

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Departamento de Engenharia Química

G

E

Q



Trabalho de Conclusão de Curso

**LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA
LIGNOCELULÓSICA A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS**

Pedro Nunes Acácio Neto

Orientador: Leandro Danielski

Recife/PE

2022

PEDRO NUNES ACÁCIO NETO

**LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA A
PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Coordenação do Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial à obtenção do grau Bacharel
em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Leandro Danielski

Recife
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo
autor, através do programa de geração automática
do SIB/UFPE

Acácio Neto, Pedro Nunes.

Liquefação hidrotérmica de biomassa lignocelulósica a partir de
resíduos agroindustriais / Pedro Nunes Acácio Neto. - Recife, 2022.
64 : il., tab.

Orientador(a): Leandro Danieliski

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade
Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências,
Engenharia Química - Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. bio-óleo. 2. biomassa lignocelulósica. 3. liquefação
hidrotérmica. I. Danieliski, Leandro. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

PEDRO NUNES ACÁCIO NETO

**LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA A
PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Coordenação do Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco, como
requisito parcial à obtenção do grau Bacharel
em Engenharia Química.

Aprovado em: 20/05/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leandro Danielski (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Jean Heliton Lopes Santos (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

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

Aos amigos e colegas Flávio Andrade, Raquel Santos e Reinaldo Alves, pelo incentivo, pela experiência e conhecimentos compartilhados na realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Combustíveis da UFPE, pela liberação de equipamentos e reagentes para desenvolvimento deste trabalho.

Ao LaMTESA, em especial ao Prof. Jandyson Machado, pelo apoio e realização das análises de GC-MS das amostras produzidas neste trabalho.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/FINEP, em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

Aos colegas de graduação, pela convivência e experiência compartilhada.

Aos meus amigos Emilly, Maria Júlia, Paulo e Saulo, pela amizade, pelo carinho e por todo apoio emocional ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus irmãos Crislaine e Paulo Henrique, pelo carinho e atenção.

À minha mãe Elaine, por sempre me incentivar a estudar, pelo amor, carinho e dedicação.

RESUMO

A liquefação hidrotérmica é a conversão termoquímica da biomassa com o principal objetivo de obter-se o bio-óleo, óleo altamente viscoso, com menor teor de oxigênio e maior calor de combustão quando comparado à biomassa bruta. Este trabalho aborda a produção de bio-óleos utilizando bagaço e palha de cana-de-açúcar, utilizando água como solvente. Foram avaliados três parâmetros, quanto ao rendimento dos bio-óleos (temperatura, tempo de reação e presença de K_2CO_3 como catalisador). Os maiores rendimentos de bio-óleo do bagaço e da palha, ocorreram a 300 °C, sem a presença de catalisador. O tempo de reação não apresentou influência direta no rendimento. As caracterizações, Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) foram realizadas para os bio-óleos produzidos nos ensaios de maior e menor rendimentos. Os resultados das caracterizações mostraram a presença de variadas classes de compostos químicos, como ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, ésteres, fenóis, nitrogenados e hidrocarbonetos nas amostras de bio-óleo brutas. Essa característica demonstra o potencial que o bio-óleo apresenta para atuar como um dos candidatos para o desenvolvimento de combustíveis avançados, considerando as demandas da sustentabilidade e necessidade energética do país.

Palavras-chaves: bio-óleo; biomassa lignocelulósica; liquefação hidrotérmica.

ABSTRACT

Hydrothermal liquefaction is the thermochemical conversion of biomass with the main objective of obtaining bio-oil, a highly viscous oil with lower oxygen content and higher heat of combustion compared to raw biomass. This work addresses the production of bio-oils using sugarcane bagasse and straw, using water as a solvent. Three parameters were evaluated regarding the yield of bio-oils (temperature, reaction time and presence of K_2CO_3 as catalyst). The highest yields of bio-oil from bagasse and straw occurred at 300°C, without the presence of catalyst. The reaction time had no direct influence on the yield. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) analyzes were performed for the bio-oils produced in the highest and lowest yield assays. With such analyzes it was possible to observe the presence of different classes of chemical compounds, such as carboxylic acids, alcohols, aldehydes, esters, phenols, nitrogenous compounds and hydrocarbons in the crude bio-oil samples. This characteristic demonstrates the potential that bio-oil has to act as one of the candidates for the development of advanced fuels, considering the sustainability demands and energy needs of the country.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reator de alta pressão e temperatura Modelo 4576, Parr Instrument	29
Figura 2	Bio-óleo + resíduo sólido	30
Figura 3	Etapa de recuperação do bio-óleo utilizando o extrator Soxhlet	30
Figura 4	Bio-óleo obtido da liquefação hidrotérmica	31
Figura 5	Exemplo de nomenclatura dada aos bio-óleos produzidos	32
Figura 6	Análise FTIR do bagaço de cana-de-açúcar	35
Figura 7	Análise FTIR da palha de cana-de-açúcar	36
Figura 8	Conversões e rendimentos de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com o bagaço de cana-de-açúcar	37
Figura 9	Conversões e rendimentos de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com a palha de cana-de-açúcar	37
Figura 10	Sólidos molhados formados de uma reação sem a presença de um catalisador (à esquerda) e com a presença de catalisador (à direita)	38
Figura 11	Fases aquosas produzidas em ensaios sem a presença do catalisador (à esquerda) e com a presença do catalisador (à direita)	39
Figura 12	Análise FTIR dos bio-óleos produzidos a partir do bagaço nos ensaios de maiores (à esquerda) e menores (à direita) rendimentos	41
Figura 13	Quantidades percentuais das classes químicas identificadas nos bio-óleos analisados	42
Figura 14	Análise FTIR dos bio-óleos produzidos a partir da palha nos ensaios de maior (à esquerda) e menor (à direita) rendimentos	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Quadro comparativo dos diferentes tratamentos hidrotérmicos da biomassa	15
Tabela 2	Principais desafios para operação contínua de HTL	21
Tabela 3	Propriedades da água em diferentes condições	22
Tabela 4	Parâmetros experimentais para a produção de bio-óleos	32
Tabela 5	Parâmetros e análises avaliados	32
Tabela 6	Resultados de composição química para amostra de bagaço de cana-de-açúcar	34
Tabela 7	Resultados de composição química para amostra de palha de cana-de-açúcar	35
Tabela 8	Resultados das análises preliminares de poder calorífico dos bio-óleos produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sem a presença de catalisador	40
Tabela 9	Combustíveis líquidos utilizados no setor energético e seus poderes caloríficos	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

HTG – Gaseificação hidrotérmica

HTC – Carbonização hidrotérmica

HTL – Liquefação hidrotérmica

LNBR – Laboratório Nacional de Biorrenováveis

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

PCS – Poder calorífico superior

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	15
2.1.1	<i>Gaseificação hidrotérmica (HTG)</i>	<i>16</i>
2.1.2	<i>Carbonização hidrotérmica (HTC)</i>	<i>16</i>
2.1.3	<i>Pirólise</i>	<i>17</i>
2.1.4	<i>Liquefação hidrotérmica (HTL)</i>	<i>18</i>
2.2	MODO DE PROCESSAMENTO DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	19
2.2.1	<i>Processo em batelada</i>	<i>19</i>
2.2.2	<i>Processo contínuo</i>	<i>20</i>
2.3	SOLVENTE	21
2.3.1	<i>Água</i>	<i>22</i>
2.4	BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS	23
2.4.1	<i>Celulose</i>	<i>23</i>
2.4.2	<i>Hemicelulose</i>	<i>24</i>
2.4.3	<i>Lignina</i>	<i>24</i>
2.5	CATALISADORES.....	25
2.6	PRODUTOS	26
2.6.1	<i>Bio-óleo</i>	<i>26</i>
2.6.2	<i>Fase aquosa</i>	<i>26</i>
2.6.3	<i>Resíduo sólido (biochar)</i>	<i>27</i>
2.6.4	<i>Fase gasosa</i>	<i>27</i>
3	METODOLOGIA	28
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	28
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	31
3.4	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	32
3.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	33
3.6	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)	33

4	RESULTADOS	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	34
4.1.1	<i>Análise FTIR das biomassas</i>	35
4.2	RENDIMENTOS E CONVERSÕES	36
4.3	PODER CALORÍFICO	40
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR	41
4.4.1	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	41
4.4.2	<i>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)</i>	42
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE PALHA DE CANA-DE- AÇÚCAR	44
5	CONCLUSÕES	46
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICE A	58
	APÊNDICE B	60

1. INTRODUÇÃO

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), na safra 2019/20 o Brasil alcançou a maior produção de etanol da história, com um total de 35,6 bilhões de litros do biocombustível que foram gerados a partir de cana-de-açúcar e milho. No entanto, com a crescente demanda por energia, os biocombustíveis de segunda geração (aqueles produzidos a partir de biomassa não utilizada para o consumo humano, como coprodutos e/ou subprodutos da cadeia agroindustrial, resíduos industriais e até mesmo resíduos sólidos urbanos) vêm se tornando cada vez mais interessantes para o mercado, uma vez que apresentam a vantagem de não competir com a produção de alimentos (VIDAL, 2019). Ainda segundo a CONAB, na safra 2020/21 estima-se que seja feita uma colheita de 642,1 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, o que corresponde a uma geração de quase 200 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar. Assim, com o aumento da geração de resíduos agrícolas, faz-se necessário a adoção de medidas a fim de uma destinação sustentável dessa biomassa gerada. O bagaço de cana-de-açúcar, principal resíduo do setor sucroalcooleiro, é utilizado para geração de vapor e de energia elétrica, através da combustão direta (KLEIN *et al.* 2018). No entanto, para que haja uma substituição dos combustíveis fósseis, faz-se necessário uma transformação deste resíduo agrícola em biocombustíveis líquidos adequados à infraestrutura atual existente. Essa etapa pode ser feita através de processos termoquímicos de conversão da biomassa.

Kruse e Dahmen (2015) definem os processos de conversão hidrotérmica como interessantes técnicas capazes de produzir combustíveis renováveis em formas sólidas, líquidas e gasosas. Esses processos têm como principal vantagem a capacidade de processamento sem a secagem da biomassa. Portanto, conversões hidrotérmicas são atrativas para a expansão da base de recursos para produção bioenergética. No entanto, para diversas aplicações os combustíveis são requisitados em forma líquida. Na área de transporte, por exemplo, combustíveis líquidos são requisitados para alimentação de motores de combustão interna ou turbinas. Além disso, a liquefação de biomassas sólidas é uma forma de aumentar a densidade energética dos produtos. Assim, a sustentabilidade econômica e os custos logísticos do processo são diretamente afetados (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018). Todas essas demandas evidenciam a liquefação hidrotérmica de biomassa como um processo termoquímico bastante promissor.

Este trabalho tem como objetivo geral a produção de bio-óleos por liquefação hidrotérmica a partir de bagaço e palha de cana-de-açúcar utilizando água como solvente. Os objetivos específicos, por sua vez, são os seguintes:

- Definir os parâmetros operacionais que maximizam o rendimento da produção de bio-óleo, a partir do bagaço e da palha de cana-de-açúcar;
- Analisar e avaliar a composição e características dos óleos obtidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar, através de análises de CG-MS e FTIR;
- Analisar e avaliar a composição e características dos óleos obtidos a partir da palha de cana-de-açúcar, através de análises de FTIR.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção é feita a descrição de alguns processos termoquímicos para conversão de biomassa, que são frequentemente comparados com a liquefação hidrotérmica. Em seguida, parâmetros e condições que afetam os resultados do processo termoquímico, como modo de processamento, solvente, catalisador e biomassa, são definidos e caracterizados. Além disso, são levantadas e discutidas as características dos produtos da liquefação hidrotérmica.

2.1. PROCESSOS TERMOQUÍMICOS

A substituição dos produtos derivados do petróleo por alternativas renováveis tem sido o foco de pesquisas atuais, principalmente devido ao aumento das preocupações quanto às mudanças climáticas, demanda de energia e recursos limitados. Assim, diversos tipos de biomassa têm sido amplamente usados para a produção de biocombustíveis e produtos químicos por uma ampla gama de tecnologias, como gaseificação hidrotérmica, carbonização hidrotérmica, pirólise, liquefação hidrotérmica, entre outros (BEIMS *et al.* 2020). A Tabela 1, adaptada de Aragón-Briceño *et al.* (2021), apresenta um comparativo entre as diferentes condições dos processos de conversão termoquímica da biomassa.

Tabela 1 – Comparativo dos diferentes tratamentos hidrotérmicos da biomassa.

Tratamento hidrotérmico	Condições do processo			Principal produto
		Faixa de temperatura	Pressão	
		[°C]		
Pirólise	Lenta	500	1 bar	Biochar
	Rápida	650-1000	1 bar	Bio-óleo
Gaseificação hidrotérmica		> 370	25 MPa	Gás de síntese
Carbonização hidrotérmica		200-250	1-4 MPa	Biochar
Liquefação hidrotérmica		280-370	10-25 MPa	Bio-óleo

Fonte: adaptado de Aragón-Briceño *et al.* (2021).

2.1.1. Gaseificação hidrotérmica (HTG)

O mecanismo da gaseificação hidrotérmica é descrito como um processo que envolve a hidrólise da biomassa em água em condições supercríticas e, então, é seguida pela gaseificação dos produtos oligômeros aquosos. Os agentes gaseificadores mais frequentemente utilizados no processo são vapor d'água, ar, oxigênio e dióxido de carbono (CHAN *et al.* 2019). Os produtos obtidos do processo incluem o gás de síntese, hidrochar e efluentes líquidos (OKOLIE *et al.* 2021).

O gás de síntese consiste em uma mistura de gases composta principalmente por hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6) e gases C_{2+} (REDDY *et al.* 2014; CORREA; KRUSE, 2018). Após tratamento, o gás de síntese possui diversas aplicações. Pode ser utilizado como um substituto para combustíveis fósseis gasosos para geração de calor e energia ou para conversão em combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch (OKOLIE *et al.* 2019). Pode também ser utilizado em células de combustível ou convertido em etanol utilizando microrganismos mesófilos ou termófilos via fermentação de gás de síntese (NANDA; KOZINSKI; DALAI, 2016).

Dentre as vantagens da gaseificação hidrotérmica, está a menor produção de coque e alcatrão durante o processo devido as propriedades únicas de dissolução da água. O gás de síntese produzido é tipicamente livre de impurezas gasosas e pressurizado e, portanto, não requer processamento adicional, podendo reduzir os custos de compressão (OKOLIE *et al.* 2021; OKOLIE *et al.* 2020). Apesar disso, o processo possui algumas desvantagens e desafios técnicos como o alto custo do H_2 produzido a partir da gaseificação hidrotérmica comparado ao obtido a partir do processamento de combustíveis fósseis. Outra questão importante é a seleção de um reator apropriado que possa resistir a condições de reação severas (altas temperaturas e pressões), corrosão e que evite perdas de calor (NANDA *et al.* 2017; PINKARD *et al.* 2019). Esses desafios dificultam a aplicação comercial do processo de gaseificação hidrotérmica.

2.1.2. Carbonização hidrotérmica (HTC)

A carbonização hidrotérmica é um tratamento termoquímico cujo principal objetivo é converter componentes de carboidratos de uma determinada biomassa em um material rico em carbono (*biochar*) em meio aquoso (CASTRO *et al.* 2021). As

características dos subprodutos estão fortemente relacionadas à severidade do processo, que é governada pelas condições do processo, como tempo de residência e temperatura, mas também relacionadas à matéria-prima utilizada para o tratamento (ARÁGON-BRICEÑO *et al.* 2021).

Biochar, o produto sólido resultante da HTC, apresenta propriedades superiores em comparação à biomassa bruta em termos de maior densidade de massa e energia. Além disso, o processo melhora a desidratabilidade e o desempenho da combustão como combustível sólido (ZHAO *et al.* 2014). Suas principais aplicações incluem melhoria do solo, sequestro de carbono, produção de bioenergia e remediação da poluição de águas residuais (WANG *et al.* 2018).

Dentre as vantagens do tratamento, em comparação com outras estratégias de carbonização, é possível destacar a temperatura de trabalho amena, redução de gases nocivos liberados, nenhuma necessidade de secagem para biomassa úmida, alto rendimento de sólidos e utilização de água como solvente que atua também como catalisador (RASAM *et al.* 2021). No entanto, a HTC convencional sofre das desvantagens do aquecimento mediado por condução, que é lento e, portanto, requer mais tempo para atingir a temperatura desejada. Consequentemente, o tempo total do processo e a necessidade de energia aumentam (LEI; KANNAN; RAGHAVAN, 2021).

2.1.3. Pirólise

A pirólise tem sido amplamente reconhecida como uma técnica promissora para converter biomassa em combustíveis ou produtos químicos. É definido como um processo termoquímico simples que opera em uma atmosfera com ausência de oxigênio e a temperaturas altas (ARÁGON-BRICEÑO *et al.* 2021; DAI *et al.* 2020).

De acordo com as condições do processo, a pirólise possui três tipos predominantes: lenta, rápida e instantânea. Cada um dos processos pirolíticos possui suas vantagens e desvantagens. Na pirólise lenta, o biochar é o principal produto formado e o processo é caracterizado por taxas de aquecimento mais baixas, 5 a 20 °C/min, com temperaturas de até 500 °C (ARÁGON-BRICEÑO *et al.* 2021). Já a pirólise rápida consiste em altas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência de vapor, fazendo com que o rendimento do bio-óleo alcance em torno de 50 a 70% em massa (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Por fim, a pirólise instantânea, as taxas de aquecimento são

significativamente maiores, $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, atingindo temperaturas acima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (HAMILTON *et al.* 2020).

As composições e os rendimentos dos produtos dependem da temperatura, tempo de residência, pressão, natureza da biomassa e de outras condições do reator, usadas na pirólise. Portanto, as condições de processamento da pirólise devem ser ajustadas a fim de determinar o processo pirolítico pertinente para obter a qualidade e o rendimento desejáveis de cada produto (SEKAR *et al.* 2021).

2.1.4. Liquefação hidrotérmica (HTL)

A liquefação hidrotérmica é conhecida como uma promissora tecnologia utilizada para a produção de energia em forma líquida, o bio-óleo. No processo, a matéria orgânica é dispersa no solvente em um reator que opera em temperaturas moderadas, na faixa de $280\text{ a }370\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DANDAMUDI *et al.* 2020). Assim, para que o solvente se mantenha no estado líquido, o processo ocorre a uma pressão acima da pressão de vapor ($10\text{--}25\text{ MPa}$), e pode ocorrer com ou sem a adição de um catalisador (ELLIOTT *et al.* 2015; GUO *et al.* 2015).

A água sub-/supercrítica é o principal solvente utilizado a fim de facilitar reações de despolimerização, como hidrólise, descarboxilação e decarbonilação, em compostos orgânicos da matéria-prima para então convertê-los no bio-óleo através de repolimerização (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018). Além da utilização da água, a reação pode ocorrer na presença de um solvente orgânico, sendo usados principalmente metanol, etanol, propanol e fenol, e de mistura de água e um solvente orgânico (PONNUSAMY *et al.* 2020).

Diferentes tipos de biomassa podem ser submetidos a diferentes padrões de reação e responderão a diferentes condições de processo tais como temperatura, pressão e pH (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018). Em comparação com os outros processos termoquímicos, a liquefação hidrotérmica é capaz de converter efetivamente biomassa lignocelulósica em quatro diferentes produtos, que incluem o bio-óleo, a fase aquosa, resíduo sólido e a fase gasosa (DANDAMUDI *et al.* 2020). Além disso, o processo tem como grande vantagem a capacidade de processamento da biomassa úmida, que é composta por mais de 70% de água (KRUSE; DAHMEN, 2015). Assim, o processo

não requer uma etapa adicional de secagem da biomassa. Portanto, em termos de matéria-prima, a liquefação hidrotérmica é bastante flexível (CHEN *et al.* 2019).

Além da flexibilidade quanto à matéria-prima, o processo possui ainda diversas outras vantagens. Primeiramente, a liquefação hidrotérmica é eficiente em termos de energia. Mais de 70% do carbono da biomassa pode ser recuperado como bio-óleo ou *biochar* (PONNUSAMY *et al.* 2020). O bio-óleo, principal produto obtido do processo termoquímico, apresenta grande potencial para se tornar um biocombustível ou um aditivo do diesel e gasolina, por ser um líquido orgânico hidrofóbico com reduzido teor de oxigênio e alta densidade energética (YADAV; REDDY, 2020). Além disso, os coprodutos formados ao longo do processo, *biochar*, fase aquosa e gás, também possuem um valor agregado de interesse (HONG *et al.* 2021).

2.2. MODO DE PROCESSAMENTO DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

O processamento da biomassa na liquefação hidrotérmica é feito de dois modos, em batelada e processo contínuo.

2.2.1. Processo em batelada

O processamento em batelada da HTL é algo comum na literatura devido a seu modo de operação relativamente simples, que consiste em carregar uma mistura de solvente e biomassa no reator, com ou sem a adição de catalisador. O reator é então aquecido até a temperatura desejada e, depois do tempo de reação escolhido, o sistema é resfriado e os produtos são coletados e analisados (JASI-UNAS *et al.* 2017; ZHU *et al.* 2015).

Os reatores utilizados nesse modo possuem volumes que variam de 1 a 2000 ml. Devido essa variação de tamanhos, as taxas de aquecimento e temperaturas alvo do reator, o tempo de aquecimento pode variar de menos de um minuto a várias horas antes que a temperatura definida seja atingida. Este processo de aquecimento lento pode resultar na ocorrência de reações colaterais indesejadas, resultando na diminuição do rendimento e da qualidade do óleo (WANG *et al.* 2020). Outras desvantagens que são possíveis citar quanto ao processo em batelada são diferentes padrões de contato entre os reagentes e a falta de desafios técnicos que são característicos de operações contínuas (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018).

Uma grande vantagem do sistema em batelada é a alta tolerância a produção de resíduos sólidos, de 20% a 30%, sem que haja prejuízo ao processo. Essa vantagem impede que ocorram complicações devido ao entupimento de tubos ou dificuldades na pressurização e bombeamento da matéria-prima (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018).

2.2.2. Processo contínuo

O processamento contínuo é comumente menos utilizado na literatura devido à complexidade da configuração do sistema e maior custo operacional comparado ao processamento em batelada (ELLIOTT *et al.* 2015). No entanto, o processo contínuo é energeticamente e economicamente mais eficiente que o processo em batelada, quando feitos em larga escala (WANG *et al.* 2020).

Neste modo, o reator com água é preaquecido até a temperatura desejada e, então, a biomassa é injetada no reator através de um bombeamento de alta pressão. Uma grande vantagem do sistema contínuo é a possibilidade de se evitar variações na temperatura do sistema, que permite que reações secundárias não desejadas sejam reduzidas e, portanto, a produção do bio-óleo é favorecida (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018).

Apesar das grandes vantagens que a liquefação hidrotérmica contínua pode oferecer, diversos obstáculos e desafios devem ser superados para que o modo contínuo do processo possa ser implementado em escala industrial. A Tabela 2, adaptada de Beims *et al.* (2020), apresenta esses desafios.

Tabela 2 – Principais desafios para operação contínua de HTL.

Desafio	Principal problema	Perspectiva
Disponibilidade em massa	A baixa densidade da biomassa pode levar a uma logística cara.	Análise técnica e econômica; investigações do custo-benefício do transporte.
Alimentação de biomassa no reator	Bombeamento de biomassa pastosa em um sistema de alta pressão.	Desenvolvimento de sistemas capazes de bombear biomassas mais densas.

Tabela 2 – Principais desafios para operação contínua de HTL (continuação).

Produção de resíduos sólidos	Bloqueamento da saída do reator.	Condições de operação que evitam formação de sólidos; considerar sistemas capazes de lidar com a composição de sólidos; proposição de métodos de separação de líquido-sólido.
Melhoramento do bio-óleo	Catalisadores caros e facilmente inibidos.	Desenvolvimento de catalisadores efetivos a partir de materiais baratos e capazes de se esquivarem da inibição.
Aplicação química	Aumento do rendimento de compostos de interesse.	Condições da operação e catalisadores a fim de aumentar o rendimento desses compostos; desenvolvimento de etapas de purificação efetivas.
Integração do processo	Atividades de transporte e distribuição de produtos não é tão madura quanto na indústria do petróleo.	Investigação do custo-benefício do processo e plantas de demonstração a fim de aumentar a visibilidade do processo.

Fonte: adaptado de Beims *et al.* (2020).

2.3. SOLVENTE

Na liquefação térmica da biomassa, o solvente influencia diretamente sobre o rendimento, composição e outras propriedades do bio-óleo produzido. Ao longo do processo, o solvente desempenha importantes funções, como a decomposição da matéria-prima e o fornecimento de hidrogênio ativo (BALOCH *et al.* 2018). A escolha do solvente utilizado no processo deve ser feita de forma cuidadosa e visando a maximização do rendimento e a eficiência energética.

2.3.1. Água

Como já citado anteriormente, a água é o solvente mais comumente utilizado na liquefação térmica (CASTELLO; PEDERSEN; ROSENDAHL, 2018). Ela desempenha importantes papéis no processo, podendo atuar como reagente, catalisador e precursor do catalisador, por exemplo (KRUSE; DAHMEN, 2015). A presença da água como meio de reação permite se dar início à clivagem de ligações químicas no substrato, levando à produção do bio-óleo. Um outro importante papel é permitir a separação eficiente do bio-óleo produzido dos outros produtos após o processo (GALADIMA; MURAZA, 2018). Além disso, como a água é o solvente mais abundante, mais barato e mais ecológico sua utilização pode representar um benefício econômico e ambiental para o processo (JINDAL; JHA, 2016).

Próximo ao ponto crítico, a água possui baixa viscosidade e sua constante dielétrica cai em torno de 80%, o que promove a solubilidade de compostos orgânicos menos solúveis. Além disso, seu produto iônico é alto o bastante para que haja disponibilidade de íons (H^+ e OH^-). Tal disponibilidade favorece reações iônicas, que produzem o bio-óleo, a reações radicalares, que resultam em sólidos e gases (ANASTASAKIS; ROSS, 2011). Esse comportamento é diretamente responsável pelo aumento da eficiência da reação, maior rendimento do bio-óleo e pela melhora da sua qualidade (ISA; ABDULLAH; ALI, 2018). A Tabela 3, adaptada de Chakraborty, Shaik e Gokhale (2020), apresenta as propriedades da água em diferentes condições.

Tabela 3 – Propriedades da água em diferentes condições.

Propriedade	Água	Água subcrítica	Água supercrítica
Temperatura (°C)	25	350	400
Pressão (MPa)	0,1	17	25
Massa específica (g cm ⁻³)	1	0,57	0,17
Constante dielétrica (ϵ)	80,1	14,1	5,9
Produto iônico (pK_w)	13,99	11,92	19,4
Capacidade calorífica específica [kJ / (kg K)]	4,15	10,1	13
Viscosidade dinâmica (mPa s)	0,89	0,067	0,03
Tensão superficial (N/m)	0,072	0,0037	-

Fonte: adaptado de Chakraborty, Shaik e Gokhale (2020).

Se apenas água for utilizada como meio de reação, cerca de 50 a 70% de biomassa poderá ser convertida e o rendimento de bio-óleo será por volta de 50% (YANG *et al.* 2016; YANG *et al.* 2018). Uma vez que parte dos compostos orgânicos produzidos poderão se solubilizar na fase aquosa ou para os resíduos sólidos, diminuindo, assim, o rendimento do bio-óleo (BEIMS *et al.* 2020; WANG *et al.* 2019).

2.4. BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Diferentes tipos de biomassa podem ser processados na liquefação hidrotérmica devido à sua natureza hidrofílica (ELLIOTT *et al.* 2015). As biomassas estudadas para a produção de bio-óleo são divididas em sete categorias: resíduos agrícolas, resíduos florestais, resíduos de processamento de alimentos, resíduos de gado, microalgas, lodo e esgoto e resíduos de plástico (YANG; HE; YANG, 2019). Resíduos agroindustriais são uma das mais abundantes fontes de recursos de compostos orgânicos renováveis, os quais consistem principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (CHEN *et al.* 2019).

No geral, as composições de celulose, hemicelulose e lignina para palha e bagaço de cana-de-açúcar são bastantes similares. De acordo com Alokika *et al.* (2021), o bagaço de cana-de-açúcar possui uma fração em massa de: 32 a 45% de celulose, 20 a 32% de hemicelulose e 17 a 32% de lignina. Já a palha de cana-de-açúcar, segundo a Aguiar *et al.* (2021), apresenta: 31 a 45% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 12 a 31% de lignina.

2.4.1. Celulose

A celulose é um polissacarídeo formado por monômeros de glicose, unidos por ligações β (1 - 4) glicosídicas. Devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade, alta flexibilidade e resistência mecânica, a celulose tem sido amplamente utilizada em diversas aplicações, como na fabricação de papel, papelão, têxteis, alimentos e produtos farmacêuticos (VENTURA-CRUZ; TECANTE, 2021). Sua importância refere-se principalmente à possibilidade de preparação de diferentes formas morfológicas, bem como às facilidades de modificações químicas devido à presença de grupos hidroxila funcionais (ABOU-YOUSEF *et al.* 2021).

Nas condições da HTL, a celulose é rapidamente solubilizada e hidrolisada em oligossacarídeos e monossacarídeos. Além disso, a decomposição aquosa de glicose

forma, principalmente, açúcares C3-C6, aldeídos, furanos e ácidos carboxílicos de cadeia curta (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011; CAO *et al.* 2016).

2.4.2. Hemicelulose

Ao contrário da celulose, a hemicelulose consiste em um polímero curto e altamente ramificado de unidades polissacarídicas de cinco e seis carbonos, como xilano, manano, β -glucanos e xiloglucano. O polímero apresenta diversas propriedades, incluindo biodegradabilidade, biocompatibilidade, bioatividade, entre outros, o que permite que seja aplicada em uma variedade de áreas como alimentos, medicina, energia, indústria química e materiais poliméricos. A utilização efetiva da hemicelulose na biomassa lignocelulósica inclui a dissolução seletiva do polímero da biomassa bruta e a formação seletiva de produtos alvo a partir dos derivados da hemicelulose (LUO *et al.* 2019).

A natureza altamente ramificada e amorfa do polímero permite que ele seja facilmente convertido. Além disso, o polímero é mais instável que a celulose e, portanto, degrada-se mais facilmente quando submetido a tratamento térmico. Assim, a hemicelulose é facilmente solubilizada e hidrolisada em água a temperaturas acima de 180 °C, e a sua hidrólise é catalisada tanto por ácido quanto por base (LUO *et al.* 2019; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

2.4.3. Lignina

A última fração da biomassa lignocelulósica é a lignina, composto aromático no qual fenil-propano com grupos hidroxil e etoxi estão ligados por meio de ligações de éter (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). A principal barreira para a valorização da lignina é a complexidade estrutural devido à sua estrutura polimérica irregular e diversa de compostos aromáticos. As propriedades atraentes da lignina se dão pela sua rica composição aromática (alto teor de carbono), alta biodegradabilidade e estabilidade térmica (POVEDA-GIRALDO; SOLARTE-TORO; ALZATE, 2021).

Durante a liquefação hidrotérmica, a lignina pode ser convertida em fragmentos de baixa massa molar, como monômeros, dímeros e oligômeros (HONG *et al.* 2021). Sua hidrólise é catalisada por pH alcalino. Além disso, vários fenóis e metoxifenóis são

formados pela hidrólise das ligações de éter. Esses produtos podem ainda ser degradados pela hidrólise de seus grupos metóxi. A liquefação hidrotérmica da lignina produz uma quantidade significativa de resíduo sólido e, portanto, a quantidade de compostos de interesse no substrato deve ser cuidadosamente balanceada (HONG *et al.* 2021; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

2.5. CATALISADORES

Catalisadores homogêneos têm sido amplamente empregados ao processo de produção do bio-óleo. Destes, é possível destacar ácidos inorgânicos, H_3PO_4 , HCOOH e HCl , e sais alcalinos, K_2CO_3 (HIRANO *et al.* 2020). Tais catalisadores suprimem a formação do biochar e aumentam o rendimento do bio-óleo, embora não tenham nenhum efeito na qualidade do óleo (GALADIMA; MURAZA, 2018).

Catalisadores homogêneos em forma de sais alcalinos têm sido mais comumente utilizados na HTL. Devido a modificação do meio iônico que favorece certas reações de condensação catalisadas por base. Isso leva a formação de óleo aromático, em preferência a reações de polimerização catalisadas por ácido, aos quais levam a formação de produtos sólidos (ELLIOTT *et al.* 2015).

No trabalho de Pedersen *et al.* (2016), foi utilizado K_2CO_3 como catalisador para HTL de madeira de álamo e glicerol. Os resultados mostraram um bio-óleo de alta qualidade, com um calor de combustão de 34,3 MJ/kg. Além disso, a fração volátil do bio-óleo consistia principalmente de compostos com número de átomos de carbono na faixa $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, semelhante à gasolina.

No trabalho de Chang *et al.* (2016), a conversão de resíduos de madeira de bambu por liquefação hidrotérmica com e sem o uso de K_2CO_3 como catalisador foi estudada. O bio-óleo produzido sem o catalisador, alcançou rendimento de apenas 3,8% e um calor de combustão de 30,9 MJ/kg. No entanto, com o emprego do K_2CO_3 , o rendimento alcançado foi de 21,2% e apresentou calor de combustão de 31,6 MJ/kg. Assim, os resultados indicaram que K_2CO_3 é um catalisador eficaz para HTL de resíduos de madeira de bambu, biomassa que possui um conteúdo significativo de lignina, cerca de 25,5% em massa em base seca (CHANG *et al.* 2016).

2.6. PRODUTOS

Quatro produtos principais são derivados de liquefação térmica, incluindo bio-óleo, fase sólida, fase aquosa e gás. As composições e rendimentos de cada um dos produtos varia muito de acordo com a biomassa e as condições de processo utilizadas. O bio-óleo é um dos produtos mais desejáveis e, portanto, a maior parte das pesquisas visam maximizar o rendimento do óleo. No entanto, sempre haverá formação dos outros produtos, mesmo que em menor quantidade (NAGGAPAN *et al.* 2021).

2.6.1. Bio-óleo

O bio-óleo é uma complexa mistura de diferentes compostos químicos, frequentemente categorizados como aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos simples e cíclicos, com base nos seus grupos funcionais. Essa ampla variedade de compostos químicos sugere o bio-óleo como uma fonte renovável de biocombustíveis e produtos químicos de base biológica (BEIMS *et al.* 2020).

Usualmente, o bio-óleo produzido possui um elevado calor de combustão, na faixa de 20 a 40 MJ/kg. Além disso, o rendimento de bio-óleo gerado pela HTL fica em torno de 20 a 50%. No entanto, possui algumas desvantagens em relação aos derivados de combustíveis fósseis, como alto teor de água, alta viscosidade, alto teor de cinzas, alto teor de oxigênio, alta corrosividade e acidez (XIU; SHAHBAZI, 2012). Essas características limitam a aplicação do bio-óleo. Assim, a fim de superar as limitações, o óleo passa por processos de melhoramento e refino. A principal aplicação do bio-óleo é para produção de combustíveis leves (gasolina e diesel), adesivos, polióis e fenóis (BEIMS *et al.* 2020).

2.6.2. Fase aquosa

A fase aquosa possui, geralmente, os maiores rendimentos no processo da HTL. Sua composição contém, no geral, ácido acético, ácido fórmico, ácido glicólico, fenol, etanol, metanol, etilenoglicol e lactona (PANISKO *et al.* 2015). Suas aplicações incluem a recirculação como solvente para o processo da HTL, geração de hidrogênio por gaseificação e para produção de biogás por digestão anaeróbia (BEIMS *et al.* 2020; KRUSE; DAHMEN, 2018).

2.6.3. *Resíduo sólido (biochar)*

A fase sólida é composta pelo biochar, ou biocarbono, além de compostos oxigenados em menor quantidade. E suas principais aplicações são para remediação do solo, geração de carvão ativado e materiais avançados de carbono ou para sequestro de carbono (CAO *et al.* 2017; KRUSE; DAHMEN, 2018; BEIMS *et al.* 2020).

2.6.4. *Fase gasosa*

Por fim, a fase gasosa é composta em maior fração por dióxido de carbono. Apresenta também em sua composição monóxido de carbono, hidrogênio e metano. Suas aplicações não são comumente investigadas na literatura (BEIMS *et al.* 2020).

3. METODOLOGIA

Nesta seção será abordada a metodologia de trabalho utilizada, incluindo desde a caracterização das biomassas, procedimento experimental realizado e as análises necessárias para caracterização do bio-óleo produzido.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

As caracterizações de ambas as biomassas foram realizadas pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), e foram utilizadas as metodologias internas do LNBR. O teor de cinzas totais é uma análise independente e foi determinado por gravimetria após a rampa de aquecimento em mufla; o teor de extrativos também foi determinado por gravimetria após extração sucessiva com solvente e água respectivamente; a amostra livre de extrativos foi hidrolisada com solução de ácido sulfúrico 72,4%. A solução resultante foi filtrada para separação das frações líquida e sólida.

Na fração líquida foram quantificados os teores de lignina solúvel com o auxílio da técnica de espectrofotometria e dos teores dos produtos de degradação dos carboidratos (hidroximetil furfural e furfural), os teores de carboidratos (celulose, glicose, xilose, arabinose), ácidos acético e fórmico são determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. Na fração sólida do hidrolisado foi quantificado o teor de lignina insolúvel por gravimetria.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta metodologia foi baseada no trabalho de Brand *et al.* (2013). Para a produção do bio-óleo por liquefação hidrotérmica foi utilizado um reator de alta pressão e alta temperatura com volume de 250 ml e equipado com agitador magnético, Modelo 4576, Parr Instruments (Figura 1). Em cada experimento, foram colocadas quantidades definidas de solvente (água ou solução alcalina) e biomassa no interior do reator, de forma que a razão sólido/solvente fosse mantida em 10%, em massa. Em seguida, o reator foi fechado e o ar que permaneceu em seu interior foi purgado com nitrogênio por três vezes, para criar uma atmosfera inerte. Com o objetivo de minimizar a ebulição da água durante o processo, o reator foi pressurizado com nitrogênio em 50 bar e em seguida o sistema de

aquecimento foi ligado na temperatura desejada (300, 325 ou 350 °C), enquanto a velocidade de agitação foi configurada para 100 rpm. O tempo de reação (0, 15 ou 30 min) foi medido desde o momento em que o reator atingiu a temperatura de reação até o momento em que o reator foi desligado (TOOR *et al.* 2013). Para resfriar o reator foi utilizada uma corrente de água fria passando através da serpentina no interior do reator.

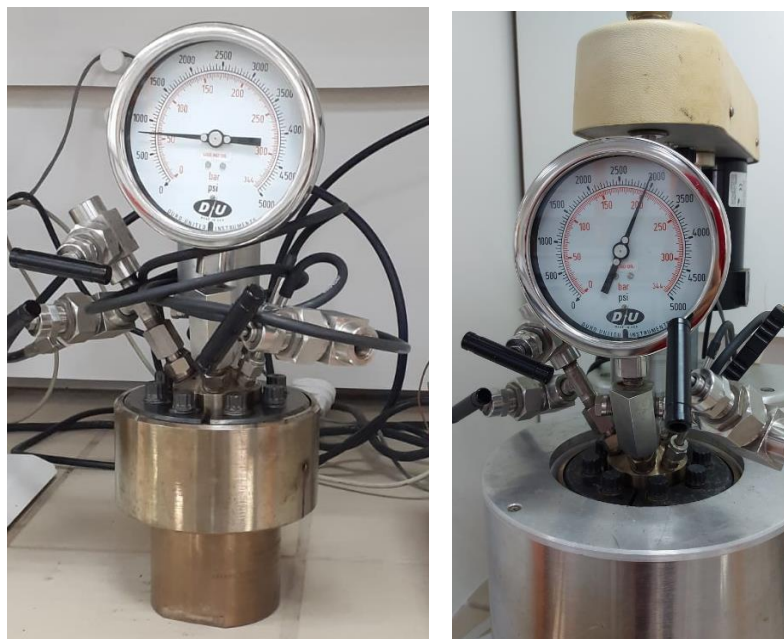


Figura 1 – Reator de alta pressão e temperatura Modelo 4576, Parr Instrument.

Quando a temperatura do reator atingiu 40°C, ao final de cada batelada, ele foi despressurizado e aberto. Logo em seguida, todo o conteúdo do reator foi filtrado sob vácuo. O filtrado desta etapa correspondeu à fase aquosa enquanto a parcela que ficou retida no filtro corresponde ao bio-óleo e ao resíduo sólido (Figura 2). O material que permaneceu aderido às paredes do reator e aos seus elementos internos foi removido com auxílio de algodões embebidos em acetona. Para separar o óleo do resíduo sólido, que consiste em biomassa não convertida, cinzas, *biochar* e compostos insolúveis em acetona, foi realizado o seguinte procedimento:



Figura 2 – Bio-óleo + resíduo sólido.

Os filtros e algodões que continham o bio-óleo e o resíduo sólido foram colocados num cartucho que foi levado ao extrator Soxhlet (Figura 3), utilizando acetona como solvente de extração. Após cerca de 8 horas, o líquido retido no balão correspondia ao bio-óleo diluído em acetona, enquanto o material que permaneceu no cartucho correspondia ao resíduo sólido, algodões e filtros.



Figura 3 – Etapa de recuperação do bio-óleo utilizando o extrator Soxhlet.

Para separar o bio-óleo da acetona foi utilizado um rotaevaporador, com temperatura configurada em 60°C e pressão de -150 mmHg. Após cerca de duas horas, o balão que continha apenas bio-óleo foi pesado e como a massa do balão era conhecida, foi possível obter a massa de bio-óleo por diferença. A Figura 4 apresenta uma amostra obtida do bio-óleo.



Figura 4 – Bio-óleo obtido da liquefação hidrotérmica.

Por fim, foi calculado o rendimento em bio-óleo como a razão entre a massa de bio-óleo obtida após o processo de separação e a massa de biomassa seca introduzida no reator (KOSINKOVA *et al.* 2015), enquanto a conversão foi calculada como a razão entre a massa de biomassa que foi convertida em óleo, gás e produtos solúveis em água e a massa inicial de biomassa (DEMIRKAYA; DAL; YUKSEL, 2019).

Este procedimento experimental foi repetido várias vezes em diversas condições operacionais. Os parâmetros estudados no processo de liquefação térmica foram temperatura, tempo de reação e presença de catalisador.

3.3. PARÂMETROS EXPERIMENTAL

Para cada biomassa, como apresentado na Tabela 4, consistiu em 8 ensaios de HTL onde variava-se um dos fatores enquanto mantinham-se os outros dois constantes. Além disso, foi realizado um nono ensaio, o ponto central, onde todos os fatores codificadores foram definidos como a média dos valores deles nos 8 pontos anteriores. E por fim, estes nove ensaios foram replicados.

Tabela 4 – Parâmetros experimentais para a produção de bio-óleos.

Temperatura [°C]	Tempo [min]	Catalisador [mol · L ⁻¹]
300	0	0,00
300	30	0,00
300	0	0,50
300	30	0,50
350	0	0,00
350	30	0,00
350	0	0,50
350	30	0,50
325	15	0,25

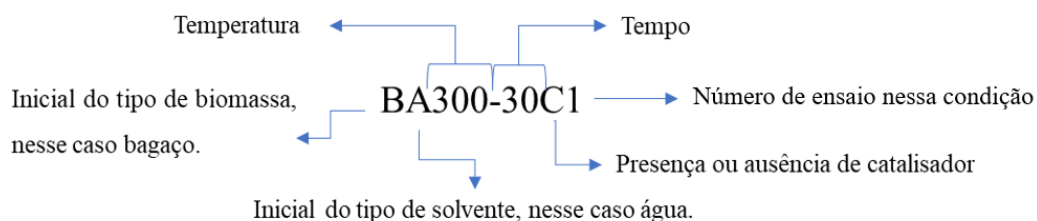
Após a separação dos produtos, os bio-óleos obtidos foram analisados com o objetivo de caracterizá-los. As análises requeridas para caracterização do bio-óleo são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros e análises avaliados.

Parâmetro	Bio-óleo
Rendimento	Sim (massa)
Poder calorífico	Sim
Cromatografia	Sim (CG-MS)
FTIR	Sim

3.4. NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de facilitar a visualização dos resultados, as amostras de bio-óleo produzidas foram catalogadas e nomeadas de acordo com as condições utilizadas para sua produção, como mostra na Figura 5.

**Figura 5** – Exemplo de nomenclatura dada aos bio-óleos produzidos.

Vale ressaltar que a presença ou ausência da letra “C” na nomenclatura indica a presença ou ausência de catalisador no ensaio, respectivamente.

3.5. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

FTIR foram adquiridos utilizando um equipamento de bancada da PerkinElmer (Spectrum 400), com o auxílio de um acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR). Os espectros foram adquiridos na faixa espectral de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, usando 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

3.6. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)

Os compostos presentes nas amostras de bio-óleo, foram identificados via GC-MS, utilizando o equipamento Shimadzu – OP2010 SE, uma coluna DB-5MS de $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$. As condições utilizadas foram: modo de injeção *splitless*, temperatura inicial da coluna igual a 280°C , rampa de temperatura iniciando em 60°C por 4 minutos. Na sequência, a temperatura foi elevada gradativamente até 300°C , permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. Antes da injeção, uma solução de bio-óleo em Tetrahidrofurano (THF) foi preparada a $0,5 \text{ mg l}^{-1}$, sendo uma alíquota desta, derivatizada com N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), seguida de aquecimento em estufa a 50°C , para posterior injeção no equipamento.

Quanto ao processo de identificação dos compostos, este foi realizado por meio da comparação dos dados com três bibliotecas distintas: NIST5, NIST5s e NIST21. Apenas picos com similaridade de espectros de massa de no mínimo 75% foram considerados ao longo da identificação. Além do índice de similaridade, aspectos químicos também foram considerados para trazer maior confiabilidade ao processo de identificação. Posteriormente os dados foram organizados em termos de classes dos compostos presentes para melhor visualização dos resultados.

4. RESULTADOS

Nessa seção são apresentados e discutidos a caracterização das biomassas e os resultados obtidos dos rendimentos e conversões de cada ensaio do planejamento feito para cada uma. Além disso, são apresentados os resultados das análises de calorimetria, FTIR e CG-MS.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

Antes das análises de conversão, rendimento e poder calorífico dos bio-óleos produzidos, faz-se necessário a realização de uma avaliação da composição química das matérias-primas. O LNBR foi responsável pela caracterização das biomassas. Os resultados dessas caracterizações foram compartilhados com as instituições de pesquisa que integram o consórcio brasileiro para a realização do projeto Biovalue, entre eles a UFPE (ANEXO A). As composições químicas das biomassas utilizadas neste trabalho (bagaço e a palha de cana-de-açúcar) são apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Resultados de composição química para amostra de bagaço de cana-de-açúcar.

Amostra	Cinzas Totais (%)	Extrativos (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Balanço de massa (%)
LNBR							
CQ 168		2,98	23,08	2,90	42,25	28,99	101,14
2019 (1)							
LNBR	0,94						
CQ 168		2,24	23,59	3,35	42,97	28,34	101,44
2019 (2)							
Média		2,61	23,34	3,12	42,61	28,66	101,29
DP (%)		0,52	0,36	0,32	0,51	0,46	0,21

Fonte: Laboratório Nacional de Biorrenováveis.

Tabela 7 – Resultados de composição química para amostra de palha de cana-de-açúcar.

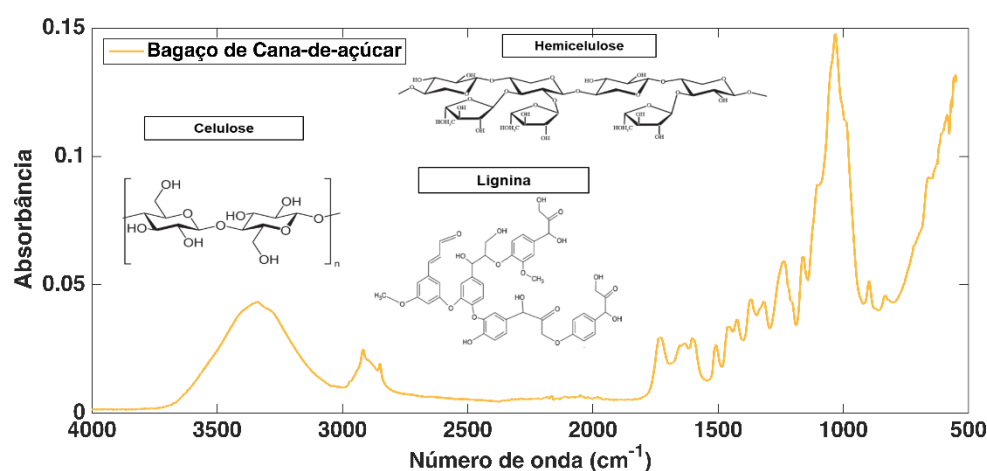
Amostra	Cinzas Totais (%)	Extrativos (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Balanço de massa (%)
LNBR							
CQ 168		7,22	19,34	1,74	38,50	29,75	99,81
2019 (1)	3,26						
LNBR							
CQ 168		7,58	19,06	2,03	36,83	29,56	98,32
2019 (2)							
Média		7,40	19,20	1,88	37,66	29,66	99,06
DP (%)		0,26	0,20	0,20	1,18	0,14	1,05

Fonte: Laboratório Nacional de Biorrenováveis.

É possível observar que apenas esses três componentes (lignina, celulose e hemicelulose) respondem por 97,73% e 88,40% da composição do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, respectivamente. Outra característica comum entre as biomassas é a quantidade percentual de cada componente, que também é bastante semelhante entre si. Essa similaridade leva a esperar que os produtos de HTL de ambas as biomassas também sejam similares entre si.

4.1.1. Análise FTIR das biomassas

Além das análises realizadas pelo LNBR, espectros na região do infravermelho médio (FTIR) de ambas as biomassas também foram adquiridos (Figuras 6 e 7).

**Figura 6** – Análise FTIR do bagaço de cana-de-açúcar.

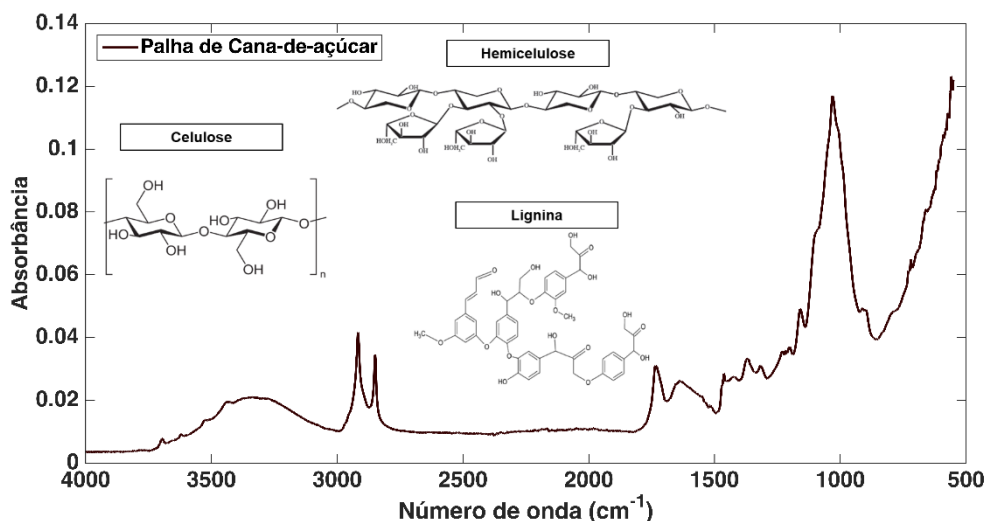


Figura 7 – Análise FTIR da palha de cana-de-açúcar

Ao analisar as Figura 6 e Figura 7, é possível observar algumas bandas características de ligações químicas presentes nos principais componentes das biomassas lignocelulósicas. A vibração de maior absorbância em ambas, pode ser observada na região entre 980 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} e é característica de ligações (C–O–C), β (1-4), presente tanto na celulose quanto na hemicelulose (LAZZARI *et al.* 2018). As bandas de absorção em torno de 3200 a 3600 cm^{-1} podem estar relacionadas ao estiramento da ligação O–H presente em compostos que contêm o grupo hidroxila, como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, por exemplo. Na região em torno de 1700 cm^{-1} observa-se uma absorção característica do grupo carbonila (C=O) (JAYATHILAKE *et al.* 2021).

Todas essas bandas de absorção observadas concordam com os principais componentes presentes no bagaço e na palha de cana-de-açúcar, conforme observado previamente pelo LNBR (Tabela 7).

4.2. RENDIMENTOS E CONVERSÕES

Os ensaios de liquefação hidrotérmica foram realizados seguindo o planejamento experimental anteriormente descrito. As Figuras 8 e 9 apresentam as conversões e os rendimentos de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com o bagaço e a palha de cana-de-açúcar, respectivamente. Todos os valores em forma de tabela são apresentados no Apêndice A. Vale ressaltar que a conversão foi definida como a diferença entre a massa de biomassa que entra no reator e a massa de resíduo sólido no final da reação.

Enquanto a conversão é definida pela razão entre a massa de bio-óleo produzido e a massa de biomassa que entra no reator.

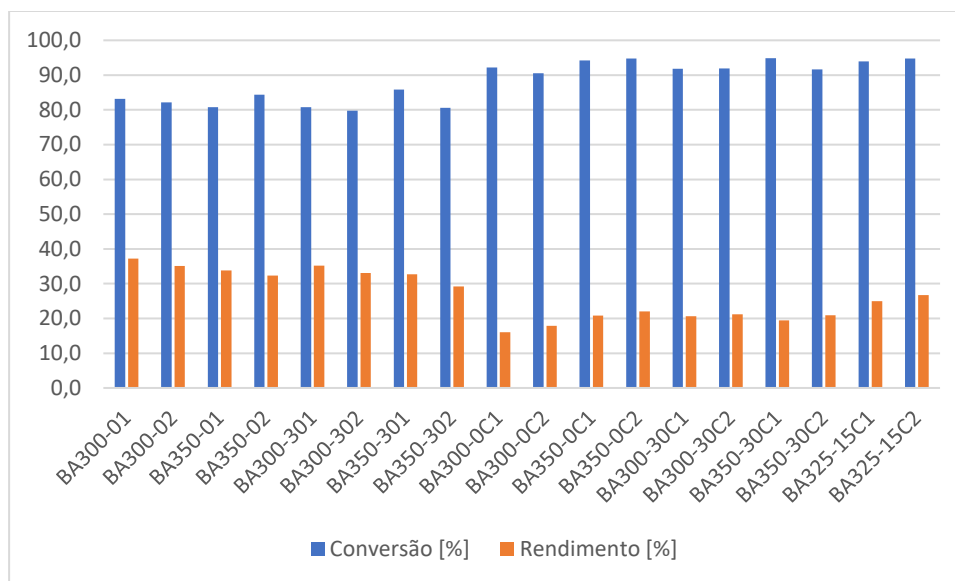


Figura 8 - Conversões e rendimentos de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com o bagaço de cana-de-açúcar.

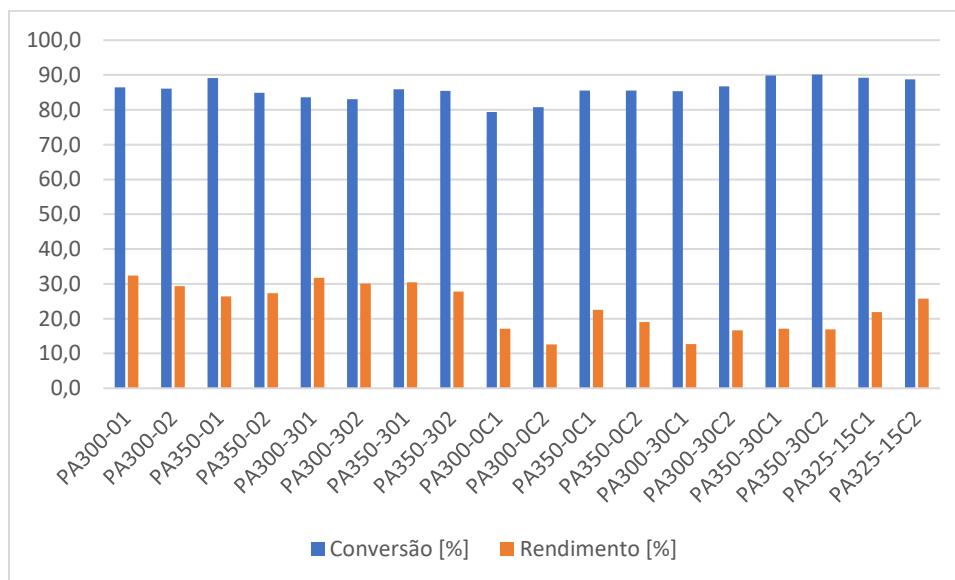


Figura 9 - Conversões e rendimentos de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com a palha de cana-de-açúcar.

Ao analisar os resultados dos ensaios, é possível notar o aumento do rendimento em bateladas realizadas em menores temperaturas. Os ensaios realizados a 300 °C

tenderam a ter maiores taxas de rendimento que os experimentos realizados a 350 °C, nas mesmas condições operacionais (tempo de reação e presença de catalisador). Ainda segundo as Figuras 8 e 9, os ensaios a 300°C e sem a presença de catalisador foram os de maiores rendimentos, para as duas biomassas. Isso vai em conformidade com os resultados de alguns trabalhos da literatura que também realizaram a HTL com outras biomassas lignocelulósicas a partir de resíduos agroindustriais, conforme os trabalhos de Mathanker *et al.* (2020) produziu bio-óleos por HTL a partir de palha de milho e Zhu *et al.* (2015) a partir de palha de cevada, e ambos os estudos seus rendimentos de bio-óleo foi alcançado quando a biomassa lignocelulósica foi submetida a 300 °C.

Quanto à taxa de conversão da biomassa em cada ensaio, é possível notar que o catalisador influencia diretamente no aumento da mesma, devido à presença do carbonato de potássio no meio reacional suprimir a formação do resíduo sólido (ZHU *et al.* 2015). Tal inibição é notável ao filtrar os sólidos molhados (bio-óleo + resíduo sólido) da fase aquosa (Figura 10). Em todos os ensaios em que foram utilizados o K_2CO_3 , a biomassa foi convertida cerca de 10% a mais que os ensaios nas mesmas condições, mas com a ausência do catalisador no reator.



Figura 10 – Sólidos molhados formados de uma reação sem a presença de um catalisador (à esquerda) e com a presença de catalisador (à direita).

Apesar do aumento significativo da conversão, vale destacar que a presença do catalisador apresentou influência direta no rendimento do bio-óleo produzido. Isso está

de acordo com alguns trabalhos da literatura. No trabalho de Singh *et al.* (2014), por exemplo, foram realizados ensaios de HTL a 280 °C por 15 min de tempo de reação, para diversas biomassas florestais e agroindustriais, entre elas, o bagaço de cana-de-açúcar. Ao utilizar o K_2CO_3 nos ensaios com o bagaço, a conversão de biomassa passou de 78% para 89%. Além disso, o rendimento de bio-óleo foi de 17% para 11%. Esses resultados podem ser explicados pelo trabalho de Yan *et al.* (2018), que avaliaram os efeitos de diversos fatores sobre a conversão e rendimento do bio-óleo produzido na HTL a partir de bagaço de cana-de-açúcar. Os autores citam que menores rendimentos de bio-óleo indicaram que a celulose foi degradada, em sua maior parte, em produtos solúveis em água durante o processo. Isso se dá devido à alcalinidade no meio reacional, que influencia no aumento da constante de ionização e promove a hidrólise da biomassa em produtos hidrofílicos. Esse fato, pode ser evidenciado pela diferença de coloração das fases aquosas geradas em cada ensaio (Figura 11). A coloração mais escura da amostra produzida em meio reacional com o sal inorgânico pode indicar uma maior concentração de compostos em sua composição.

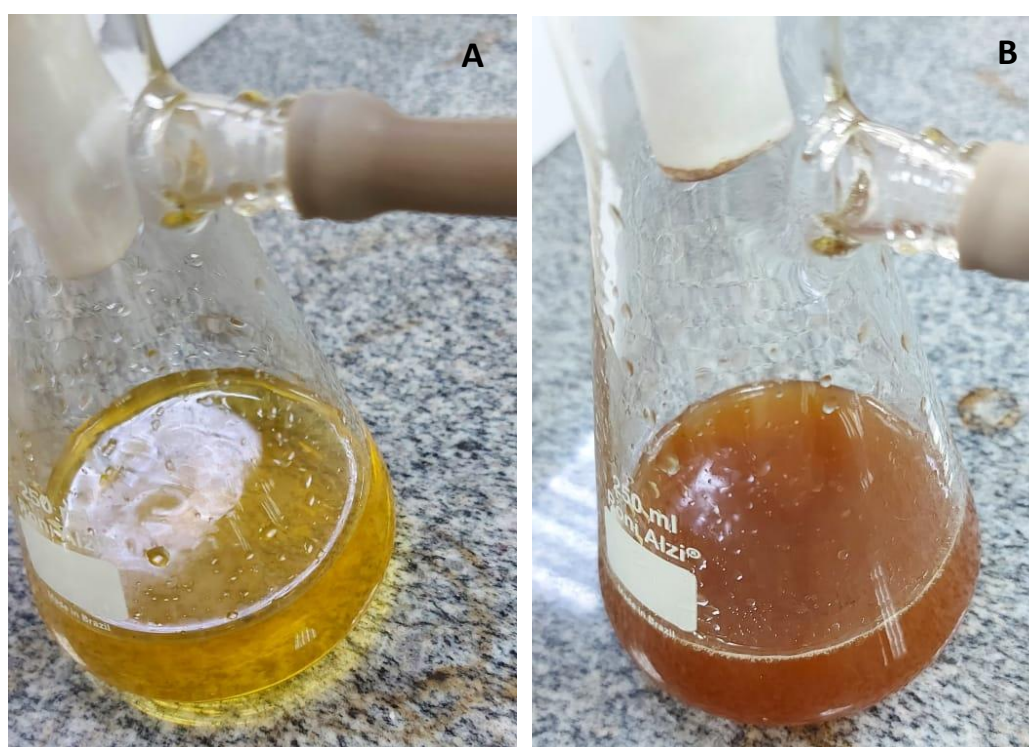


Figura 11 – Fases aquosas produzidas em ensaios sem a presença do catalisador (à esquerda (A)) e com a presença do catalisador (à direita (B)).

4.3. PODER CALORÍFICO

Após finalização do planejamento experimental proposto para as duas biomassas, partiu-se para as análises de caracterização dos bio-óleos obtidos. Primeiramente, foram realizados ensaios preliminares para se determinar o poder calorífico superior dos óleos. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 8 – Resultados das análises preliminares de poder calorífico dos bio-óleos produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sem a presença de catalisador.

Temperatura [°C]	Tempo de residência [min]	Conversão [%]	Rendimento [%]	PCS bio-óleo [MJ/kg]
300	0	74,3	26,8	26,090
300	30	79,4	18,9	28,407
350	30	74,1	16,9	26,561

Primeiramente, para que se faça uma avaliação quanto ao poder calorífico dos bio-óleos produzidos, faz-se necessário uma comparação direta com os atuais combustíveis líquidos utilizados no setor energético. A Tabela 9 apresenta alguns combustíveis e seus poderes caloríficos.

Tabela 9 – Combustíveis líquidos utilizados no setor energético e seus poderes caloríficos.

Combustível	PCS [MJ/kg]
Diesel	44,180
Gasolina	42,158
Etanol	26,800
n-Butanol	33,100
Éter diisopropílico	36,580

Fonte: Kale e Krishnasamy (2022) e Zhang *et al.* (2022).

Ao comparar os dados das Tabelas 8 e 9, é possível notar que o poder calorífico do bio-óleo bruto é elevado e de valor próximo ao do etanol. É importante ressaltar que, caso o bio-óleo seja implementado no setor energético, ele, necessariamente, precisará passar por processos de melhoramento e refino, como a desoxigenação. Esse *upgrade* do óleo pode resultar em uma elevação do poder calorífico do bio-óleo, podendo chegar a ser comparado ao diesel e gasolina. Vale lembrar que um bio-óleo de boa qualidade pode

ser definido como aquele que possui menor teor de oxigênio em sua composição e elevado poder calorífico (ZHU *et al.* 2015).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

4.4.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises FTIR dos bio-óleos, foram escolhidos os óleos produzidos nos ensaios de maior e menor rendimentos para avaliação. A Figura 12 apresenta o resultado dessas análises.

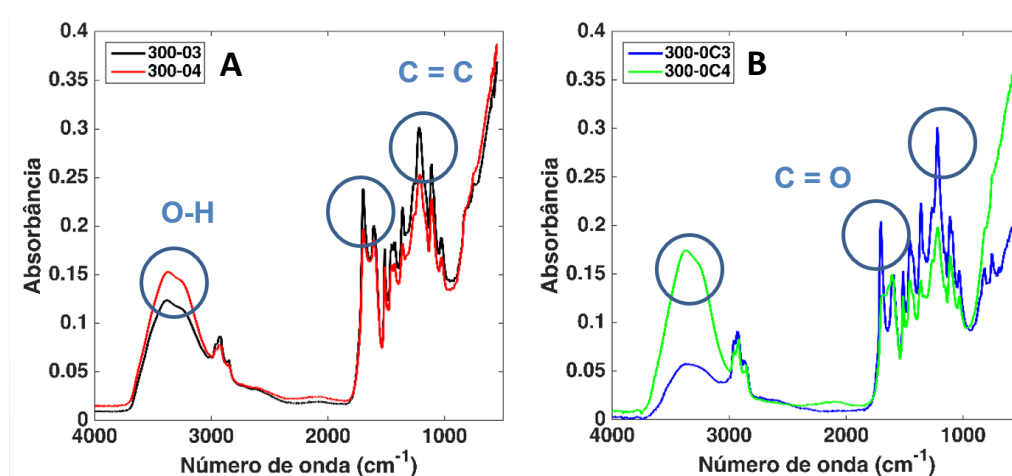


Figura 12 – Análise FTIR dos bio-óleos produzidos a partir do bagaço nos ensaios de maiores (A) e menores (B) rendimentos.

Inicialmente, nota-se nos espectros de bio-óleos, independente da condição em que foram obtidos, a ausência da banda intensa em torno de 1000 cm^{-1} , característica da ligação (C–O–C) β (1-4) (típica da celulose e hemicelulose). Isso comprova que a liquefação hidrotérmica é uma eficiente ferramenta de degradação de biomassa lignocelulósica.

Vale ainda ressaltar o aumento significativo nas vibrações nos números de onda entre 3300 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} e entre 1100 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} . Isso pode indicar uma maior concentração de grupos funcionais, como C-H, C=C, C-O, C=O e O-H, presentes no bio-óleo. Além disso, a presença desses grupos funcionais traz fortes indícios sobre a presença de compostos característicos no bio-óleo produzido, como: fenóis, álcoois, aromáticos e ácidos (JAYATHILAKE; RUDRA; CHRISTY, 2022).

4.4.2. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

As análises de GC-MS dos bio-óleos foram realizadas para as amostras produzidas nos ensaios que apresentaram o maior e menor rendimento, em termos de bio-óleo, e suas repetições (BA300-01, BA300-02, BA300-0C1 e BA300-0C2). A identificação dos compostos, conforme descrito previamente, foi realizada por meio da comparação dos dados com três bibliotecas distintas. Apenas picos com similaridade de espectros de massa de no mínimo 75% foram considerados como identificados. Todos os compostos identificados em cada um dos ensaios analisados, além de suas classes e áreas relativas, estão apresentados no Apêndice B.

A fim de facilitar a visualização dos resultados, os compostos identificados foram segmentados de acordo com cada ensaio e por classes. A Figura 13 apresenta um gráfico comparativo das porcentagens de cada classe de compostos químicos identificados nos bio-óleos, em termos de área relativa.

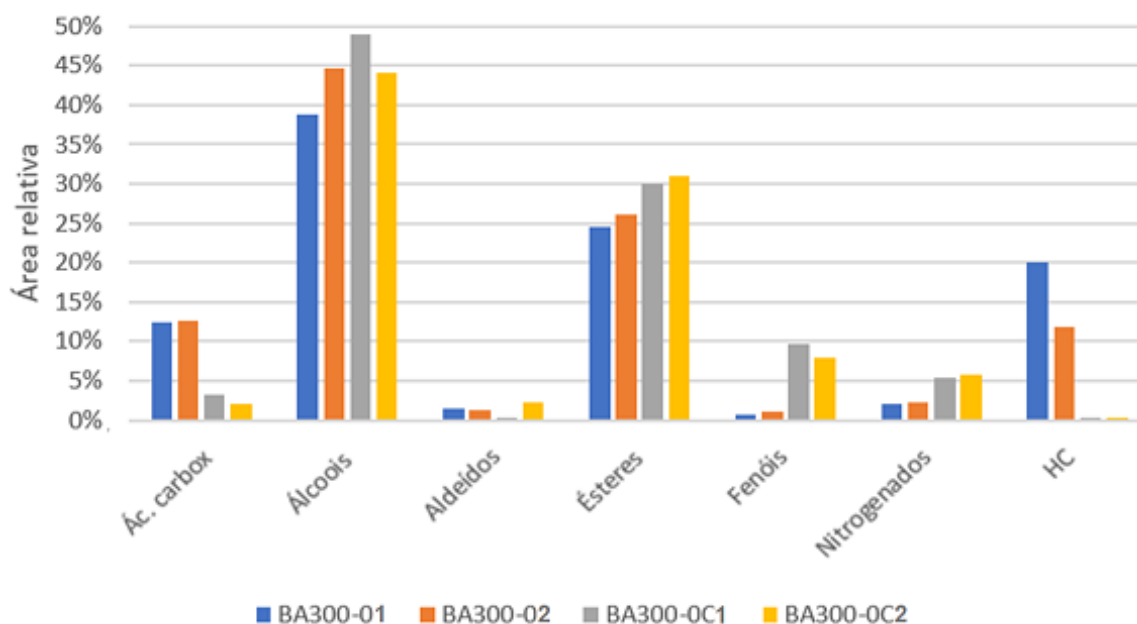


Figura 13 – Quantidades percentuais das classes químicas identificadas nos bio-óleos analisados.

Pode-se observar que em ambas as condições, álcoois e ésteres foram gerados em quantidades elevadas. Além disso, observa-se que a condição BA300-0 favoreceu a formação de ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Enquanto, em ensaios com a presença do catalisador, a formação desses compostos foi suprimida. Além disso, compostos

fenólicos e nitrogenados foram gerados em maiores quantidades. Nota-se ainda que tais resultados obtidos justificaram as conclusões obtidas pelas análises de FTIR previamente apresentadas.

É interessante buscar uma comparação composicional dos bio-óleos de HTL com os produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar, mas através do processo de pirólise. No trabalho de Ahmed *et al.* (2018), por exemplo, foi investigado a composição química do bio-óleo feito do bagaço de cana através da pirólise. Através da análise de GC-MS, os autores confirmaram a presença de uma proporção significativa de fenóis e seus derivados, cerca de 51%. Aldeídos e cetonas também apresentaram alta presença no bio-óleo, em torno de 30%. Essa elevada quantidade de compostos oxigenados presentes no bio-óleo pode sugerir um menor poder calorífico dos óleos, quando comparados aos bio-óleos da HTL. Esse resultado é potencialmente mais uma vantagem à liquefação hidrotérmica, quando comparada a pirólise.

Além das características físicas do bio-óleo, faz-se necessário também que seja feita uma avaliação do possível valor agregado dele. Com essa avaliação, pode ser estimado a futura viabilidade econômica do produto da HTL, caso aplicado em escala industrial. Nesse sentido, ao avaliar o potencial valor agregado do bio-óleo, faz-se necessário uma avaliação dos compostos produzidos majoritariamente nos ensaios realizados. Entre esses compostos, destacam-se: etilenoglicol, guaiacol, catecol, vanilina e p-nitrofenol. Além disso, houveram alguns compostos que foram identificados apenas nas amostras produzidas com a presença do catalisador, como: o-cresol e ácido benzóico.

O etilenoglicol é um importante composto orgânico e intermediário químico usado em muitos processos industriais, por exemplo: indústria energética, plásticos, automóveis e produtos químicos. Em particular, o composto é uma mercadoria indispensável com uma demanda crescente, que sustenta a indústria de fibra de poliéster (WANG; DONG, 2021). O guaiacol e seus derivados têm atraído bastante atenção devido às suas múltiplas atividades biológicas, como propriedades analgésicas, antioxidantes e antimicrobianas (LI *et al.* 2021). O catecol é utilizado para a produção de pesticidas, herbicidas, drogas farmacêuticas, conservantes, corantes, estabilizantes, antioxidantes, cosméticos e corantes secundários (PADMANABAN *et al.* 2021). A baunilha, na qual a vanilina é o principal componente, é o principal agente aromatizante natural utilizado em indústrias como farmacêutica, alimentícia, aromatizante (MARTAU; CALINOIU; VODNAR, 2021). Os nitrofenóis, como o p-nitrofenol, são amplamente utilizados em produtos

farmacêuticos, pesticidas, corantes, explosivos e indústrias de petróleo (LI *et al.* 2022). O o-cresol, assim como os outros isômeros de cresol (m e p), são consumidos principalmente na produção de produtos químicos finos e farmacêuticos, como antioxidantes, corantes, resinas fenólicas, entre outros (GUO; ZHOU, 2021). Os ácidos fenólicos formam uma classe de polifenóis utilizados como conservantes naturais e suplementos nutricionais e sua valorização pode ajudar a proteger o meio ambiente convertendo resíduos em produtos de valor agregado (DAS *et al.* 2022).

4.5. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR

A Figura 14 apresenta os resultados da análise de FTIR de quatro amostras de bio-óleo, obtidas a partir de ensaios de HTL realizados com a palha de cana-de-açúcar, como biomassa de partida.

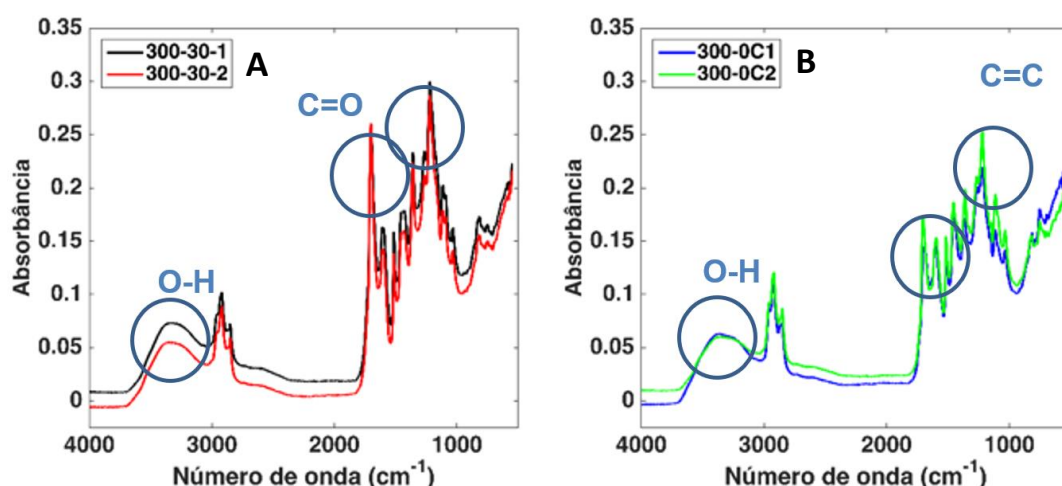


Figura 14 – Análise FTIR dos bio-óleos produzidos a partir da palha nos ensaios de maior (A) e menor (B) rendimentos.

Devido às composições químicas do bagaço e palha serem semelhantes (Tabela 7), já eram esperados resultados similares para esta caracterização do bio-óleo. Ao analisar os espectros dos bio-óleos obtidos a partir da palha (Figura 12), percebe-se que o perfil espectral é bem similar aqueles observados nos bio-óleos obtidos com cana-de-açúcar como biomassa (Figura 10). Tal resultado pode ser um indício de que os bio-óleos produzidos a partir das matérias-primas utilizadas possuem classes de compostos

químicos similares em suas composições (ácidos, álcoois, aldeídos, nitrogenados, hidrocarbonetos, entre outros).

Assim como nos espectros relacionados ao bagaço, é possível notar a ausência da banda em torno de 1000 cm^{-1} , característica da ligação (C–O–C) β (1-4) (presente em moléculas das biomassas, como celulose e hemicelulose).

As vibrações em torno de 3300 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , na Figura 12, são menores que as presentes no espectro do bio-óleo do bagaço. Essa banda pode estar associada ao estiramento da ligação O–H, e essa redução na intensidade do sinal da vibração pode indicar uma menor presença de compostos hidroxilados presentes no óleo de palha, ou ainda estar relacionado com menor teor de água nessas amostras (JAYATHILAKE *et al.* 2021). É possível observar que a região espectral em torno de 1700 cm^{-1} apresenta vibrações maiores nos ensaios PA300-30 (condição sem catalisador). Essa vibração pode ser associada ao estiramento da carbonila (C=O), característico de moléculas como: cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres, por exemplo. Além disso, pode-se observar também a banda característica do estiramento (C=C), característico de compostos aromáticos próximo a região de 1500 cm^{-1} . Essas classes de compostos químicos, fazem parte das mesmas classes que formam o bio-óleo feito a partir de bagaço (FORERO *et al.* 2022).

5. CONCLUSÕES

Para o bagaço de cana-de-açúcar, o máximo rendimento médio do óleo, 36,15%, foi obtido ao submeter a matéria-prima a liquefação hidrotérmica A 300 °C, sem a presença do K_2CO_3 e com 0 minutos de tempo de reação. Os ensaios BA300-30 também apresentaram alto valor de conversão médio, 34,15%. Leva-se a crer que o tempo de reação não tem forte influência na conversão de bagaço em bio-óleo.

Para a palha de cana-de-açúcar, devido a sua similaridade composicional com o bagaço, os resultados encontrados foram próximos aos obtidos da biomassa anterior. Com a palha, os maiores rendimentos médios de bio-óleo foram obtidos nas mesmas condições do bagaço, PA300-0 e PA300-30, com 30,88% e 30,92%, respectivamente. Conclui-se, portanto, que o tempo de reação não possui forte influência sobre o rendimento do óleo. Nos experimentos com a palha, novamente, ensaios que foram realizados com o catalisador apontaram menores taxas de rendimento do bio-óleo.

Com a análise de FTIR foi possível comprovar a HTL como uma eficiente técnica de degradação de biomassa lignocelulósica. A análise indicou, também, a possível presença de compostos de classes como, fenóis, álcoois, aromáticos e ácidos nos bio-óleos. Essa indicação foi comprovada através da análise GC-MS, que comprovou a presença de diversas classes químicas, incluindo ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, ésteres, fenóis, nitrogenados e hidrocarbonetos nos bio-óleos obtidos. Notou-se ainda que, nos ensaios com uso de catalisador, houve detecção mínima de compostos como hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos.

Com a análise de FTIR dos bio-óleos da palha, pode-se destacar a possível similaridade da composição dos óleos com os produzidos a partir do bagaço.

Mesmo com a impossibilidade da análise do poder calorífico superior da totalidade das amostras dos bio-óleos obtidos, vale observar que as análises preliminares evidenciaram elevados valores de PCS, os quais ficaram próximos aos de combustíveis fósseis e, inclusive, equivalentes ao do etanol.

Sabendo-se que este bio-óleo deverá passar por processos de melhoramento e refino, esses processos de *upgrade* poderão elevar consideravelmente o poder calorífico deste biocombustível. Isso pode evidenciar o grande potencial econômico e energético do bio-óleo oriundo da HTL de biomassa lignocelulósica obtido neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABAOU-YOUSEF, H.; DACRORY, S.; HASANIN, M.; SABER, E.; KAMEL, S. Biocompatible hydrogel based on aldehyde-functionalized cellulose and chitosan for potential control drug release. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v.21, 2021.
- AGUIAR, A.; MILESSI, T. S.; MULINARI, D. R.; LOPES, M. S.; COSTA, S. M.; CANDIDO, R. G. Sugarcane straw as a potential second-generation feedstock for biorefinery and white biotechnology applications. **Biomass and Bioenergy**, v.144, 2021.
- AHMED, N.; ZEESHAN, M.; IQBAL, N.; FAROOQ, M. Z.; SHAH, S. A. Investigation on bio-oil yield and quality with scrap ire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 927-934, 2018.
- ALOKIKA; ANU; KUMAR, A.; KUMAR, V.; SINGH, B. Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, p. 564-582, 2021.
- ANASTASAKIS, K.; ROSS, A. B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: effect of reaction conditions on product distribution and composition. **Bioresource Technology**, v. 102, n.7, p. 4876-4883, 2011.
- ARAGON-BRICENO, C. I.; POZARLIK, A. K.; BRAMER, E. A.; NIEDZWIECKI, L.; PAWLAK-KRUCZEK, BREM, G. Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review. **Renewable Energy**, v. 171, p. 401-415, 2021.
- BALOGH, H. A.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; MUBARAK, N. M.; DUMBRE, D. K.; SRINIVASAN, M. P.; GRIFFIN, G. J. Sub-supercritical liquefaction of sugarcane bagasse for production of bio-oil and char: Effect of two solvents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6589–6601, 2018.
- 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, 2020. doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105510.
- BRAND, S.; KIM, J. Liquefaction of major lignocellulosic biomass constituents in supercritical ethanol. **Energy**, v. 80, p. 64-74, 2015.

BRAND, S.; SUSANTI, R.F.; KIM, S.K.; LEE, H.; 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.

CAO, L., ZHANG, C., HAO, S., LUO, G., ZHANG, S., CHEN, J. Effect of glycerol as co-solvent on yields of bio-oil from rice straw through hydrothermal liquefaction. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 471-478, 2016.

CASTELLO, D.; PEDERSEN, T.H.; ROSENDAHL, L. A. Continuous Hydrothermal Liquefaction of Biomass: A Critical Review, **Energies**, v. 11, 2018. doi: 10.3390/en11113165.

CASTRO, J. S.; ASSEMANY, P. P.; CARNEIRO, A. C. O.; FERREIRA, J.; JUNIOR, M. M. J.; RODRIGUES, F. A.; CALIJURI, M. L. Hydrothermal carbonization of microalgae biomass produced in agrp-industrial effluente: Products, characterization and applications. **Science of the Total Environment**, v. 768, 2021.

CHAKRABORTY, S. SHALK, L.; GOKHALE, J, S. Subcritical water: na innovative processing technology. **Food Sciences**, 2020.

CHANG, C. C.; CHEN, C. P.; YANG, C. S.; CHEN, Y. H.; HUANG, M.; CHANG, C. Y., SHIE, J. L.; YUAN, M. H.; CHEN, Y. H.; HO, C.; LI, K.; YANG, M. T. Conversion of waste bamboo chopsticks to bio-oil via catalytic hydrothermal liquefaction using K₂CO₃. **Sustainable Environment Research**, v.26, p.262-267, 2016.

CHEN, W. T.; ZHANG, Y.; LEE, T. H.; WU, Z.; SI, B.; LEE, C. F. F.; LIN, A.; SHARMA, B. K. Renewable diesel blendstocks produced by hydrothermal liquefaction of wet biowaste. **Nature Sustainability**, v.1, p. 702-710, 2018.

CHEN, Y.; DONG, L.; MIAO, J.; WANG, J.; ZHU, C.; XU, Y.; CHEN, G.; LIU, J. Hydrothermal liquefaction of corn straw with mixed catalysts for the production of bio-oil and aromatic compounds. **Bioresource Technology**, v. 294, 2019. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122148.

CHENG, S.; WEI, L.; ZHAO, X.; JULSON, J. Application, deactivation, and regeneration of heterogeneous catalysts in bio-oil upgrading. **Catalysts**, V. 6, 2016. doi:10.3390/catal6120195.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20**. 2020. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br>>; Acesso em: 02 jul. 2020.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileiro – cana-de-açúcar**: Primeiro levantamento, maio 2019 – safra 2019/2020. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br>>; Acesso em: 02 jul. 2020.

CORREA, C. R.; KRUSE, A. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – review. **Journal of Supercritical Fluids**. V.133, p.573-590, 2018.

DAI, L.; WANG, Y.; LIU, Y., HE, C.; RUAN, R.; YU, Z.; WU, Q. (2020). A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Science of The Total Environment**, v.749, 2020. 142386. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142386

DANDAMUDI, K. P. R.; LUBOOWA, K. M.; LAIDSON, M.; MURDOCK, T.; SEGER, M.; MCGOWEN, J.; LAMMERS, P. J.; DENG, S. Hydrothermal liquefaction of *Cyanidioschyzon merolae* and *Salicornia bigelovii* Torr.: The interaction effect on product distribution and chemistry. **Fuel**, v. 277, 2020. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118146.

DAS, R. S.; KUMAR, A.; WANKHADE, A. V.; MANDAVGAME, S. A. Antioxidant analysis of ultra-fast selectively recovered 4-hydroxy benzoic acid from fruits and vegetable peel waste using graphene oxide based molecularly imprinted composite. **Food Chemistry**, v. 376, 2022.

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

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

ELLIOTT, D.C.; BILLER, P.; ROSS, A.B.; SCHMIDT, A. J.; JONES, S.B. Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 147-156, 2015.

FORERO, J. A. J.; TRAN, T. H. T.; TANA, T.; BAKER, A.; BELTRAMINI, J.; DOHERTY, W. O. S.; MOGHADDAM, L. Hydrothermal Liquefaction of sugarcane bagasse to bio-oils: Effect of Liquefaction solvents on bio-oil stability. **Fuel**, v. 312, 2022.

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

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

GUO, C.; ZHOU, H. Multiscale analysis and techno-economic comparison between ionic liquids and organic solvent process for cleaner separation of cresol isomers. **Journal of Molecular Liquids**, v. 341, 2021.

GUO, Y.; YEH, T.; SONG, W.; XU, D.; WANG, S. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 776-790, 2015.

HAMILTON, J.; SEYEDMAHMOUDIAN, M.; JAMEI, E.; HORAN, B.; STOJCEVSKI, A. A systematic review of solar driven waste to fuel pyrolysis technology for the Australian state of Victoria. *Energy Reports*, v.6, p.3212-3229, 2020.

HE, C.; CHEN, C. L.; GIANNIS, A.; YANG, Y.; WANG, J. Y.; Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.39, p.1127-1142, 2014.

HONG, C.; WANG, Z.; SI, Y.; LI, Z.; XING, Y.; HU, J.; LI, Y. Preparation of bio-oils by Hydrothermal Liquefaction (HTL) of penicillin fermentation residue (PR): Optimzation of conditions and mechanistic studies. *Science of the Total Environment*, v.761, 2021.

ISA, K. M.; ABDULLAH, T. A.T.; ALI, U. F. M. Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p. 1259-1268, 2018.

JASIUNAS, L.; PEDERSEN, T. H.; TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L. A. Biocrude production via supercritical Hydrothermal co-liquefaction of spent mushroom compost and aspen wood sawdust. **Renewable Energy**, v. 111, p. 392-398, 2017.

JAYATHILAKE, K. G. R. M.; RUDRA, S.; CHRISTY, A. A. Effect of co-liquefaction of lignina and laminaria saccharina on optimization of bio-oil yield. **Energy Conversion and Management**: X, v. 13, 2022.

JAYATHILAKE, M.; RUDRA, S.; AKHTAR, N.; CHRISTY, A. A. Characterization and evaluation of Hydrothermal Liquefaction char from álcali lignina in subcritical temperatures. **Materials**, v. 14, 2021.

JINDAL, M.K.; JHA, M.K. Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of waste furniture sawdust for bio-oil production. **RSC Advances**, v. 6, 2016a. doi: 10.1039/c6ra02868c.

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

KALE, A. V.; KRISHNASAMY, A. Investigations on load range extension of a homogeneous charge compression ignited light-duty diesel engine operated with diisopropyl ether and gasoline blends. **Fuel**, v. 314, 2022.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2016.

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

KOSINKOVA, J.; RAMIREZ, J. A.; NGUYEN, J.; RISTOVSKI, Z.; BROWN, R.; LIN, C. S. K.; RAINEY, T. J. Hydrothermal liquefaction of bagasse using ethanol and black liquor as solvents. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 9, p. 630-638, 2015.

KRUSE, A.; DAHMEN, N. Hydrothermal Biomass Conversion: Quo vadis?. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 134, p. 114-123, 2018.

KRUSE, A.; DAHMEN, N. Water – a magic solvent for biomass conversion. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 96, p. 36-45, 2015.

- KUMAR, R.; STREZOV, V. Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing Technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, 2021.
- LAZZARI, E.; SCHENA, T.; MARCELO, M. C. A.; PRIMAZ, C. T.; SILVA, A. N.; FERRÃO, M. F.; BJERK, T. CARAMÃO, E. B. Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. **Industrial Crops & Products**, v. 111, p. 856-864, 2018.
- LEI, Q.; KANNAN, S.; RAGHAVAN, V. Uncatalyzed and acid-aided microwave Hydrothermal carbonization of Orange peel waste. **Waste Management**, v. 126, p. 106-118, 2021.
- LI, H.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; LI, B.; LU, H.; DUAN, N.; LIU, M.; ZHU, Z.; SI, B. Conversion efficiency and oil quality of low-lipid high-protein and high-lipid low-protein microalgae via hydrothermal liquefaction. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 322–329, 2014.
- LI, N.; SU, J.; WANG, H.; CAVACO-PAULO, A. Production of antimicrobial powders of guaiacol oligomers by a laccase-catalyzed synthesis reaction. **Process Biochemistry**, v. 111, p. 213-220, 2021.
- LI, Y.; MA, Y.; LICHTFOUSE, E.; SONG, J.; GONG, R.; ZHANG, J.; WANG, S.; XIAO, L. In situ electrochemical synthesis of graphene-poly(arginine) composite for p-nitrophenol monitoring. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, 2022.
- LUO, Y.; LI, Z.; LI, X.; LIU, X.; FAN, J.; CLARK, J. H. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14-24, 2019.
- 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, 2020.
- MARTAU, G. A.; CALINOIU, L. F.; VODNAR, D. C. Bio-vanillin: Towards a sustainable industrial production. **Trends in Food Science & Technology**, v. 109, p. 579-592, 2021.

MOMENI, L.; FARHADIAN, S.; SHAREGHI, B. Study on the interaction of ethylene glycol with trypsin: Binding ability, activity, and stability. **Journal of Molecular Liquids**, v. 350, 2020.

NAGAPPA, 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, 2021.

NAIK, S. N.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; DALAI, A. K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 578-597, 2010.

NANDA, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K. Lignocellulosic biomass: a review of conversion technologies and fuel products. **Current Biochemical Engineering**. v.3, p. 24-36, 2016.

NANDA, S.; RANA, R.; ZHENG, Y.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K. Insights on pathways for hydrogen generation from ethanol. **Sustain. Energy Fuels**, v.1, p.1232-1245.

OKOLIE, J. A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; BERRUTI, F.; KOZINSKI, J. A. A review on subcritical and supercritical watergasification of biogenic, polymeric and petroleum wastes to hydrogen-rich synthesis gas. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.119, 2020

OKOLIE, J. A.; RANA, R.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Supercritical water gasification of biomass: a state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis. **Sustain, Energy Fuels**, v. 3, p. 578-598, 2019

PADMANABAN, A.; MURUGADOSS, G.; VENKATESH, N.; HAZRA, S.; KUMAR, M. R.; TAMILSELVI, R.; SAKTHIVEL, P. Electrochemical determination of harmful catechol and rapid decolorization of textile dyes using ceria and tin doped ZnO nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.

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

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.; SOGAARD, 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

PINKARD, B. R.; GORMAN, D. J.; TIWARI, K.; RASMUSSEN, E. G.; KRAMLICH, J. C.; REINHALL, P. G.; NOVOSSELOV, I. V. Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors. **Heliyon**, v.5, 2019.

PONNUSAMY, V. K.; NAGAPPAN, S.; BHOSALE, R. R.; LAY, C. H.; NGUYEN, D. D.; PUGAZHENDHI, A.; CHANG, S. W.; KUMAR, G. Review on sustainable production of biochar through Hydrothermal Liquefaction: Physico-chemical properties and applications. **Bioresource Technology**, v.310, 2020.

POVEDA-GIRALDO, J. A.; SOLARTE-TORO, J. C.; ALZATE, C. A. C. The potential use of lignina as a platform product in biorefineries: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, 2021.

RASAM, S.; MORAVEJI, M. K.; SORIA-VERDUGO, A.; SALIMI, A. Synthesis, characterization and absorptivity of Crocus sativus petals Hydrothermal carbonized hydrochar and activated hydrochar. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**, v. 159, 2021.

REDDY, S. N.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy** v.39, p.6912-6926.

SAHA, R.; MUKHOPADHYAY, M. Electrochemical analysis of Catechol polymerization in presence of *Trametes versicolor* laccase and the mediator ABTS. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 152, 2022.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial de palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 104-1010, 2012.

SANTOS, V. E. N.; ELY, R. N.; SZKLO, A. S.; MAGRINI, A. Chemicals, electricity and fuels from biorefineries processing Brazil's sugarcane bagasse: Production recipes

and minimum selling prices. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1443–1458, 2016.

SEKAR, M.; MATHIMANI, T.; ALAGUMALAI, A.; CHI, N. T. L.; DUC, P. A.; BHATIA, S. K.; PUGAZHENDHI, A. A review on the pyrolysis of algal biomass for biochar and bio-oil – Bottlenecks and scope. **Fuel**, v.283, 2021. doi:10.1016/j.fuel.2020.119190.

SINGH, R.; PRAKASH, A.; BALAGUTUMURTHY, 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. 3, 2015.

TAHIR, M. H.; CHENG, X.; IRFAN, R. M.; ASHRAF, R.; ZHANG, Y. Comparative Chemical analysis of pyrolyzed bio oil using online TGA-FTIR and GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 150, 2020.

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

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

VENTURA-CRUZ, S.; TECANTE, A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices. **Food Hydrocolloids**, 2021.

VIDAL, M. de F. Produção e Uso de Biocombustíveis no Brasil. **Caderno Setorial ETENE**, Banco do Nordeste. Ano 4, Nº 79, 2019.

WANG, K.; MA, Q.; BURNS, M.; SUDIBYO, H.; SILLS, D. L.; GOLDFARB, J. L.; TESTER, J. W. Impact of feed injection and batch processing methods in hydrothermal liquefaction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 164, 2020. doi: 10.1016/j.supflu.2020.104887.

WANG, T.; DONG, J. Ethylene glycol purification by melt crystallization: Removal of 2-methoxyethanol impurity. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 37, p. 39–45, 2021.

WANG, T.; ZHAI, Y.; ZHU, Y.; LI, C.; ZENG, G. A review of the Hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.90, p. 223-247, 2018.

WANG, X.; XIE, X.; SUN, J.; LIAO, W. Effects of liquefaction parameters of cellulose in supercritical solvents of methanol, ethanol and acetone on products yield and compositions, **Bioresource Technology**. v.275 p. 123–129, 2019.

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

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, p. 4406-4414, 2012.

YADAV, P.; REDDY, S. N. Hydrothermal Liquefaction of Fe-impregnated water hyacinth for Generation of liquid bio-fuels and nano Fe carbon hybrids. **Bioresource Technology**, v.313, 2020.

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, p. 997-1018, 2018.

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

YANG, J.; HE, Q. S.; NIU, H.; CORSCADDEN, K.; ASTATKIE, T. Hydrothermal liquefaction of biomass model components for product yield prediction and reaction pathways exploration, **Applied Energy**, v.228, p.1618–1628, 2018.

YANG, L.; NAZARI, Z.; YUAN, K.; CORSCADDEN, C.; XU, C.; HE, Q. S. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production, **Biomass and Bioenergy**, v.86, p.191–198, 2016.

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, 2022.

ZHANG, Z.; LI, J.; TIAN, J.; DONG, R.; ZOU, Z.; GAO, S.; TAN, D. Performance, combustion and emission characteristics investigations on a diesel engine fueled with diesel/ ethanol /n-butanol blends, **Energy**, 2022.

ZHAO, B.; HU, Y.; QI, L.; GAO, J.; ZHAO, G.; RAY, M. B.; XU, C. C. Promotion effects of metallic iron on hydrothermal liquefaction of cornstalk in ethanol-water mixed solvents for the production of bicrude oil. **Fuel**, v.285, 2021.

ZHAO, P.; SHEN, Y.; GE, S.; CHEN, Z.; YOSHIKAWA, K. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing Hydrothermal treatment. **Applied Energy**, v.131, p. 345-367, 2014

ZHU, Z.; TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; YU, D.; CHEN, G. Influence of alkali catalyst on product yield and properties via hydrothermal liquefaction of barley straw. **Energy**, v. 80, p. 284-292, 2015.

ZHU, Z.; ROSENDAHL, L.; TOOR, S. S.; YU, D.; CHEN, G. Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation. **Applied Energy**, v. 137, p. 183-192, 2015.

APÊNDICE A – CONVERSÕES E RENDIMENTOS DOS ENSAIOS REALIZADOS

Tabela A-1 – Conversões e rendimentos de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com o bagaço de cana-de-açúcar.

Ensaio	Conversão [%]			Rendimento [%]		
	1º ensaio	2º ensaio	Média	1º ensaio	2º ensaio	Média
BA300-0	83,2	82,2	82,7	37,2	35,1	36,2
BA350-0	80,8	84,4	82,6	33,8	32,3	33,0
BA300-30	80,8	79,8	80,3	35,2	33,1	34,2
BA350-30	85,8	80,6	83,2	32,7	29,2	31,0
BA300-0C	92,2	90,5	91,4	16,0	17,9	17,0
BA350-0C	94,2	94,8	94,5	20,8	22,0	21,4
BA300-30C	91,8	91,9	91,8	20,6	21,2	20,9
BA350-30C	94,9	91,6	93,2	19,4	20,9	20,2
BA325-15C	93,9	94,8	94,4	25,0	26,7	25,8

Tabela A-2 – Conversões e rendimentos de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com a palha de cana-de-açúcar.

Ensaio	Conversão [%]			Rendimento [%]		
	1º ensaio	2º ensaio	Média	1º ensaio	2º ensaio	Média
PA300-0	86,42	86,08	86,2	32,42	29,33	30,9
PA350-0	89,08	84,92	87,0	26,42	27,33	26,9
PA300-30	83,58	83,08	83,3	31,75	30,08	30,9
PA350-30	85,92	85,42	85,7	30,42	27,75	29,1
PA300-0C	79,33	80,75	80,0	17,08	12,58	14,8
PA350-0C	85,50	85,50	85,5	22,58	19,08	20,8
PA300-30C	85,33	86,75	86,0	12,67	16,67	14,7
PA350-30C	89,83	90,17	90,0	17,08	16,92	17,0
PA325-15C	89,25	88,75	89,0	21,92	25,75	23,8

APÊNDICE B – COMPOSTOS IDENTIFICADOS EM BIO-ÓLEOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DE GC-MS

Tabela B-1 – Compostos identificados pela análise GC-MS no ensaio BA300-01.

	Área relativa (%)	Composto	Classe
1	9497304	Ácido butanotioico, S-(1,1-dimetiletil) éster	Ácido carboxílico
2	288843247	Silano, trimetil[(1-propilpentil)oxi]-	Álcool
3	34748592	Trifluorometil-bis-(trimetilsilil)metil cetona	NA
4	11438506	Etilbis(trimetilsilil)amina	Nitrogenado
5	2282248	Silano, 1H-inden-1-ilidenobis[trimetil-	HC
6	14219777	1,2-Bis(trimetilsiloxi)etano	Álcool
7	1918417	Ácido pentônico, 5-deoxi-2,3-bis-O-(trimetilsilil)-, gamma.-lactona	Ácido carboxílico
8	49705776	Ácido propanoico, 2-metil-, terc-butildimetilsilil éster	Ácido carboxílico
9	4277392	Silano, etoxitrimetil-	Álcool
10	6810847	Ácido propanoico, 2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
11	195166599	Butirato de 2-etoxietilo	Éster
12	8870595	Ácido acético, [(trimetilsilil) oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
13	1760342	3,6,9,13-Tetraoxa-2,14-disilapentadecano, 2,2,14,14-tetrametil-	Álcool
14	1288883	Ciclohexeno, 3-metil-1-(trimetilsililoxi)-	Álcool
15	3992495	Éter 2-metoxifenol trimetilsilílico	Fenol
16	8651432	1,4-Bis(trimetilsilil)-1,3-butadiino	HC
17	2073355	Silano, [1,2-fenilenobis(oxi)]bis[trimetil-	Fenol
18	2290140	Benzaldeído, 4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
19	4143180	Benzaldeído, 3-metoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
20	4481285	Silano, trimetil(4-nitrofenoxi)-	Nitrogenado
21	1652793	Benzeno, 1-metil-3,5-bis[(trimetilsilil)oxi]-	Fenol
22	2102506	Benzaldeído, 3-metoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
23	2314966	Eicosano, 10-metil-	HC
24	3955980	Nonadecano	HC
25	1547600	Benzaldeído, 3,5-dimetoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
26	2138605	Octadecano	HC
27	3956798	Ácido hexadecanóico, éster metílico	Ácido carboxílico
28	4780589	Ácido hexadecanóico, éster etílico	Ácido carboxílico
29	2675025	Ácido hexadecanóico, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
30	7683589	ácido 9-octadecenóico (Z)-, éster metílico	Ácido carboxílico
31	64109798	Tetracontano	HC
32	1357424	Ciclononasiloxano, octadecametil-	NA
33	2918759	Ácido hexadecanóico, 2,3-bis[(trimetilsilil)oxi]propil éster	Ácido carboxílico
34	75375378	Hexatriacontano	HC
35	856927	Tetracontano	HC

Tabela B-2 - Compostos identificados pela análise GC-MS no ensaio BA300-02.

	Área relativa (%)	Composto	Classe
1	288513017	Silano, trimetil[(1-propilpentil)oxi]-	Álcool
2	18216716	Trifluorometil-bis-(trimetilsilil)metilcetona	NA
3	11301150	Etilbis(trimetilsilil)amina	Nitrogenado
4	1918778	Silano, 1H-inden-1-ilidenobis[trimetil-	HC
5	14665037	1,2-Bis(trimetilsiloxi)etano	Álcool
6	2824611	2-Metil-1,3-bis(trimetilsililoxi)butano	Álcool
7	41048614	Ácido propanoico, éster 2-metil-, terc-butildimetilsilílico	Ácido carboxílico
8	8373540	Ácido propanoico, 2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
9	179183749	Butirato de 2-etoxietilo	Éster
10	12958928	Ácido acético, [(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
11	2818594	Ácido pentanóico, 4-oxo-, trimetilsilil éster	Ácido carboxílico
12	3697136	Éter 2-metoxifenol trimetilsilílico	Fenol
13	8076595	1,4-Bis(trimetilsilil)-1,3-butadiino	HC
14	2376821	Silano, [1,2-fenilenobis(oxi)]bis[trimetil-	Fenol
15	2586399	Benzaldeído, 4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
16	4145041	Benzaldeído, 3-metoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
17	4733508	Silano, trimetil(4-nitrofenoxi)-	Nitrogenado
18	1722579	Benzeno, 1-metil-3,5-bis[(trimetilsilil)oxi]-	Fenol
19	2488199	Docosano, 7-hexil-	HC
20	1462277	Benzaldeído, 3,5-dimetoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
21	3244662	Ácido cinâmico, o-(trimetilsiloxi)-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
22	2217309	Octadecano	HC
23	4235607	Ácido hexadecanóico, éster metílico	Ácido carboxílico
24	1168711	Ácido 4-metil mandélico, di-TMS	Ácido carboxílico
25	2176833	Heneicosano	HC
26	3326083	Ácido hexadecanóico, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
27	9193708	ácido 9,12-octadecadienóico (Z,Z)-, éster metílico	Ácido carboxílico
28	65969207	Tetracontano	HC
29	288513017	Silano, trimetil[(1-propilpentil)oxi]-	Álcool

Tabela B-3 - Compostos identificados pela análise GC-MS no ensaio BA300-0C1.

	Área relativa (%)	Composto	Classe
1	1,73E+09	6-[4-Metoxibenzil Oxi]-8-nitro lepidina	NA
2	7184141	1,3-Propanodiol	NA
3	14498687	2,6-Dimetil-3,4-bis(trimetilsililoximetil)piridina	Nitrogenado
4	6494715	Furano, tetrahydro-2-metil-	Furano
5	3467783	Silano, (1,1-dimetilpropoxi)trimetil-	Álcool
6	992717	Hexanal, 4-metil-	Aldeído
7	3,67E+08	Silano, trimetil(3-metilbutoxi)-	Álcool
8	56203838	Trifluorometil-bis-(trimetilsilil)metilcetona	NA
9	13119424	Etilbis(trimetilsilil)amina	Nitrogenado
10	2811457	Silano, 1H-inden-1-ilidenobis[trimetil-	HC
			aromático
11	1008460	Ácido 2-propenoico, 2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
12	15165176	1,2-Bis(trimetilsiloxi)etano	Álcool
13	17817647	2,2-Dimetil-1-metil(isopropil)silil oxi propano	Álcool
14	1463414	3,6-Dioxa-2,7-disilaotano, 2,2,4,7,7-pentametil-	Álcool
15	3956627	Silano, etoxitrimetil-	Álcool
16	1295112	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	Cetona
17	40647623	Silano, trimetilfenoxi-	Fenol
18	2,48E+08	Butirato de 2-etoxietilo	Éster
19	6869338	Dimetil(trimetilsilil)metoxissilano	Álcool
20	4870067	4-Metilmanitol	Álcool
21	10150719	Ácido butanóico, 2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
22	1312408	Ácido butanóico, 2-metil-2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
23	1457788	Silano, trimetil(2-metilfenoxi)-	Fenol
24	5012153	3,8-Dioxa-2,9-disiladec-5-eno, 2,2,9,9-tetrametil-, (E)-	Fenol
25	6281141	2-Metil-1,2-bis(trimetilsililoxi)butano	Álcool
26	1649811	N,N-Dietil-1,1,1-trimetilsililamina	Nitrogenado
27	1336468	Éter 3,7-bis-trimetilsilílico de 1,8-cis-Undecadien-5-ino	Álcool
28	1102477	Ácido pentanóico, 2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
29	22202583	Éter 2-metoxifenol trimetilsilílico	Fenol
30	9952376	Silano, trimetil(3,5-xililoxi)-	Fenol
31	1438275	Éter trimetilsilílico de glicerol	Álcool
32	5238392	Silano, [1,2-fenilenobis(oxi)]bis[trimetil-	Fenol
33	4271892	Ácido benzóico, 2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
34	11996901	Benzaldeído, 3-metoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído Fenólico
35	18308745	Silano, trimetil(4-nitrofenoxi)-	Nitrogenado
36	5902060	2-(O-Trimetilsililoxifenil)-1-trimetilsililoxietano	Fenol
37	510941	Silano, [biciclo[4.2.0]octa-3,7-dieno-7,8-diilbis(oxi)]bis[trimetil-	Álcool
38	6616438	Silano, [1,2-fenilenobis(oxi)]bis[trimetil-	NA
39	1883353	Ácido benzenoacético, 4-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
40	8402427	Ácido benzóico, 4-metoxi-3-[(trimetilsilil)oxi]-, éster metílico	Éster

Tabela B-3 - Compostos identificados pela análise GC-MS no ensaio BA300-0C1 (continuação).

41	3819360	Ácido acético, [4-metoxi-3-(trimetilsiloxi)fenil]-, éster metílico	Éster
42	1391266	Ácido azelaico, éster bis(trimetilsilílico)	Ácido carboxílico
43	1847014	Ácido 3-etoxi-4-hidroximandélico, tris(trimetilsilil)deriv.	Ácido carboxílico
44	1244813	Ácido hexadecanóico, éster metílico	Éster
45	3926225	Ácido hexadecanóico, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
46	1195663	Ácido oleico, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
47	2249824	Éter bis(trimetilsilil) de metil baunilhactato	Éster
48	1554338	Ácido 3,4-dimetoximandélico, di-TMS	Ácido carboxílico

Tabela B-4 - Compostos identificados pela análise GC-MS no ensaio BA300-0C2.

	Área relativa (%)	Composto	Classe
1	46201367	Furano, tetrahydro-	NA
2	3,93E+08	Dissiloxano, hexametil-	NA
3	11650490	2,6-Dimetil-3,4-bis(trimetilsililoximetil)piridina	Nitrogenado
4	1169873	Silanamina, N,1,1,1-tetrametil-N-(trimetilsilil)-	Nitrogenado
5	4645359	Ácido propanoico, 2-metil-2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
6	2053917	2-Metileno ciclopentanol	Álcool
7	1083880	Hexanal, 4-metil-	Aldeído
8	3,18E+08	Silano, trimetil(3-metilbutoxi)-	Álcool
9	52863053	Trifluorometil-bis-(trimetilsilil)metilcetona	Molécula fluoretada
10	12467552	Etilbis(trimetilsilil)amina	Nitrogenado
11	2732468	Silano, 1H-inden-1-ilidenobis[trimetil-	HC aromático
12	6240307	1,2-Bis(trimetilsiloxi)etano	Álcool
13	13618545	2,2-Dimetil-1-metil(isopropil)silil oxi propano	Álcool
14	1125240	Ácido propanoico, éster 2-metil-, terc-butildimetilsilílico	Ácido carboxílico
15	4046824	Silano, etoxitrimetil-	Álcool
16	1006439	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	Cetona
17	22586354	Silano, trimetilfenoxi-	Fenol
18	2,41E+08	Butirato de 2-etoxietilo	Éster
19	5506559	4-Metil-2-hexen-1-ol, 5-t-butildimetilsililoxi-	Álcool
20	1321465	Ácido butanóico, 2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
21	997748	Silano, trimetil(2-metilfenoxi)-	Fenol
22	2668496	3,8-Dioxa-2,9-disiladec-5-eno, 2,2,9,9-tetrametil-, (E)-	Álcool
23	19076863	Éter 2-metoxifenol trimetilsilílico	Fenol
24	8042773	Silano, trimetil(3,5-xililoxi)-	Fenol
25	3935773	Silano, [1,2-fenilenobis(oxi)]bis[trimetil-	Fenol
26	2872473	Ácido benzóico, 2-[(trimetilsilil)oxi]-, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
27	9165076	Benzaldeído, 3-metoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
28	21152674	Silano, trimetil(4-nitrofenoxi)-	Nitrogenado
29	3146202	2-(O-Trimetilsililoxifenil)-1-trimetilsililoxietano	Fenol
30	4841986	Silano, [1,2-fenilenobis(oxi)]bis[trimetil-	Fenol
31	6987478	Benzaldeído, 3,5-dimetoxi-4-[(trimetilsilil)oxi]-	Aldeído
32	3052563	Ácido acético, [4-metoxi-3-(trimetilsiloxi)fenil]-, éster metílico	Éster
33	1515844	Trimetilsilil O-(trimetilsilil)isohomovanilato	Éster
34	3451505	Ácido hexadecanóico, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
35	971326	Ácido oleico, éster trimetilsilílico	Ácido carboxílico
36	2186387	Éter bis(trimetilsilil) de metil baunilhactato	Éster
37	1719284	Ácido 3,4-dimetoximandélico, di-TMS	Ácido carboxílico