mais recalcitrantes, como o *Pinus*.

4.5 BALANÇO DE CARBONO

O balanço de carbono é uma ferramenta essencial para compreender o destino do carbono presente na biomassa durante o processo de liquefação hidrotermal (LT). Através dessa análise, é possível avaliar a eficiência do processo quanto à conversão e retenção do carbono nas diferentes frações geradas, incluindo bio-óleo, biochar, gás e fase aquosa. Essa abordagem também permite verificar a viabilidade do processo em termos de sustentabilidade, fornecendo informações importantes sobre as rotas de conversão predominantes e possíveis perdas ou transformações em formas não recuperadas.

Neste trabalho, o balanço de carbono foi realizado para duas condições selecionadas: BA300-0, referente ao bagaço de cana-de-açúcar tratado com água, e PE300-30, correspondente à palha de cana-de-açúcar tratada com etanol. A seleção dessas condições foi feita com base na disponibilidade de análises experimentais, como a caracterização elementar do bio-óleo, o poder calorífico do biochar e a composição do gás. Para cada uma dessas condições, determinou-se o teor de carbono em todas as frações geradas, conforme descrito a seguir.

4.5.1 Determinação do teor de carbono (%C) nas matérias-primas e produtos

Conforme descrito na metodologia, o teor de carbono das biomassas (bagaço e palha de cana-de-açúcar) foi estimado a partir da composição estrutural dos materiais, utilizando valores médios de carbono para lignina, celulose, hemicelulose, extractivos e cinzas obtidos na literatura. Dessa forma, o bagaço apresentou teor de carbono de 48,94% e a palha, 46,70%.

O conteúdo de carbono no bio-óleo foi determinado por análise elementar direta quando disponível, como no caso da palha com etanol (PE300-30), que apresentou 58,73% de carbono. Para o bagaço com água (BA300-0), em que a análise direta não foi possível, o teor de carbono foi estimado a partir do poder calorífico superior (PCS) do bio-óleo e da

composição elementar média dos demais elementos, conforme metodologia baseada na correlação empírica proposta por Channiwala e Parikh (2002). Essa abordagem permitiu uma estimativa razoável do teor de carbono para amostras sem análise direta, resultando em 67,10% para o bio-óleo BA300-0.

Para a determinação do teor de carbono (%C) no biochar, optou-se por utilizar valores médios reportados na literatura para biochars produzidos a partir de biomassas lignocelulósicas, considerando os dados de literatura Muigai *et al.* (2020) e Wijitkosum e Jiwnok (2019). Assim, para as condições experimentais BA300-0 e PE300-30, foram adotados os valores de %C do biochar iguais a 75%, conforme média dos valores relatados.

O teor de carbono na fração gasosa foi calculado com base na análise da composição volumétrica dos principais gases contendo carbono (CO, CO₂ e CH₄), obtida por cromatografia gasosa. Conforme descrito na metodologia, as frações molares desses gases foram convertidas em quantidades de substância (mol), considerando o volume total de gás produzido em condições normais de temperatura e pressão. A massa de carbono foi então calculada multiplicando-se o número de mols de cada gás pela massa molar do carbono presente em suas moléculas. Essa abordagem permitiu quantificar de forma detalhada o carbono na fase gasosa gerada durante o processo de LT.

O teor de carbono na fase aquosa foi determinado a partir da concentração de Carbono Orgânico Total (COT) medida experimentalmente para a condição BA300-0, com valor de 9,2 g.L⁻¹. A massa total de carbono recuperado nessa fração foi calculada multiplicando o COT pela massa total da fase líquida obtida (94,55 g), considerando densidade próxima a 1 g/mL devido à predominância de água na fase aquosa, uma aproximação usual em estudos de LT que, apesar da presença de compostos dissolvidos, não compromete significativamente a precisão da estimativa do carbono recuperado.

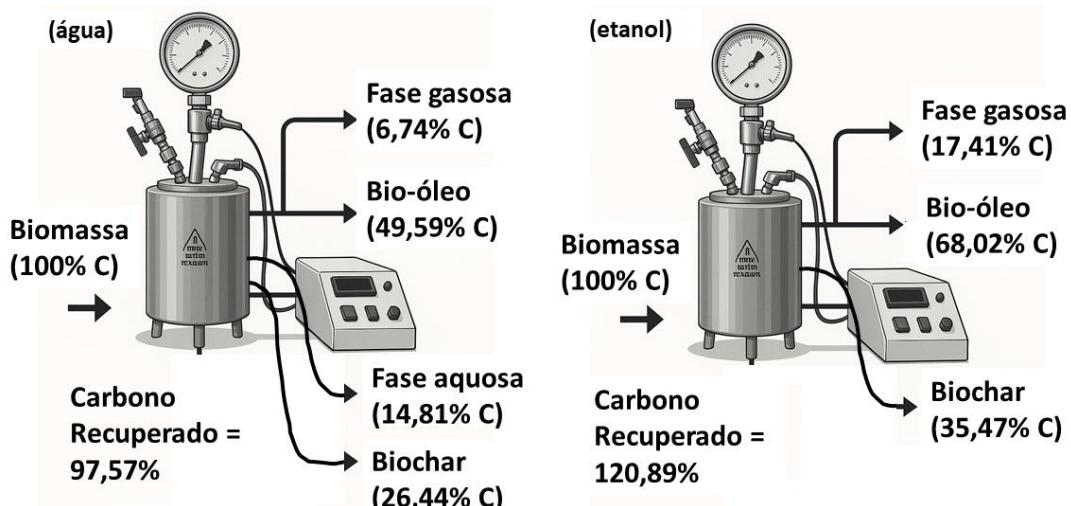
4.5.2 Cálculo do Balanço de Carbono

Com base nos teores de carbono determinados para cada fração, conforme descrito na metodologia, foi possível quantificar o destino do carbono inicial presente na biomassa para as condições BA300-0 e PE300-30. Os cálculos consideraram a massa de cada fração coletada e seus teores de carbono, permitindo determinar a massa absoluta e o percentual de carbono recuperado em relação ao total introduzido no sistema. Essa análise oferece uma visão clara da distribuição do carbono nas frações geradas durante o processo de LT, expressando com

precisão a contribuição de cada fração para o aproveitamento do carbono total. Os valores de massa de carbono e os percentuais de recuperação estão apresentados no Apêndice B.

A Figura 63 apresenta a distribuição do carbono recuperado nas diferentes frações resultantes da liquefação térmica (LT) de biomassa, considerando a biomassa como 100% da entrada de carbono. Foram elaboradas duas representações, uma para o processo com água e outra com etanol como solvente. Embora a figura apresente os valores percentuais de cada fração, o valor total de carbono recuperado está destacado na base de cada diagrama.

Figura 63: Distribuição do carbono recuperado nas frações obtidas por LT com água e etanol como solventes.



Elaborado pela autora (2025)

Os resultados do balanço de carbono para as condições com água e etanol como solventes evidenciam diferenças marcantes na distribuição do carbono entre as frações geradas (bio-óleo, biochar, gás e fase aquosa), refletindo o impacto direto do solvente no processo de liquefação térmica (LT).

Na condição com água, a maior parte do carbono foi recuperada na fração bio-óleo (49,59%), seguida pelo biochar (26,44%) e pela fase aquosa (14,81%), enquanto a fase gasosa apresentou uma menor participação (6,74%). O total de carbono recuperado foi de 97,57%, indicando uma recuperação eficiente, mas com uma leve perda de carbono, provavelmente associada à formação de gases não quantificados ou à adsorção de carbono nas paredes do reator. Essa distribuição sugere que a água como solvente favorece a produção de bio-óleo e biochar, enquanto promove a solubilização de compostos oxigenados na fase aquosa, como ácidos e aldeídos de baixa massa molar.

Por outro lado, na condição com etanol, o carbono foi predominantemente recuperado no bio-óleo (68,02%), seguido pelo biochar (35,47%) e pela fase gasosa (17,41%). Não houve separação de fase aquosa, indicando que o etanol favoreceu a incorporação de compostos potencialmente solúveis em água diretamente no bio-óleo, aumentando o teor de carbono nesta fração. O total de carbono recuperado atingiu 120,89%, valor superior a 100%, evidenciando que o etanol atuou não apenas como solvente, mas também como co-reagente, fornecendo grupos carbonados adicionais às fases condensáveis e gasosa. Esse comportamento é amplamente reportado na literatura, sendo associado à ocorrência de reações de eterificação, esterificação e alongamento de cadeias alifáticas (Zhang et al., 2019).

É importante ressaltar que o balanço de carbono foi calculado com base apenas no carbono originalmente presente na biomassa, de modo a permitir a comparação direta com a condição aquosa. Assim, o carbono proveniente do etanol, embora não contabilizado na entrada, foi parcialmente incorporado aos produtos, resultando em uma recuperação aparente superior a 100%, em concordância com observações de outros estudos que destacam o papel do etanol como doador de hidrogênio e agente de enriquecimento do carbono (Wu et al., 2022; Wu, Zhang, Huang et al., 2019).

5 CONCLUSÕES

A liquefação térmica (LT) de bagaço e palha de cana-de-açúcar, eucalipto e *Pinus*, utilizando água e etanol, permitiu avaliar de forma sistemática a influência da biomassa, do solvente e das condições operacionais sobre a conversão, o rendimento e a composição dos produtos obtidos, atendendo aos objetivos propostos neste estudo.

Os ensaios experimentais demonstraram que a natureza da biomassa exerce papel determinante no desempenho do processo. As biomassas de cana-de-açúcar apresentaram maiores rendimentos de bio-óleo, enquanto o eucalipto e o *Pinus* resultaram em biochars com maior estabilidade térmica, evidenciando o impacto da composição lignocelulósica sobre as rotas de conversão.

A comparação entre os solventes mostrou que o etanol promoveu maior eficiência global da liquefação térmica, elevando tanto o rendimento de bio-óleo quanto seu poder calorífico. Esse comportamento é atribuído à capacidade do etanol de atuar como doador de hidrogênio e estabilizante de intermediários reativos, além de se incorporar parcialmente à matriz orgânica do bio-óleo, aumentando a fração energética recuperada. A água, por sua vez, apresentou melhor desempenho na conversão total da biomassa, sendo uma opção mais sustentável, econômica e de fácil manuseio, adequada para processos industriais.

As caracterizações químicas e espectroscópicas (FTIR e MEV) confirmaram a formação de produtos distintos em função do solvente. Os biochars obtidos com etanol apresentaram maior porosidade e potencial agrícola, enquanto os produzidos em meio aquoso exibiram estrutura mais compacta e estável, adequados para armazenamento de carbono e uso como adsorventes.

As fases aquosa e gasosa revelaram potencial de aproveitamento complementar: a primeira apresentou teores relevantes de carbono orgânico total, podendo ser reutilizada como solvente ou submetida ao reforming aquoso para geração de H₂, enquanto a segunda, composta por CO₂, CO, CH₄ e H₂, apresentou poder calorífico entre 3,5 e 10,4 MJ/kg, contribuindo para a eficiência energética total do sistema.

A eficiência de recuperação energética (RE), calculada a partir do rendimento e do poder calorífico dos bio-óleos, evidenciou o impacto direto do etanol na energia recuperada. Valores superiores a 100% observados em alguns casos confirmam a incorporação de fragmentos do solvente ao produto, fenômeno amplamente reportado na literatura, e reforçam

o potencial do etanol como solvente reativo capaz de aumentar o conteúdo energético dos biocombustíveis obtidos.

De forma geral, a pesquisa atendeu integralmente aos objetivos propostos, demonstrando que a liquefação térmica é uma rota tecnológica promissora para valorização de resíduos lignocelulósicos, permitindo a obtenção de biocombustíveis líquidos de alto valor energético e coprodutos sólidos e gasosos com potencial de uso industrial e ambiental. Os resultados reforçam a importância de estratégias que integrem aspectos energéticos, químicos e morfológicos no desenvolvimento de processos voltados à bioeconomia e à descarbonização do setor energético.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se que estudos futuros incluam a avaliação do balanço energético completo, considerando o consumo térmico e elétrico do sistema, bem como a utilização de solventes mistos e catalisadores específicos para otimizar seletividade e eficiência. Também se sugere o upgrade dos bio-óleos por hidrotratamento ou destilação e a valorização dos biochars em aplicações agrícolas e ambientais. A integração da LT em biorrefinarias sustentáveis, com análise econômica e de ciclo de vida, constitui um passo essencial para viabilizar a aplicação industrial da tecnologia.

REFERÊNCIAS

- AIERZHATI, A.; WATSON, J.; SI, B.; STABLEIN, M.; WANG, T.; ZHANG, Y. Development of a mobile, pilot scale hydrothermal liquefaction reactor: Food waste conversion product analysis and techno-economic assessment. **Energy Conversion and Management**: X, v. 10, p. 100076, 2021.
- AKHTAR, J.; KUANG, S. K.; SAIDINA AMIN, N. A. Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water. **Renewable Energy**, v. 35, n. 6, p. 1220–1227, 2010.
- ALIZAD OGHYANOUS, F.; ESKICIOGLU, C. Hydrothermal liquefaction vs. fast/flash pyrolysis for biomass-to-biofuel conversion: new insights and comparative review of liquid biofuel yield, composition, and properties. **Green Chemistry**, v. 27, n. 24, p. 7009–7041, 2025.
- SOUSA, M. A.; SANTOS, R. G.; BORDADO, J. M. Avaliação do desempenho de novos solventes para a liquefação de biomassa. **Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa**, Lisboa, 2019.
- ANEEL. **Acesso à Informação – Ações e Programas Setoriais**, 2023.
- ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília, 2008.
- ANP. **RenovaBio**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2019.
- BALOCH, H. A.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; MUBARAK, N. M.; DUMBRE, D. K.; SRINIVASAN, M. P.; GRIFFIN, G. J. Sub-supercritical liquefaction of sugarcane bagasse for production of bio-oil and char: Effect of two solvents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6589–6601, 2018.
- 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, n. 10, p. 8437–8459, 2024.
- 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, n. 4, p. 1404–1446, 2021. doi:10.1039/D0GC04092D.
- BEIMS, R. F.; HU, Y.; SHUI, H.; XU, 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.
- BILLER, P.; ROSS, A. B. Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 215–225, 2011.

BILLER, P.; MADSEN, R. B.; KLEMMER, M.; BECKER, J.; IVERSEN, B. B.; GLASIUS, M. Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 190–199, 2016.

BILLER, P.; SHARMA, B. K.; KUNWAR, B.; ROSS, A. B. Hydroprocessing of bio-crude from continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. **Fuel**, v. 159, p. 197–205, 2015.

BIOCANA. **Associação de Produtores de Açúcar, Etanol e Energia – Combustível do Futuro é novo marco para incentivo à bioenergia**. São Paulo, 2024.

DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, n. 1, p. 71–104, 1993.

BRAMBLEY, M. R.; CRAWLEY, D. B.; HOSTETLER, D. D.; STRATTON, R. C.; ADDISON, M. S.; DERINGER, J. J.; HALL, J. D.; SELKOWITZ, S. E. **Advanced Energy Design and Operation Technologies Research Recommendations for a U.S. Department of Energy Multiyear Program Plan**, 1988.

BRAND, S.; SUSANTI, R. F.; KIM, S. K.; LEE, H. S.; KIM, J.; SANG, B. Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters. **Energy**, v. 59, p. 173–182, 2013.

BRAZ, A.; MATEUS, M. M.; SANTOS, R. G.; MACHADO, R.; BORDADO, J. M.; CORREIA, M. J. N. Modelling of pine wood sawdust thermochemical liquefaction. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, p. 200–210, 2019.

BRAZ, C. E. M. Physical-chemical characterization of biomass samples for application in pyrolysis process. **Chemical Engineering Transactions**, p. 523–528, 2014.

BRIENS, C.; PISKORZ, J.; BERRUTI, F. Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production – A Review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 6, n. 1, 2008.

BROWN, T. M.; DUAN, P.; SAVAGE, P. E. Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis sp.* **Energy & Fuels**, v. 24, n. 6, p. 3639–3646, 2010.

CAO, L.; LUO, G.; ZHANG, S.; CHEN, J. Bio-oil production from eight selected green landscaping wastes through hydrothermal liquefaction. **RSC Advances**, v. 6, n. 18, p. 15260–15270, 2016.

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

DE CAPRARIIS, B.; SCARSELLA, M.; BAVASSO, I.; BRACCIALE, M. P.; TAI, L.; DE FILIPPIS, P. Effect of Ni, Zn and Fe on hydrothermal liquefaction of cellulose: Impact on bio-crude yield and composition. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 157, p. 105225, 2021.

CÁRDENAS-AGUIAR, E.; MÉNDEZ, A.; PAZ-FERREIRO, J.; SOHI, S. P.; GASCÓ, G. Thermal analysis of aged chars obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of manure wastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 14, p. 7395–7401, 2023.

CARPIO, R. B.; AVENDAÑO, C. I. L.; BASBAS, C. A.; HABULAN, A. A.; GUERRERO, G. A. M.; MAGUYON-DETRES, M. C.; BAMBASE, M. E. Assessing the effect of K_2CO_3 and aqueous phase recycling on hydrothermal liquefaction of corn stover. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101093, 2022.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J. M.; HAM-PICHAVANT, F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011.

CASTELLO, D.; HAIDER, M. S.; ROENDAHL, L. A. Catalytic upgrading of hydrothermal liquefaction biocrudes: Different challenges for different feedstocks. **Renewable Energy**, v. 141, p. 420–430, 2019.

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

CHANNIWALA, S. A.; PARikh, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002.

CHO, E. J.; TRINH, L. T. P.; SONG, Y.; LEE, Y. G.; BAE, H. J. Bioconversion of biomass waste into high value chemicals. **Bioresource Technology**, v. 298, p. 122386, 2020.

CHOJNACKA, K. Valorization of biorefinery residues for sustainable fertilizer production: a comprehensive review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 16, p. 14359–14388, 2023.

CHUMPOO, J.; PRASASSARAKICH, P. Bio-Oil from Hydro-Liquefaction of Bagasse in Supercritical Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2071–2077, 2010.

COMESAÑA, J. A.; NIESTRÖJ, M.; GRANADA, E.; SZLEK, A. TG-DSC analysis of biomass heat capacity during pyrolysis process. **Journal of the Energy Institute**, v. 86, n. 3, p. 153–159, 2013.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Safra 2024/25 de cana-de-açúcar encerra com produção estimada em 676,96 milhões de toneladas**. Brasília, 2025.

CRAWFORD, R. L. **Lignin biodegradation and transformation**. New York: Wiley, 1981.

CUTZ, L.; MISAR, S.; FONT, B.; AL-NAJI, M.; DE JONG, W. Hydrothermal liquefaction of Spanish crude olive pomace for biofuel and biochar production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 188, p. 107050, 2025.

- DAHUNSI, O. S. Lignocellulosic resources biorefinery. p. 277–315 em **Biorefinery**. Elsevier, 2025.
- DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 17–28, 2011.
- DEMIRKAYA, E.; DAL, O.; YÜKSEL, A. Liquefaction of waste hazelnut shell by using sub- and supercritical solvents as a reaction medium. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 150, p. 11–20, 2019.
- DIMITRIADIS, A.; BEZERGIANI, S. Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 113–125, 2017.
- DRASZEWSKI, C. P.; CORRENTE, M. C.; ABAIDE, E. R.; DE CASTILHOS, F. Liquefação hidrotérmica da casca de soja visando a obtenção de bio-óleo e biocarvão. **ISSN 2764-7978**, 2023.
- DUTRA, R. **Bioenergia**, Brasília, Brasil, 2024.
- ENBPAR. **Relatório anual PROINFA**, 2024.
- EPE; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Balanço Energético Nacional**, Brasília, 2019.
- FENG, S.; WEI, R.; LEITCH, M.; XU, C. C. Comparative study on lignocellulose liquefaction in water, ethanol, and water/ethanol mixture: Roles of ethanol and water. **Energy**, v. 155, p. 234–241, 2018.
- GAI, C.; LI, Y.; PENG, N.; FAN, A.; LIU, Z. Co-liquefaction of microalgae and lignocellulosic biomass in subcritical water. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 240–245, 2015.
- GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; YANG, J.; ROY, C. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1245–1258, 2001.
- 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, 2018a.
- GRANDE, L.; PEDROARENA, I.; KORILI, S. A.; GIL, A. Hydrothermal liquefaction of biomass as one of the most promising alternatives for the synthesis of advanced liquid biofuels: A review. **Materials**, v. 14, n. 18, p. 5286, 2021.
- GUILHEN, S. N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2018.

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.

GUTIÉRREZ, S. C. Análisis de ciclo de vida para los biorresiduos sólidos urbanos generados en la ciudad de Bogotá D.C, Colombia. **Universidad Nacional de Colombia**, Bogotá, 2017.

HAIDER, M. S.; CASTELLO, D.; ROSENDahl, L. A. Two-stage catalytic hydrotreatment of highly nitrogenous biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: A rational design of the stabilization stage. **Biomass and Bioenergy**, v. 139, p. 105658, 2020.

HAN, Y.; HOEKMAN, K.; JENA, U.; DAS, P. Use of co-solvents in hydrothermal liquefaction (LT) of microalgae. **Energies**, v. 13, n. 1, p. 124, 2019.

HAN, Y.; HOEKMAN, S. K.; CUI, Z.; JENA, U.; DAS, P. Hydrothermal liquefaction of marine microalgae biomass using co-solvents. **Algal Research**, v. 38, p. 101421, 2019.

HAO, B.; XU, D.; WANG, Y.; WANG, Y.; KAPUSTA, K.; GUO, Y. Catalytic hydrothermal liquefaction of municipal sludge for biocrude production over non-noble bimetallic catalyst in ethanol solvent. **Fuel**, v. 331, p. 125812, 2023.

HART, A.; ONYEAKA, H.; OBILEKE, K. Biomass conversion technologies for a circular carbon economy. In: **Advances in Sustainable Applications of Microalgae**, 2025. p. 343–369.

HIETALA, D. C.; SAVAGE, P. E. A molecular, elemental, and multiphase kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 127007, 2021.

HU, J.; JIANG, X. Pyrolysis characteristics and kinetics of lignin: effect of starting lignins. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 44, n. 3, p. 8096–8108, 2022.

HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. **Catalysis Today**, 2006.

AIE – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2020**, 2021.

JAHROMI, H.; RAHMAN, T.; ROY, P.; ADHIKARI, S. Hydrotreatment of solvent-extracted biocrude from hydrothermal liquefaction of municipal sewage sludge. **Energy Conversion and Management**, v. 263, p. 115719, 2022.

JENSEN, C. U.; ROSENDahl, L. A.; OLOFSSON, G. Impact of nitrogenous alkaline agent on continuous LT of lignocellulosic biomass and biocrude upgrading. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 376–385, 2017.

JIANG, J.; SHI, K.; ZHANG, X.; YU, K.; ZHANG, H.; HE, J.; JU, Y.; LIU, J. From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106867, 2022.

- JINDAL, M. K.; JHA, M. K. Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 32, n. 4, p. 459–488, 2016a.
- _____. Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of waste furniture sawdust for bio-oil production. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 41772–41780, 2016b.
- _____. Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Waste Furniture Sawdust to Bio-oil. **Indian Chemical Engineer**, v. 58, n. 2, p. 157–171, 2016c.
- KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; THOMSEN, A. B.; KONGJAN, P.; ANGELIDAKI, I. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 9, p. 2562–2568, 2009.
- KAUR, R.; BISWAS, B.; KUMAR, J.; JHA, M. K.; BHASKAR, T. Catalytic hydrothermal liquefaction of castor residue to bio-oil: Effect of alkali catalysts and optimization study. **Industrial Crops and Products**, v. 149, p. 112359, 2020.
- KAZMI, B.; ALI, S. I.; AWAN, Z. U. H. Exergy-based sustainability analysis of biogas upgrading using a hybrid solvent (imidazolium-based ionic liquid and aqueous monodiethanolamine). **Biofuel Research Journal**, v. 10, n. 1, p. 1774–1785, 2023.
- 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.
- KUMAR, S. **Hydrothermal Treatment for Biofuels: Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, Biocrude, and Biochar**. Auburn University, 2010.
- 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.
- LI, H.; CHEN, J.; ZHANG, W.; ZHAN, H.; HE, C.; YANG, Z.; PENG, H.; LENG, L. Machine-learning-aided thermochemical treatment of biomass: a review. **Biofuel Research Journal**, v. 10, n. 1, p. 1786–1809, 2023.
- LI, R.; LI, B.; YANG, T.; KAI, X.; WANG, W.; JIE, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, G. Sub-supercritical liquefaction of rice stalk for the production of bio-oil: Effect of solvents. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 94–100, 2015.
- LIN, Y.; ZHOU, W. Catalytic hydrothermal liquefaction of *Azolla filiculoides* into hydrocarbon rich bio-oil over a nickel catalyst in supercritical ethanol. **Journal of the Energy Institute**, v. 117, p. 101826, 2024.
- LNBR (LABORATÓRIO NACIONAL DE BIORRENOVÁVEIS). **Relatório de Caracterização de Biomassas Florestais**, 2022.

LU, X.; GU, X. A review on lignin pyrolysis: pyrolytic behavior, mechanism, and relevant upgrading for improving process efficiency. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, v. 15, n. 1, p. 106, 2022.

MADIKIZELA, M.; ISHA, Y. M. Effect of operating conditions on the hydrothermal valorization of sewage sludge. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 17, n. 2, p. 403–414, 2023.

MAHADEVAN, V.; SUBBAIYAN, N.; PANCHAMOORTHY, G. K.; JAYASEELAN, A.; PALANIAPPAN, S. K.; SIENGCHIN, S. Hydrothermal liquefaction of confused waste to bio-oil: A study on elemental and energy recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 325, p. 119353, 2025.

MAHIMA, J.; SUNDARESH, R. K.; PANCHAMOORTHY, K. G.; SUNDAR RAJAN, P. S.; JAYASEELAN, A.; KIM, S. H.; PUGAZHENDHI, A. Effect of algae (*Scenedesmus obliquus*) biomass pre-treatment on bio-oil production in hydrothermal liquefaction (LT): Biochar and aqueous phase utilization studies. **Science of The Total Environment**, v. 778, p. 146262, 2021.

MAHMOOD AL-NUAIMY, M.; NAWFAL, N.; AZIZI, Y. N.; YABALAK, E. Recent advances in environmental and agricultural applications of hydrochars: A review. **Environmental Research**, v. 250, p. 117923, 2024.

MARRARI. **Poder Calorífico da Biomassa**. Marrari Soluções e Automação, Curitiba, 2024.

MARTINS, A. P. V. P. Carbonização tradicional e hidrotérmica como tecnologias de valorização económica e energética para frações poliméricas de resíduos sólidos urbanos. **Universidade Nova de Lisboa**, Lisboa, 2021.

MASARIN, F. Estudo da degradação de lignina iniciada por metabólitos extracelulares extraídos de cultivos de *Ceriporiopsis subvermispora*. **Lorena**, 2012.

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, n. 16, p. 4916, 2021.

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

MEDEIROS, V. C. A. Hydrothermal liquefaction of malt bagasse biomass for bio-oil and biochar production. **PUC-Rio**, Rio de Janeiro, 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME); EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Plano Decenal de Expansão de Energia 2034**, 2024.

MISHRA, R. K.; KUMAR, V.; KUMAR, P.; MOHANTY, K. Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: A review on feedstocks, chemical compositions, operating

parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life cycle assessment. **Fuel**, v. 316, p. 123377, 2022.

MME; EPE. **Plano Nacional de Energia 2030**. Brasília, 2007.

MOUSAVI, S.; DAMIZIA, M.; HAMIDI, R.; DE FILIPPIS, P.; DE CAPRARIIS, B. Techno-economic assessment of gasoline production from Fe-assisted lignocellulosic biomass hydrothermal liquefaction process with minimized waste stream. **Energy Conversion and Management**, v. 320, p. 118982, 2024.

MUIGAI, H. H.; BORDOLOI, U.; HUSSAIN, R.; RAVI, K.; MOHOLKAR, V. S.; KALITA, P. A comparative study on synthesis and characterization of biochars derived from lignocellulosic biomass for their candidacy in agronomy and energy applications. **International Journal of Energy Research**, 2020.

MURETTA, J. E.; URIARTE, J.; COMPTON, D.; LADOUEUR, R.; KIRTLEY, J.; PRIETO-CENTURION, D. Effects of lignin syringyl to guaiacyl ratio on cottonwood biochar adsorbent properties and performance. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 19419, 2024.

NAGAPPAN, S.; BHOSALE, R. R.; NGUYEN, D. D.; CHI, N. T. L.; PONNUSAMY, V. K.; WOONG, C. S.; KUMAR, G. Catalytic hydrothermal liquefaction of biomass into bio-oils and other value-added products – A review. **Fuel**, v. 285, p. 119053, 2021.

NAVA-BRAVO, I.; ESCAMILLA-ALVARADO, C.; CANO-GÓMEZ, J. J.; VALENCIA-VÁZQUEZ, R.; GALVÁN-ARZOLA, U.; CUEVAS-GARCÍA, R. Bio-crude and biochar production and properties from corn stover at low energy-intensive hydrothermal liquefaction. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2024.

NEVEUX, N.; YUEN, A. K. L.; JAZRAWI, C.; MAGNUSSON, M.; HAYNES, B. S.; MASTERS, A. F.; MONTOYA, A.; PAUL, N. A.; MASCHMEYER, T.; DE NYS, R. Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 334–341, 2014.

NI, J.; MIAO, H.; ZHANG, W.; CHEN, X.; TU, Y.; YANG, K.; GU, P.; REN, X.; GUO, H.; LI, C.; ZHANG, Z. Effects of impurities on the syngas fermentation: Mechanism and future perspectives. **Bioresource Technology**, v. 425, p. 132301, 2025.

NIZAMUDDIN, S.; SUBRAMANIAN, J. K. N.; SAHU, J. N.; GANESAN, P.; MUBARAK, N. M.; MAZARI, S. A. Synthesis and characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of oil palm shell. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 11, p. 1916–1921, 2015.

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

OASMAA, A.; PEACOCKE, C. **Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids: A guide**. Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland, 2010.

ÖCAL, B.; RECEPOĞLU, Y. K.; YÜKSEL, 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.

OLIVEIRA, F. M. R. **Liquefação de resíduos: otimização de unidade semi-industrial e valorização dos seus produtos**. Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.

OLIVEIRA SCHMIDT, V. K.; FERREIRA, P. B.; KELBERT, M.; OLIVEIRA, D. DE; CARCIOFI, B. A. M. Clostridium sp.: A versatile microbial platform for advancing the consolidated bioprocessing of lignocellulosic residues. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 3, p. 116802, 2025.

PANISKO, E.; WIETSMA, T.; LEMMON, T.; ALBRECHT, K.; HOWE, D. Characterization of the aqueous fractions from hydrotreatment and hydrothermal liquefaction of lignocellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 74, p. 162–171, 2015.

PARSCHETTI, G. K.; HOEKMAN, S. K.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 683–689, 2013.

PASCOLI, D. U.; AUI, A.; FRANK, J.; THERASME, O.; DIXON, K.; GUSTAFSON, R.; KELLY, B.; VOLK, T. A.; WRIGHT, M. M. The US bioeconomy at the intersection of technology, policy, and education. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 16, n. 1, p. 9–26, 2021.

PATIL, P. T.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Hydrothermal liquefaction of wheat straw in hot compressed water and subcritical water–alcohol mixtures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 121–129, 2014.

PATTNAIK, L.; PATTNAIK, F.; SAXENA, D. K.; NAIK, S. N. **Biofuels from agricultural wastes. Second and Third Generation of Feedstocks**. Elsevier, p. 103–142, 2019.

PAVLOVIČ, I.; KNEZ, Ž.; ŠKERGET, M. Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: A review of fundamentals, mechanisms, and state of research. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 34, p. 8003–8025, 2013.

PE, J. A.; MUN, J. S.; MUN, S. P. Thermal characterization of kraft lignin prepared from mixed hardwoods. **BioResources**, v. 18, n. 1, p. 926–936, 2022.

PEDERSEN, T. H.; GRIGORAS, I. F.; HOFFMANN, J.; TOOR, S. S.; DARABAN, I. M.; JENSEN, C. U.; IVERSEN, S. B.; MADSEN, R. B.; GLASIUS, M.; ARTURI, K. R.; NIELSEN, R. P.; SØGAARD, E. G.; ROSENDAHL, L. A. Continuous hydrothermal co-liquefaction of aspen wood and glycerol with water phase recirculation. **Applied Energy**, v. 162, p. 1034–1041, 2016.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2008.

PETERS, M. A.; ALVES, C. T.; ONWUDILI, J. A. A review of current and emerging production technologies for biomass-derived sustainable aviation fuels. **Energies**, v. 16, n. 16, p. 6100, 2023.

PETERSON, A. A.; VOGEL, F.; LACHANCE, R. P.; FRÖLING, M.; ANTAL JR., M. J.; TESTER, J. W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy & Environmental Science**, v. 1, p. 32–65, 2008.

PINTO, J. S. S.; LANÇAS, F. M. Hidrólise do óleo de *Azadirachta indica* em água subcrítica e determinação da composição dos triacilglicerídeos e ácidos graxos por cromatografia gasosa de alta resolução a alta temperatura e cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 394–397, 2010.

POLETTI, M. Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, 2017.

RAMIREZ, J.; BROWN, R.; RAINY, T. A review of hydrothermal liquefaction bio-crude properties and prospects for upgrading to transportation fuels. **Energies**, v. 8, n. 7, p. 6765–6794, 2015.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

RIZZO, A. M.; CHIARAMONTI, D. Blending of hydrothermal liquefaction biocrude with residual marine fuel: An experimental assessment. **Energies**, v. 15, n. 2, p. 450, 2022.

RONSSE, F.; VAN HECKE, S.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104–115, 2013.

SANDQUIST, J.; TSCHENTSCHER, R.; DEL ALAMO SERRANO, G. Hydrothermal liquefaction of organic resources in biotechnology: how does it work and what can be achieved? **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 2, p. 673–684, 2019.

SANTOS, J. C. M. DOS. **Produção de combustíveis alternativos a partir de resíduos de biomassa verde por conversão hidrotérmica**. Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.

SEEHAR, T. H.; TOOR, S. S.; SHAH, A. A.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAL, L. A. Biocrude production from wheat straw at sub and supercritical hydrothermal liquefaction. **Energies**, v. 13, n. 12, p. 3114, 2020.

SEEHAR, T. H.; TOOR, S. S.; SHARMA, K.; NIELSEN, A. H.; PEDERSEN, T. H.; ROSENDAL, L. A. Influence of process conditions on hydrothermal liquefaction of

eucalyptus biomass for biocrude production and investigation of the inorganics distribution. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 5, p. 1477–1487, 2021.

SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; FUERTES, A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 3152–3159, 2011.

SHAFIZADEH, A.; SHAHBEIG, H.; NADIAN, M. H.; MOBLI, H.; DOWLATI, M.; GUPTA, V. K.; PENG, W.; LAM, S. S.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M. Machine learning predicts and optimizes hydrothermal liquefaction of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 445, p. 136579, 2022.

SHAHBEIK, H.; KAZEMI SHARIAT PANAHİ, H.; 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.; AGHBASHLO, M. Biomass to biofuels using hydrothermal liquefaction: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 189, p. 113976, 2024.

SHINDE, R.; SHAHI, D. K.; MAHAPATRA, P.; NAIK, S. K.; THOMBARE, N.; SINGH, A. K. Potential of lignocellulose degrading microorganisms for agricultural residue decomposition in soil: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 320, p. 115843, 2022.

SHUAI, L.; LUTERBACHER, J. Organic solvent effects in biomass conversion reactions. **ChemSusChem**, v. 9, n. 2, p. 133–155, 2016.

SI, B.; YANG, L.; ZHOU, X.; WATSON, J.; TOMMASO, G.; CHEN, W.-T.; LIAO, Q.; DUAN, N.; LIU, Z.; ZHANG, Y. Anaerobic conversion of the hydrothermal liquefaction aqueous phase: fate of organics and intensification with granule activated carbon/ozone pretreatment. **Green Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1305–1318, 2019.

SILVEIRA, R. R. **Modelagem e simulação de um gaseificador de biomassa**. Rio de Janeiro, 2022.

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

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, 2012.

SOUADAGAR, M. E. M.; MOHANAVEL, V.; SHARMA, A.; NAGABHOOSHANAM, N.; SRINIVASAN, R.; KARTHIK, K.; AYYAR, M.; RAVICHANDRAN, M.; SEIKH, A. H. Recover waste greywater to algae biomass for catalytic conversion of higher hydrogen production via supercritical water gasification reaction. **Biomass and Bioenergy**, v. 194, p. 107642, 2025.

SU, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, R.; BI, J. Investigation on degradation of polyethylene to oils in supercritical water. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 8–10, p. 1249–1258, 2004.

TEKİN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAS, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 673–687, 2014.

TERRAGREEN. Global Waste — Solvable Problem as a Renewable Energy Resource, 2019.

TITO, E.; ZOPPI, G.; PIPITONE, G.; MILIOTTI, E.; DI FRAIA, A.; RIZZO, A. M.; PIRONE, R.; CHIARAMONTI, D.; BENSAID, S. Conceptual design and techno-economic assessment of coupled hydrothermal liquefaction and aqueous phase reforming of lignocellulosic residues. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 109076, 2023.

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

TOSCANO MIRANDA, N. Investigação das condições operacionais para produção de bio-óleo e biochar a partir de bagaço de cana-de-açúcar por meio de simulação e aplicação em planta piloto. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2018.

ÚNICA (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR E BIOENERGIA). Produção de etanol ultrapassa 32 bilhões de litros. São Paulo, 2025.

USMAN, M.; CHENG, S.; BOONYUBOL, S.; CROSS, J. S. The future of aviation soars with LT-based SAFs: exploring potential and overcoming challenges using organic wet feedstocks. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 7, n. 17, p. 4066–4087, 2023.

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.

VENSON, I.; ANDRADE, A. S. DE; KLOCK, U.; BOLZÓN DE MUÑIZ, G. I.; NISGOSKI, S.; CARDOSO, G. DA S. Influência da lavagem intermediária na deslignificação com oxigênio em polpa kraft. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 4, p. 991–999, 2015.

WAGNER, W.; PRUß, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 31, n. 2, p. 387–535, 2002.

WANG, H.; HAN, X.; ZENG, Y.; XU, C. C. Development of a global kinetic model based on chemical compositions of lignocellulosic biomass for predicting product yields from hydrothermal liquefaction. **Renewable Energy**, v. 215, p. 118956, 2023a.

WANG, H.; ZHANG, M.; HAN, X.; ZENG, Y.; XU, C. C. Production of biocrude oils from various bio-feedstocks through hydrothermal liquefaction: comparison of batch and continuous-flow operations. **Biomass and Bioenergy**, v. 173, p. 106810, 2023b.

- WATSON, J.; LU, J.; DE SOUZA, R.; SI, B.; ZHANG, Y.; LIU, Z. Effects of the extraction solvents in hydrothermal liquefaction processes: biocrude oil quality and energy conversion efficiency. **Energy**, v. 167, p. 189–197, 2019.
- WATSON, J.; WANG, T.; SI, B.; CHEN, W.-T.; AIERZHATI, A.; ZHANG, Y. Valorization of hydrothermal liquefaction aqueous phase: pathways towards commercial viability. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 77, p. 100819, 2020.
- WIJITKOSUM, S.; JIWNOOK, P. Elemental composition of biochar obtained from agricultural waste for soil amendment and carbon sequestration. **Applied Sciences**, v. 9, p. 3980, 2019.
- WODOŁAŻSKI, A.; SMOLIŃSKI, A. Optimization study of hydrothermal liquefaction sewage sludge to biocrude oil in continuous multiphase plug flow reactor. **Processes**, v. 13, n. 4, p. 976, 2025.
- WU, H.; SHAKEEL, U.; ZHANG, Q.; ZHANG, K.; XU, X.; XU, J. Ethanol-assisted hydrothermal liquefaction of poplar using Fe-Co/Al₂O₃ as catalyst. **Energies**, v. 15, p. 3057, 2022.
- WU, X.; ZHANG, J.; HUANG, Y.; LI, M.; BIAN, J.; PENG, F. Comparative investigation on bio-oil production from eucalyptus via liquefaction in subcritical water and supercritical ethanol. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111695, 2019.
- WU, X.; ZHANG, J.; LI, M.; BIAN, J.; PENG, F. Catalytic hydrothermal liquefaction of eucalyptus to prepare bio-oils and product properties. **Energy Conversion and Management**, v. 199, p. 111955, 2019.
- XU, D.; WEI, N.; LIANG, Y.; WANG, H.; LIU, L.; WANG, S. Biocrude upgrading in different solvents after microalgae hydrothermal liquefaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 21, p. 7966–7974, 2021.
- 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.
- YAN, X.; MA, J.; WANG, W.; ZHAO, Y.; ZHOU, J. The effect of different catalysts and process parameters on the chemical content of bio-oils from hydrothermal liquefaction of sugarcane bagasse. **BioResources**, v. 13, n. 1, p. 997–1018, 2018.
- YANG, C.; WANG, S.; JIANG, Z.; LI, J.; HE, C.; XU, T.; XU, D. Catalytic hydrotreatment upgrading of biocrude oil derived from hydrothermal liquefaction of animal carcass. **Fuel**, v. 317, p. 123528, 2022.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.
- YANG, J.; HE, Q. (S.); YANG, L. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. **Applied Energy**, v. 250, p. 926–945, 2019.

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

YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W.; YIP, A. C. K.; CHEN, S. S.; WANG, L.; OK, Y. S.; POON, C. S. Catalytic valorization of starch-rich food waste into hydroxymethylfurfural (HMF): controlling relative kinetics for high productivity. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 222–230, 2017.

ZHANG, J.; CHEN, W.-T.; ZHANG, P.; LUO, Z.; ZHANG, Y. Hydrothermal liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa* in sub- and supercritical ethanol with heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 389–397, 2013.

ZHANG, S.; YANG, X.; ZHANG, H.; CHU, C.; ZHENG, K.; JU, M.; LIU, L. Liquefaction of biomass and upgrading of bio-oil: a review. **Molecules**, v. 24, n. 12, 2019.

ZHOU, Q.; WU, L.; WANG, J.; LIANG, J. Catalytic fast pyrolysis of Ca(OH)₂-pretreated lignin over Beta zeolite for aromatic-rich bio-oil production. **Energy**, v. 328, p. 136667, 2025.

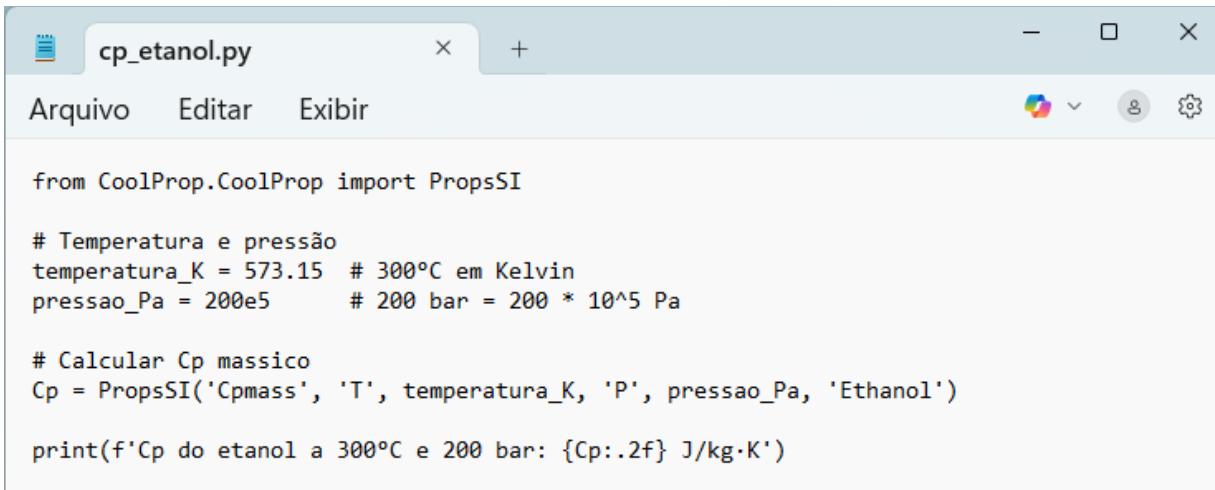
ZHOU, X.; ZHAO, J.; CHEN, M.; ZHAO, G.; WU, S. Influence of catalyst and solvent on the hydrothermal liquefaction of woody biomass. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126354, 2022.

ZHU, Z.; GUO, X.; ROSENDAL, 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.

ZOPPI, G.; TITO, E.; BIANCO, I.; PIPITONE, G.; PIRONE, R.; BENSAID, S. Life cycle assessment of the biofuel production from lignocellulosic biomass in a hydrothermal liquefaction – aqueous phase reforming integrated biorefinery. **Renewable Energy**, v. 206, p. 375–385, 2023.

APÊNDICE A – Determinação do Cp do etanol a 300°C e 200 bar via Python

Figura A.1: Código utilizado no python usando a função CoolProp para cálculo o Cp do etanol nas condições experimentais.



```
cp_etanol.py
```

```
from CoolProp.CoolProp import PropsSI

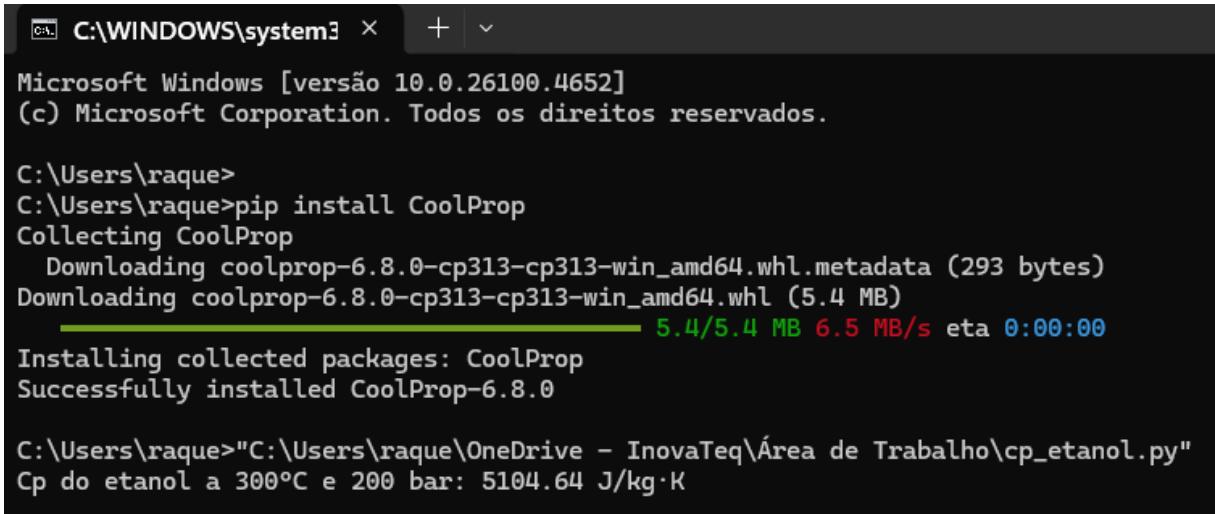
# Temperatura e pressão
temperatura_K = 573.15 # 300°C em Kelvin
pressao_Pa = 200e5       # 200 bar = 200 * 10^5 Pa

# Calcular Cp massico
Cp = PropsSI('Cpmass', 'T', temperatura_K, 'P', pressao_Pa, 'Ethanol')

print(f'Cp do etanol a 300°C e 200 bar: {Cp:.2f} J/kg·K')
```

Fonte: A autora (2025)

Figura A.2: Resposta do código utilizado no python usando a função CoolProp para cálculo o Cp do etanol nas condições experimentais.



```
C:\WINDOWS\system32
```

```
Microsoft Windows [versão 10.0.26100.4652]
(c) Microsoft Corporation. Todos os direitos reservados.

C:\Users\raque>
C:\Users\raque>pip install CoolProp
Collecting CoolProp
  Downloading coolprop-6.8.0-cp313-cp313-win_amd64.whl.metadata (293 bytes)
  Downloading coolprop-6.8.0-cp313-cp313-win_amd64.whl (5.4 MB)
   ━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━━ 5.4/5.4 MB 6.5 MB/s eta 0:00:00
Installing collected packages: CoolProp
Successfully installed CoolProp-6.8.0

C:\Users\raque>"C:\Users\raque\OneDrive - InovaTeq\Área de Trabalho\cp_etanol.py"
Cp do etanol a 300°C e 200 bar: 5104.64 J/kg·K
```

Fonte: A autora (2025)

APÊNDICE B - Cálculo da Recuperação de Carbono no Processo de Liquefação Hidrotérmica

A Figura B.1 apresenta o print da tela da planilha utilizada para o cálculo da massa de carbono em cada fração obtida nos experimentos BA300-0 e PE300-30. A planilha reúne as massas experimentais dos produtos gerados (bio-óleo, biochar, fase gasosa e fase aquosa), bem como os respectivos teores de carbono (%C) atribuídos a cada fração, conforme discutido anteriormente.

Figura B.1 – Detalhamento dos cálculos da massa de carbono em frações obtidas nos experimentos de liquefação térmica, conforme planilha utilizada

Amostras	H2	CO	CH4	CO2	Massa de gás (BA)	1,17	Massa de C total (BA)	0,3957
BA-300-0	0	39,94588	0,63534	59,41877	Massa de gás (PE)	2,76	Massa de C total (PE)	0,9757
PE300-30	1,54744	49,72051	1,53574	47,19631				
Amostra	Gás	Fração volumétrica (%)	Fração decimal	Massa molar do gás (g/mol)	Qtd átomos C	Massa de C por mol de gás (g)	Fração massica de C no gás	Fração massica ponderada de C no gás
BA300-0	CO	39,95	0,3995	28,01	1	12,01	0,4288	0,171295787
BA300-0	CH ₄	0,64	0,0064	16,04	1	12,01	0,7488	0,00479202
BA300-0	CO ₂	59,42	0,5942	44,01	1	12,01	0,2729	0,162152738
PE300-30	CO	49,72	0,4972	28,01	1	12,01	0,4288	0,213187147
PE300-30	CH ₄	1,54	0,0154	16,04	1	12,01	0,7488	0,011530798
PE300-30	CO ₂	47,2	0,472	44,01	1	12,01	0,2729	0,128805272
							fração mássica total	0,338240545
							fração mássica total	0,353523217
Fração	Massa (g)	%C	Massa de Carbono (g)		Fração	Massa (g)	%C	Massa de Carbono (g)
Biomassa (BA)	12	48,94%	5,8728		Biomassa (PE)	12	46,70%	5,604
Bio-óleo	4,34	67,10%	2,91214		Bio-óleo	6,49	58,73%	3,811577
Biochar	2,07	75,00%	1,5525		Biochar	2,65	75,00%	1,9875
Fase gasosa	1,17	33,82%	0,395694		Fase gasosa	2,76	35,35%	0,97566
Fase aquosa	94,55	0,92%	0,86986		C alimentado	5,604		
					C recuperado			
C alimentado	5,8728	C recuperado (%)	97,57		C produtos	6,774737	C recuperado (%)	120,89
C produtos	5,73019							

Fonte: A autora (2025)

Com base nesses dados, foi possível calcular a massa de carbono individual de cada fração e o total de carbono recuperado. No experimento com água (BA300-0), todos os produtos foram totalmente quantificados, permitindo o balanço completo do carbono. Já no

experimento com etanol (PE300-30), além dos três produtos principais, existe o solvente recuperado após a rota de evaporação, que é uma fonte rica em carbono. Como essa fração não foi quantificada em massa e composição, optou-se por desconsiderar o carbono proveniente do solvente recuperado para o cálculo do balanço, de modo a possibilitar uma comparação direta com o experimento BA e evitar déficits artificiais de carbono.

Os valores consolidados nessa planilha foram utilizados para a elaboração do balanço de carbono mostrado na Figura 66 do tópico correspondente e para a discussão subsequente.