



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**MARINE TRICOT PAES BARRETTO**

**OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE CELULIGNINA DE  
PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR POR LIQUEFAÇÃO TÉRMICA**

Recife

2024

MARINE TRICOT PAES BARRETTO

**OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE  
CELULIGNINA DE PALHA DE CANA-DE-  
AÇÚCAR POR LIQUEFAÇÃO TÉRMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Engenharia  
Química, da Universidade Federal de  
Pernambuco, como requisito parcial para  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química.

Orientador (a): Leandro Danielski

Recife

2024

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

Barretto, Marine Tricot Paes.

Obtenção de bio-óleo a partir de celulignina de palha de cana-de-açúcar por  
liquefação térmica / Marine Tricot Paes Barretto. - Recife, 2024.  
57 p. : il., tab.

Orientador(a): Leandro Danielski

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de  
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -  
Bacharelado, 2024.

Inclui referências, apêndices.

1. Água. 2. Biomassa lignocelulósica. 3. Bio-óleo. 4. Etanol. 5. Liquefação  
térmica. I. Danielski, Leandro. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

MARINE TRICOT PAES BARRETTO

**OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE CELULIGNINA DE  
PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR POR LIQUEFAÇÃO TÉRMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Engenharia  
Química da Universidade Federal de  
Pernambuco, como requisito parcial para  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química.

Aprovado em: 27/09/2024

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Leandro Danielski  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Luiz Stragevitch  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr. Santiago Arias Henao  
Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. Leandro Danielski, pelo apoio, confiança e por todas as correções e ensinamentos durante este trabalho.

Ao Laboratório de Combustíveis da UFPE, por disponibilizar os equipamentos e reagentes necessários para este 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 Raquel Santos, Flávio Andrade, Erick Patrick e Thiago Francisco, pela amizade, incentivo e conhecimentos desenvolvidos e compartilhados ao longo do período de desenvolvimento deste trabalho.

Ao LaMTESA, especialmente ao Prof. Jandyson Machado e a Rayane Maria, pelo apoio e realização das análises de CG-EM das amostras produzidas neste trabalho.

Aos amigos e colegas de graduação, pela convivência, amizade e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais Cecile e Valter, por todo os incentivos aos meus estudos, pelo amor e carinho.

## RESUMO

A liquefação térmica é um processo de despolimerização termoquímica, capaz de converter matéria orgânica em bio-óleo, em condições de alta temperatura e alta pressão, adequado para o processamento de biomassas úmidas, sem necessitar de uma etapa prévia para secagem. O presente trabalho aborda a produção de bio-óleo, utilizando a celulignina obtida da palha de cana-de-açúcar como biomassa. Os solventes aplicados foram a água, que representa o solvente mais utilizado em processos de liquefação térmica, e o etanol, visto que o Brasil é o maior produtor mundial deste solvente orgânico, gerando bilhões de litros por ano. A fim de avaliar o rendimento dos bio-óleos, foram definidos três parâmetros, sendo eles a temperatura, o tempo de residência e a presença de catalisador no sistema - carbonato de potássio. O maior rendimento de bio-óleo obtido utilizando água como solvente ocorreu nas condições de 350 °C, 0 minutos de tempo de residência, com rendimento médio de 25,4%, enquanto que, utilizando etanol como solvente, o maior rendimento de bio-óleo ocorreu com temperatura de 300 °C e 30 minutos de tempo de residência, com rendimento médio de 38,9%, sem o uso de catalisador para ambos os solventes. Os resultados expuseram a influência dos parâmetros definidos sobre o rendimento de bio-óleo dos ensaios realizados, definindo regiões de maior e menor produção de bio-óleo. Análises de determinação de teor de água, poder calorífico superior e componentes majoritários também foram realizadas, utilizando os bio-óleos de maior rendimento como amostras. As amostras de bio-óleo obtidas utilizando água como solvente apresentaram teor de água médio de 9,0%, enquanto as amostras produzidas com etanol apresentaram resultado médio de 5,2%, utilizando as duplicatas obtidas nas condições de maior rendimento de bio-óleo para cada solvente. As amostras apresentaram poder calorífico semelhante na faixa de 31,8 MJ/kg e 29,8 MJ/kg, em média, para as amostras obtidas com água e etanol, respectivamente. Os bio-óleos também apresentaram componentes majoritários similares, com presença marcante de álcoois e fenóis. Nesse contexto, processos de *upgrade* podem ser implementados, elevando a qualidade do biocombustível.

**Palavras-chave:** água; biomassa lignocelulósica; bio-óleo; etanol; liquefação térmica.

## ABSTRACT

Thermal liquefaction is a thermochemical depolymerization process capable of converting organic matter into bio-oil under high temperature and high pressure conditions, suitable for processing wet biomass without the need for a prior drying step. This study addresses the production of bio-oil using cellulignin obtained from sugarcane straw as biomass. The solvents applied were water, which is the most commonly used solvent in thermal liquefaction processes, and ethanol, since Brazil is the world's largest producer of this organic solvent, generating billions of liters per year. To evaluate the yield of bio-oils, three parameters were defined: temperature, residence time, and the presence of a catalyst in the system – potassium carbonate. The highest bio-oil yield obtained using water as a solvent occurred under conditions of 350 °C, 0 minutes of residence time, with an average yield of 25.4%, while using ethanol as a solvent, the highest bio-oil yield occurred at a temperature of 300 °C and 30 minutes of residence time, with an average yield of 38.9%, without the use of a catalyst for both solvents. The results provided information on the influence of the defined parameters on the bio-oil yield of the tests carried out, defining regions of higher and lower bio-oil production. Analyses to determine water content, higher heating value, and major components were also performed using the highest yield bio-oil samples. The bio-oil samples obtained using water as a solvent showed an average water content of 9.0%, while the samples produced with ethanol showed an average result of 5.2%, using the duplicates obtained under the conditions of highest bio-oil yield for each solvent. The samples showed similar heating values, averaging 31.8 MJ/kg and 29.8 MJ/kg, for the samples obtained with water and ethanol, respectively. The bio-oils also showed similar major components, with a significant presence of alcohols and phenols. In this context, *upgrade* processes can be implemented, improving the quality of the biofuel.

**Keywords:** bio-oil; ethanol; lignocellulosic biomass; thermal liquefaction; water.

## LISTA DE FIGURAS

|          |                                                                                                                        |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 | Reator utilizado para os experimentos de liquefação térmica .....                                                      | 29 |
| Figura 2 | Fase sólida obtida ao final da reação – <i>biochar</i> .....                                                           | 30 |
| Figura 3 | Bio-óleo obtido na liquefação térmica .....                                                                            | 31 |
| Figura 4 | Gráfico de comparação de rendimento e conversão, para bateladas realizadas com água .....                              | 35 |
| Figura 5 | Gráfico de comparação de rendimento e conversão em bio-óleo, para as bateladas feitas com etanol .....                 | 37 |
| Figura 6 | Quantidades percentuais das classes químicas identificadas nos bio-óleos obtidos utilizando água como solvente .....   | 41 |
| Figura 7 | Quantidades percentuais das classes químicas identificadas nos bio-óleos obtidos utilizando etanol como solvente ..... | 42 |

## LISTA DE TABELAS

|          |                                                                                                                 |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 | Propriedades da água em diferentes condições .....                                                              | 25 |
| Tabela 2 | Composição química da palha de cana-de-açúcar e da celulignina da palha de cana-de-açúcar .....                 | 28 |
| Tabela 3 | Parâmetros definidos para os ensaios realizados com água como solvente                                          | 32 |
| Tabela 4 | Parâmetros definidos para os ensaios realizados com etanol como solvente .....                                  | 32 |
| Tabela 5 | Resultados de poder calorífico superior, obtidos para os bio-óleos de maior rendimento, e para a biomassa ..... | 39 |
| Tabela 6 | Poder calorífico superior de combustíveis .....                                                                 | 39 |
| Tabela 7 | Resultados do teor de água, obtidos para os bio-óleos de maior rendimento .....                                 | 40 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BEN – Balanço Energético Nacional

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada com espectro de massa

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

HTG – Gaseificação hidrotérmica

IEA – Instituto de Economia Agrícola

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

ONU – Organização das Nações Unidas

PCS – Poder Calorífico Superior

RFA – Renewable Fuels Association

## SUMÁRIO

|           |                                                              |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                      | <b>13</b> |
| <b>2.</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>                           | <b>15</b> |
| 2.1       | 2BIOCOMBUSTÍVEIS E PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE PRODUÇÃO ..... | 15        |
| 2.1.1     | <i>Pirólise .....</i>                                        | 16        |
| 2.1.2     | <i>Gaseificação hidrotérmica (HTG) .....</i>                 | 16        |
| 2.1.3     | <i>Carbonização hidrotérmica .....</i>                       | 17        |
| 2.1.4     | <i>Liquefação térmica .....</i>                              | 17        |
| 2.2       | LIQUEFAÇÃO TÉRMICA .....                                     | 19        |
| 2.2.1     | <i>Processo em batelada .....</i>                            | 19        |
| 2.2.2     | <i>Processo contínuo .....</i>                               | 19        |
| 2.2.3     | <i>Produtos .....</i>                                        | 20        |
| 2.2.3.1   | Bio-óleo .....                                               | 20        |
| 2.2.3.2   | Fase aquosa .....                                            | 21        |
| 2.2.3.3   | Fase sólida (biochar) .....                                  | 21        |
| 2.2.3.4   | Fase gasosa .....                                            | 21        |
| 2.3       | BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS .....                             | 22        |
| 2.3.1     | <i>Celulose .....</i>                                        | 22        |
| 2.3.2     | <i>Hemicelulose .....</i>                                    | 23        |
| 2.3.3     | <i>Lignina .....</i>                                         | 23        |
| 2.3.4     | <i>Celulignina .....</i>                                     | 23        |
| 2.4       | SOLVENTES .....                                              | 24        |
| 2.4.1     | <i>Água .....</i>                                            | 24        |
| 2.4.2     | <i>Etanol .....</i>                                          | 25        |
| 2.5       | CATALISADORES .....                                          | 26        |
| <b>3.</b> | <b>METODOLOGIA .....</b>                                     | <b>28</b> |
| 3.1       | CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....                             | 28        |
| 3.2       | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                              | 28        |
| 3.3       | PARÂMETROS EXPERIMENTAIS E NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS .....   | 31        |
| 3.4       | DETERMINAÇÃO DOS PODERES CALORÍFICOS SUPERIORES (PCS) .      | 33        |

|           |                                                                           |           |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.5       | DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA .....                                        | 33        |
| 3.6       | CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA COM ESPECTRÔMETRO<br>DE MASSA (CG-EM) ..... | 34        |
| <b>4.</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                       | <b>35</b> |
| 4.1       | RENDIMENTOS E CONVERSÕES PARA OS BIO-ÓLEOS .....                          | 35        |
| 4.2       | PODER CALORÍFICO SUPERIOR .....                                           | 38        |
| 4.3       | TEOR DE ÁGUA DOS BIO-ÓLEOS .....                                          | 39        |
| 4.4       | COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS .....                                    | 41        |
| <b>5.</b> | <b>CONCLUSÃO .....</b>                                                    | <b>44</b> |
|           | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                  | <b>46</b> |
|           | <b>APÊNDICE A .....</b>                                                   | <b>52</b> |
|           | <b>APÊNDICE B .....</b>                                                   | <b>54</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, ou ODS, são uma agenda global, formada por dezessete objetivos, que prevê ações em áreas de quatro dimensões principais (social, ambiental, econômica e institucional), de maneira a reduzir desigualdades e promover padrões mais sustentáveis de produção e consumo, promovendo um crescimento econômico inclusivo e ecologicamente equilibrado. Dentre as ações estabelecidas na ODS, destacam-se aquelas que visam a promoção do uso de energias limpas (ODS 7), a inovação e infraestrutura sustentáveis (ODS 9) e ações contra a mudança climática global (ODS 13). Nesse viés, os biocombustíveis apresentam uma solução promissora, auxiliando na redução da dependência de combustíveis fósseis, diminuindo emissões de gases poluentes, e estimulando o desenvolvimento tanto rural quanto de inovações tecnológicas. A produção e uso de biocombustíveis alinham-se com os princípios apresentados pela ODS, por promover a transição energética, e o desenvolvimento sustentável (ONU, 2015).

Mundialmente, a matriz energética ainda é predominantemente composta por combustíveis fósseis, como os derivados de petróleo, carvão e gás natural, que representam aproximadamente 80% do total de energia consumida em 2021 (IEA, 2023). De maneira contrastante, a matriz energética brasileira é considerada uma das mais limpas, sendo composta por quase 45% de fontes renováveis, com destaque para energia hidráulica e biocombustíveis, principalmente derivados de cana-de-açúcar (BEN, 2023).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, tendo gerado uma safra de mais de 713 milhões de toneladas em 2023, o que indicou um aumento de quase 17%, quando comparado com a safra de 2022/23 (CONAB, 2024). Em média, para cada tonelada de cana-de-açúcar processada, são gerados cerca de 140 kg de palha e bagaço, sendo que a palha de cana-de-açúcar representa um terço de sua energia potencial, capaz de produzir biocombustíveis de alta potencial energético, mas é subaproveitada para esse propósito (Vilar, 2022). Devido a seus potenciais energéticos significativos, a palha e o bagaço podem ser convertidos em combustíveis renováveis, que contribuem para uma matriz energética mais sustentável e eficiente, maximizando o aproveitamento da cana-de-açúcar e reduzindo o impacto ambiental, por evitar a incineração para descarte desses materiais, e consequente emissão de gases estufa.

Existem diversos métodos para a conversão de biomassa em biocombustíveis, sendo

os mais comuns a pirólise, a gaseificação e a digestão anaeróbica. A pirólise envolve a decomposição térmica da biomassa, ocorrendo em temperaturas entre 300 °C e 600 °C, e resulta em produtos como bio-óleos, carvão vegetal e gases. A gaseificação é um processo de conversão de biomassa, resultando em um gás composto majoritariamente de hidrogênio e monóxido de carbono. O gás gerado na gaseificação pode ser utilizado na geração de eletricidade ou pode passar por processos de conversão, para que gere combustíveis líquidos e produtos químicos, como o método de Fischer-Tropsch (Jha *et al*, 2022). Já a digestão anaeróbica é o processo biológico de decomposição da biomassa por micro-organismos, resultando em biogás e digestato. Outro método promissor é a liquefação térmica, que se destaca por sua capacidade de converter biomassas úmidas - como é o caso da palha de cana-de-açúcar - em bio-óleo, sem a necessidade de um pré-tratamento para secagem. Esse processo é realizado aplicando-se condições de alta temperatura, podendo alcançar 250 a 374 °C, e alta pressão, na faixa de 40 a 220 bar. A liquefação térmica consiste na decomposição e repolimerização dos componentes da biomassa, gerando o bio-óleo, uma fase gasosa, uma fase sólida e podendo resultar em uma segunda fase líquida, dependendo do solvente aplicado (Lee *et al*, 2019).

Diante do cenário anteriormente apresentado, este trabalho tem como objetivo a produção de bio-óleos, utilizando o método de liquefação térmica, tendo a biomassa de celulignina de palha de cana-de-açúcar e utilizando água e etanol como solventes. Os objetivos específicos incluem:

- Definir as condições que geram maior rendimento de bio-óleo, para cada solvente aplicado;
- Caracterizar os bio-óleos obtidos nas condições de maior rendimento, em relação ao teor de água e poder calorífico;
- Identificar os componentes majoritários do bio-óleo, nas condições de maior rendimento, utilizando a técnica de cromatografia gasosa, ligada à espectrometria de massa (CG-EM).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, é feita a descrição de processos termoquímicos utilizados para a conversão de biomassa em bio-óleo, frequentemente comparados à liquefação térmica. Também são discutidos o modo de processamento, biomassa, solvente e catalisador, parâmetros que impactam significativamente o processo termoquímico, além dos produtos obtidos ao fim do processo de liquefação térmica.

### 2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS E PROCESSOS TERMOQUÍMICOS DE PRODUÇÃO

Biocombustíveis são fontes de energia, alternativas aos derivados de petróleo, com propriedades similares às da gasolina e do diesel, além de serem renováveis, e ecologicamente sustentáveis. Os biocombustíveis podem ser obtidos a partir de matérias-primas como seções, resíduos, lipídeos e gorduras, utilizando métodos químicos, termoquímicos, bioquímicos ou físico-químicos. Dependendo na origem de sua biomassa, os biocombustíveis podem ser separados em categorias, sendo biocombustíveis de primeira geração aqueles que derivam de culturas comestíveis, como milho e cana-de-açúcar. Os de segunda geração são gerados a partir de culturas não comestíveis, como os resíduos agroindustriais de cana-de-açúcar (bagaço e palha). Os de terceira geração são derivados de algas, e os de quarta geração têm outras fontes, com biomassas alteradas, com foco em retirar gases poluentes da atmosfera, como, por exemplo, o uso de microalgas geneticamente modificadas (AGROADVANCE, 2024). Biocombustíveis de segunda e terceira geração chamam a atenção devido a sua biomassa não competir com o mercado alimentício, como é o caso da primeira geração, permitindo um maior acesso à matéria-prima, e criando um reaproveitamento de resíduos agroindustriais (Lin *et al.*, 2021).

Dentre os métodos de conversão de resíduos industriais, se destacam os métodos bioquímicos e termoquímicos. No entanto, é notável que processos bioquímicos podem necessitar de dias para serem concluídos, enquanto processos termoquímicos tem tempos de processamento variando de segundos a horas. Conversões termoquímicas são definidas pelo processo de quebra dos compostos, e sua repolimerização, gerando bio-óleo com alto teor de oxigênio, *biochar* (fase sólido), e uma fase gasosa, em condições de alta temperatura. Os quatro processos associados à conversão termoquímica são a pirólise, gaseificação hidrotérmica, carbonização hidrotérmica, e liquefação hidrotérmica (Rahimi *et al.*, 2022).

### 2.1.1 Pirólise

A pirólise é um método termoquímico simples, e que ocorre em temperatura altas, e na ausência de oxigênio. Nas últimas décadas, esse método vem sendo reconhecido por sua capacidade de converter biomassa em biocombustíveis e demais produtos químicos de maior valor (Arágon-Briceño *et al.*, 2021).

A pirólise é um método capaz de degradar longas cadeias de hidrocarbonetos, podendo ser dividida em duas categorias, dependendo da presença ou ausência de catalisador no sistema: pirólise catalítica ou térmica. A pirólise térmica consiste em um processo endotérmico que não emprega nenhum tipo de catalisador, enquanto a pirólise catalítica necessita de catalisadores. A pirólise catalítica apresenta um potencial de conversão de matéria prima em bio-óleo maior que a pirólise térmica, utilizando menores temperaturas, e resultando em bio-óleo com maior presença de hidrocarbonetos com cadeias menores, similares aos hidrocarbonetos presentes na gasolina (Miandad *et al.*, 2016).

Além da presença de catalisadores, outro fator significativo para a pirólise é a temperatura em que o processo é realizado. A temperatura do processo afeta as reações de quebra dos compostos, interferindo com a produção de gás e óleo. Temperaturas mais baixas tendem a gerar hidrocarbonetos de cadeias mais longas, enquanto temperaturas maiores auxiliam na quebra das ligações entre carbonos, resultando em cadeias menores e, consequentemente, bio-óleos de maior qualidade (Miandad *et al.*, 2016).

As composições e rendimentos dos produtos gerados pela pirólise dependem de diversos fatores além da temperatura e presença de catalisador, como tempo de residência, pressão, composição da biomassa e taxa de aquecimento. Dessa maneira, as condições em que a pirólise é realizada devem ser ajustadas, a fim de determinar o processo pirolítico adequado, visando a qualidade e rendimento do produto (Sekar *et al.*, 2021).

### 2.1.2 Gaseificação hidrotérmica (HTG)

A gaseificação hidrotérmica consiste em uma tecnologia de conversão de biomassa em gás de síntese (Hossain *et al.*, 2023). Comparado com os demais métodos de tratamento termoquímico, a gaseificação térmica é um processo inovativo, econômico e sustentável para a reciclagem de resíduos sólidos, devido a reações rápidas e sem a necessidade de um pré-tratamento para secagem. A gaseificação hidrotérmica é executada na presença de água em condições supercríticas, sendo a água o meio onde ocorre a reação, e fornecedor de

hidrogênio, necessário para as reações (Nie *et al.*, 2023).

O gás de síntese é formado por uma mistura gasosa composta majoritariamente de monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). O gás de síntese proveniente da gaseificação de biomassa pode ser utilizado como combustível alternativo aos derivados de petróleo, especialmente de geradores de pequeno porte. O uso de gás de síntese como combustível duplo, em usinas alimentadas por diesel, pode resultar numa redução de até 60% no uso de biodiesel (Suparmin *et al.*, 2024). Também pode ser aplicado em células de combustível, ou convertido em etanol utilizando microrganismos mesófilos ou termófilos, via fermentação (Nanda; Zokinski; Dalai, 2016).

### 2.1.3 Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica é um processo termoquímico de conversão realizado em temperaturas moderadas, e utilizando materiais lignocelulósicos, ou ricos em lipídeos e carboidratos, como biomassa, a fim de obter um produto rico em carbono (*biochar*) (Nogueira *et al.*, 2023). A carbonização hidrotérmica possibilita a liberação de água que esteja “presa” na biomassa, destruindo células orgânicas e realizando uma secagem do material. As principais vantagens associadas com o uso da carbonização hidrotérmica envolvem o baixo consumo de energia, por não necessitar de um pré-tratamento para a secagem da biomassa e ser realizadas em temperaturas mais baixas, quando comparado com os demais processos de conversão termoquímica, entre 180 e 350 °C, além de possibilitar o aumento da densidade energética do combustível (Wei *et al.*, 2024).

O uso da carbonização hidrotérmica, como um método de tratamento, proporciona uma melhoria na desidratabilidade e no desempenho da combustão, ao utilizar o *biochar* como combustível sólido. Além disso, o método é capaz de aumentar a proporção de aromáticos no *biochar* obtido no processo de pirólise, resultando em um produto maior qualidade (Wei *et al.*, 2024). As principais aplicações do *biochar* envolvem a melhoria do solo, sequestro de carbono, produção de energia renovável e auxiliar na remediação e controle da poluição de águas residuais (Wang *et al.*, 2018).

### 2.1.4 Liquefação térmica

A liquefação térmica é um processo de conversão de biomassa, gerando frações sólida, líquida e gasosa. Essa técnica é conduzida em condições de alta pressão e alta temperatura,

utilizando água como um solvente, possibilitando que processos de hidrólise, fragmentação e repolimerização da biomassa ocorram, de maneira que a formação de produtos líquidos seja priorizada (Nogueira *et al.*, 2023). No processo de liquefação térmica, a biomassa é dispersa no solvente, em um reator que opera em temperaturas na faixa de 250 a 374 °C, e pressões variando de 40 a 220 bar. A diminuição da polaridade da água em condições de alta temperatura e alta pressão melhora sua capacidade de dissolver compostos orgânicos complexos, auxiliando na hidrólise das macromoléculas presentes na biomassa e permitindo a produção do bio-óleo, juntamente com as demais frações. Entre os produtos obtidos, o bio-óleo e o *biochar* apresentam maior potencial energético do que a biomassa original, fazendo a liquefação térmica ser um processo de densificação energética (Dandamudi *et al.*, 2020).

A água em condições sub-/supercrítica é o principal solvente aplicado em processos de liquefação térmica. Quando utilizada em condições de altas pressões e temperaturas, a água alcança estados subcríticos ou supercríticos, permitindo que atue como solvente, reagente e catalisador, auxiliando na formação de bio-óleo denso em energia, da fase aquosa, rica em matéria orgânica, do *biochar* sólido e da fração gasosa (Jayakishan *et al.*, 2024). Mesmo a água sendo o solvente mais aplicado, a liquefação térmica pode ocorrer na presença de outros solventes orgânicos, principalmente metanol, etanol, propanol e fenol, além da possibilidade de utilizar uma mistura de água e algum solvente orgânico (Ponnusamy *et al.*, 2020).

Em comparação com os demais processos de tratamento termoquímicos, a liquefação térmica é capaz de converter biomassas lignocelulósicas, com altos teores de água, de maneira efetiva, sem a necessidade de um pré-tratamento de secagem. Utilizando esse método, a produção de bio-óleo depende significativamente da composição e dos componentes orgânicos presentes na biomassa utilizada (Dandamudi *et al.*, 2020).

Além da flexibilidade em relação à matéria-prima, a liquefação térmica apresenta a vantagem de não necessitar de um pré-tratamento de secagem da biomassa, reduzindo o consumo de energia e o custo geral do processo (Dandamudi *et al.*, 2020). O bio-óleo resultante desse processo apresenta alta densidade energética, demonstrando grande potencial como combustível alternativo aos derivados de petróleo, ou como aditivo do diesel e gasolina. (Yadav; Reddy, 2020).

## 2.2 LIQUEFAÇÃO TÉRMICA

O processamento da biomassa, por liquefação térmica, pode ser realizado de dois modos, em batelada e processo contínuo.

### 2.2.1 Processo em batelada

A liquefação térmica realizada em batelada apresenta um modo de operação relativamente simples, consistindo em carregar o reator com uma mistura de biomassa e solvente, adicionando, ou não, o catalisador. O reator é então selado e purgado, criando uma atmosfera inerte, e mantendo o reator na pressão inicial desejada. Após atingir a temperatura desejada, e depois do tempo de reação escolhido, o sistema é resfriado e os produtos passam por processos de separação, para então serem analisados (Dandamudi *et al.*, 2020).

O processamento da liquefação térmica em batelada geralmente utiliza reatores autoclave ou tubulares, com volume de 1 ml até 2000 ml. Devido às variações de tamanho, proporção de comprimento e diâmetro do reator, taxa de aquecimento e temperatura alvo da reação, o tempo de aquecimento pode variar entre menos de um minuto até várias horas até que a temperatura alvo seja atingida. Como consequência do processo de aquecimento lento, podem ocorrer reações secundárias indesejadas, além da redução do rendimento e da qualidade do óleo (Wang *et al.*, 2020). O processamento em batelada também é associado com características como comportamento transiente, dinâmicas não-lineares, e uma maior quantidade de condições de operação que podem ser aplicadas, sendo necessário que as condições do processo sejam controladas e otimizadas, a fim de se obter um maior rendimento de bio-óleo (De, 2024).

Apesar das desvantagens, o processamento em batelada apresenta pontos positivos, como a alta tolerância a produção de frações sólidos, de 20% a 30%, sem gerar prejuízos para o processo. Essa vantagem impede que ocorram entupimentos nos tubos do sistema, ou dificuldades na pressurização e bombeamento da matéria-prima (Castello; Pedersen; Rosendahl, 2018).

### 2.2.2 Processo contínuo

O processamento contínuo é o método de liquefação térmica menos comum na literatura, devido a maior complexidade operacional e maior custo operacional, quando

comparado com o processamento em batelada. No entanto, o método contínuo apresenta maior eficiência energética e maior economia do processo, quando operado em maior escala (Wang *et al.*, 2020).

Em reatores contínuos, a mistura de biomassa é constantemente bombeada no reator pressurizado, onde os reagentes são aquecidos e os produtos são separados e coletados. As principais vantagens associadas com o processamento contínuo incluem a manutenção do reator ser simplificada, devido à falta de partes móveis e a mecânica simples do reator, e uma taxa de conversão maior, por volume do reator. O processamento contínuo pode ser utilizado para produções maiores, devido ao uso eficiente do volume útil do reator, além de permitir um controle melhor da pressão interna e garantir que a qualidade do bio-óleo não varie bruscamente (El Bast *et al.*, 2023).

No entanto, esse processo é considerado difícil de controlar, devido as variações de composição e temperatura. Em reatores contínuos, as reações não ocorrem em uma faixa delimitada de temperatura, variando de acordo com a composição da biomassa utilizada e dependendo dos produtos desejados (El Bast *et al.*, 2023).

### 2.2.3 Produtos

Após o processamento por liquefação térmica, quatro produtos principais são obtidos, incluindo o bio-óleo, a fase sólida (*biochar*), a fase aquosa e resíduo gasoso. Além da composição da biomassa, demais parâmetros de reação podem afetar a performance da liquefação térmica, como temperatura, tempo de residência e pressão inicial, alterando a composição e rendimento das fases resultantes. Entre os produtos obtidos, o bio-óleo é um dos mais desejáveis, devido a sua alta densidade energética e alto valor agregado, de maneira que muitas pesquisas visam otimizar o processo, a fim de aumentar o rendimento de bio-óleo, mas mantendo uma boa qualidade do produto (Liu *et al.*, 2023).

#### 2.2.3.1 Bio-óleo

O bio-óleo consiste de um fluido viscoso e renovável, com composição complexa e alta densidade energética, com alto potencial de uso como fonte energética alternativa aos derivados de petróleo (Liu *et al.*, 2023). Os principais compostos químicos presentes no bio-óleo são caracterizados como aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos simples e cíclicos (Beims *et al.*, 2020).

Usualmente, o bio-óleo obtido pela liquefação térmica apresentam calor de combustão na faixa de 20 a 40 MJ/kg, além de ter rendimentos em torno de 20 a 50%. No entanto, esses bio-óleos apresentam desvantagens como alta viscosidade, alto teor de cinzas, alto teor de oxigênio, alta corrosividade e alta acidez (Xiu; Shahbazi, 2012). Como forma de superar as limitações apresentadas pelo bio-óleo, são necessárias etapas de melhoria e refinamento, a fim de se obter biocombustíveis avançados. Processos como esterificação, fracionamento, hidrotratamento e hidrodessoxigenação são aplicados, com a finalidade de melhorar a qualidade do bio-óleo (Liu *et al.* 2023).

#### 2.2.3.2 Fase aquosa

A fase aquosa é um produto inevitável do processamento por liquefação térmica. A fase aquosa consiste de uma mistura de compostos inorgânicos, como compostos contendo nitrogênio e fósforo, sais metálicos, e matéria orgânica, como ácidos, fenóis e cetonas. A composição da fase aquosa depende significativamente da biomassa utilizada na conversão. Aplicações da fase aquosa produzida incluem a produção de biogás, a recirculação no processo de liquefação térmica, agindo como solvente, e a geração de hidrogênio, por gaseificação (Liu *et al.*, 2023).

#### 2.2.3.3 Fase sólida (*biochar*)

A fração sólida obtida é composta pelo *biochar*, além de compostos oxigenados em quantidades menores. As principais aplicações da fase sólida são na produção de combustíveis sólidos, na remediação do solo, na geração de carvão ativado, agindo como adsorvente, ou para o sequestro de carbono (Liu *et al.*, 2023).

#### 2.2.3.4 Fase gasosa

A fase gasosa é um importante produto secundário, obtido durante o processamento por liquefação térmica. O componente majoritário da fase gasosa é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), formado durante o processo de descarboxilação, durante a liquefação térmica. Além do dióxido de carbono, também são obtidos metano (CH<sub>4</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Suas principais aplicações são atuando como fonte de carbono para estufas, ou na indústria de gases (Liu *et al.*, 2023).

## 2.3 BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

A produção de energia a partir de biomassa tem suas limitações, mas é considerada uma das principais alternativas para combustíveis fósseis, devido às enormes quantidades geradas anualmente. Existem diversas técnicas que podem ser aplicadas a fim de realizar a conversão da biomassa em biocombustível, mas conversões termoquímicas, especialmente a liquefação térmica, tem chamado a atenção devido a sua capacidade de obter bio-óleos de alta qualidade, e de aplicar biomassa com teor de umidade elevado, sem a necessidade de uma etapa de secagem, reduzindo custos no processamento (Arágon-Briceño *et al.*, 2021).

Biomassas de diversas origens podem ser aplicadas na produção de bio-óleo. Sendo o Brasil o maior produtor de cana-de-açúcar no mundo, os resíduos agroindustriais obtidos, bagaço e palha de cana-de-açúcar, são uma fonte abundante de recursos renováveis, capazes de serem convertidos em biocombustíveis (Alokika *et al.*, 2021).

Biomassas lignocelulósicas são estruturas complexas, majoritariamente compostas por celulose, hemicelulose e lignina. A composição da palha de cana-de-açúcar pode variar de acordo com a origem do material, mas no geral apresenta entre 31% e 45% de celulose, 20% a 30% de hemicelulose, e 12% a 31% de lignina. Devido à alta concentração de celulose e hemicelulose, a palha de cana-de-açúcar é um potencial substrato para a produção de biocombustíveis (Aguiar, *et al.*, 2021).

### 2.3.1 Celulose

A celulose é um polissacarídeo linear, formado por monômeros de glicose, unidos por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, e sintetizado durante o processo de fotossíntese, estando presente na fibra das paredes celulares (Dai, *et al.*, 2020). Por anos, a maior aplicabilidade da celulose ocorria nas indústrias de papel, têxteis e derivadas. No entanto, devido às suas características de biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade, alta flexibilidade e resistência mecânica, o uso da celulose tem se diversificado, podendo ser aplicada em indústrias farmacêuticas, alimentícias, biomédicas e voltadas à energia (Ventura-Cruz; Tecante, 2021).

Devido ao seu alto grau de cristalinidade, a celulose é insolúvel em água e resistente ao efeito de enzimas. Já em condições subcríticas, a celulose é rapidamente solubilizada e decomposta, resultando em estruturas mais simples, sendo os açúcares C3 – C6, aldeídos e furanos os produtos principais (Toor; Rosendahl; Rudolf, 2011).

### 2.3.2 Hemicelulose

Diferente da celulose, a hemicelulose é um polissacarídeo heterogêneo, que apresenta em sua composição compostos como glicose, xilose, arabinopirranose, arabinofuranose, galactose, e ácido glucorônico. Seus componentes derivam de açúcares, que sofrem reações enzimáticas catalíticas, de forma que a composição estrutural da hemicelulose depende do tipo de biomassa de que se origina (Dai, *et al.*, 2020).

Devido à presença dos demais grupos radicais, e por ter uma estrutura menos uniforme, a hemicelulose apresenta um grau de cristalinidade significativamente menor que a celulose, tornando-o mais instável, e permitindo que se degrade mais facilmente quando submetido a tratamentos térmicos. Dessa forma, a hemicelulose pode ser facilmente solubilizada e hidrolisada em temperaturas próximas a 180 °C (Toor; Rosendahl; Rudolf, 2011).

### 2.3.3 Lignina

O último dos componentes principais da biomassa lignocelulósica é a lignina, que consiste em um polímero tridimensional, composto por unidades de álcool p-coumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Dai, *et al.*, 2020). A lignina é um composto natural, de alta massa molar, que participa da matriz lignocelulósica, com a função de ligar microfibrilas e fibras dos polissacarídeos (Ventura-Cruz; Tecante, 2021).

A lignina é um composto relativamente resistente a degradação química ou enzimática. Sua hidrólise é catalisada em condições de pH alcalino. Além disso, durante a degradação térmica, é notável a formação de fenóis e metoxifenóis, devido a hidrólise de ligações éter. A liquefação térmica de lignina produz quantidade significativa de resíduo sólido, sendo necessário que a quantidade de substrato utilizado no processo seja cuidadosamente balanceada (Toor; Rosendahl; Rudolf, 2011).

### 2.3.4 Celulignina

Quando a biomassa é submetida a processamentos termoquímicos, a hemicelulose é o primeiro componente a ser convertido, e promove a formação de coque devido a polimerização e condensação dos produtos intermediários obtidos, o que causa a inibição dos tratamentos da lignina e celulose, afetando diretamente o rendimento do processo. A pirólise

de biomassas pré-tratadas, com menores proporções de hemicelulose, gerou um bio-óleo de maior qualidade, com cadeias carbônicas menores e mais propícios a combustão, quando comparado ao bio-óleo gerado a partir da pirólise da biomassa não tratada (Sun *et al.*, 2023). De maneira geral, os métodos de conversão que geram materiais lignocelulósicos, aplicados em usinas de etanol, se dividem entre os métodos realizados em meios ácidos, básicos, métodos hidrotérmicos e por explosão de vapor (Nogueira *et al.*, 2023).

Pré-tratamentos em meios ácidos têm efeitos positivos no processo de remoção da hemicelulose de biomassas, já que a adsorção da hemicelulose é favorecida em meios com pH alcalino. Para a obtenção da celulignina de palha de cana-de-açúcar, o estudo realizado por Canettieri *et al.* (2018) utilizou um reator de 40 litros, onde a palha de cana-de-açúcar foi misturada com ácido sulfúrico 1% (w/v), com proporção de 1:10, sólido/líquido. O sistema foi aquecido a 121 °C, e foi definido tempo de retenção de 20 minutos, permitindo que a hidrólise ocorresse de maneira eficiente. Após o resfriamento, é possível realizar a separação da hemicelulose hidrolisada, e da celulignina sólida obtida.

## 2.4 SOLVENTES

Durante a conversão de biomassa em bio-óleo, os solventes desempenham funções importantes, como participar na decomposição da biomassa e servir como fonte de hidrogênio ativo, no caso da água. Por consequência, o tipo de solvente escolhido para o processo tem influência sobre a conversão e rendimento obtidos, composição, quantidade e propriedades do bio-óleo gerado (Baloch *et al.*, 2018). Assim sendo, a escolha do solvente a ser aplicado deve ser feita de maneira a maximizar o rendimento e a eficiência energética.

### 2.4.1 Água

Na liquefação térmica, o solvente mais comumente aplicado é a água. A água age como um importante reagente durante o processo de conversão, já que muitas das propriedades desse solvente sofrem alterações significativas, quando as condições de operação se aproximam do ponto crítico da água, resultando em reações rápidas, uniformes e efetivas (Jatoi *et al.*, 2022). A presença de água como meio de reação auxilia na quebra das ligações químicas no substrato, permitindo a produção de bio-óleo. Além disso, esse solvente contribui na separação do bio-óleo dos demais produtos, ao final do processo (Galadima; Muraza, 2018). Em adição às propriedades vantajosas da água, ela é o solvente mais

abundante, com menor custo e mais ecológico, representando um benefício econômico e ambiental para o processo da liquefação térmica (Jindal; Jha, 2016).

Em condições supercríticas, ou próximas ao ponto crítico, a água apresenta baixa constante dielétrica, similar aos compostos orgânicos, densidade alta, similar a líquidos, e viscosidade baixa, como gases. A mudança de comportamento da água, ao aproximar-se da condição supercrítica, beneficia a dissolução de matéria orgânica, além de auxiliar na transferência de calor e massa, durante os processos de tratamento termoquímico (Nie *et al.*, 2023). A Tabela 1 apresenta as propriedades da água, em diferentes condições (Chakraborty; Shaik; Gokhale, 2020).

**Tabela 1:** Propriedades da água em diferentes condições

| Propriedade                                  | Água em condição ambiente | Água subcrítica | Água supercrítica |
|----------------------------------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|
| Temperatura [°C]                             | 25                        | 350             | 400               |
| Pressão [MPa]                                | 0,1                       | 17              | 25                |
| Massa específica [ g cm <sup>-3</sup> ]      | 1                         | 0,57            | 0,17              |
| Constante dielétrica [ $\epsilon$ ]          | 80,1                      | 14,1            | 5,9               |
| Produto iônico [pKw]                         | 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)

#### 2.4.2 Etanol

Além da água, o processo de liquefação térmica pode ser realizado aplicando solventes orgânicos, sendo os mais comumente aplicados o metanol, fenol, butanol, acetona, propileno, glicerol e etanol (El Bast *et al.*, 2023). Dentre os solventes mencionados, o etanol se destaca como um solvente supercrítico devido a sua capacidade de dissolver compostos orgânicos, durante o processo de conversão de biomassa em bio-óleo, além de reduzir a quantidade de resíduo gerado durante processos de melhoria do produto final (Kazmi *et al.*, 2023). Além de suas vantagens como solvente orgânico, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol, tendo uma produção de 28 bilhões de litros, no ano de 2022 (RFA, 2024). O uso de etanol como solvente ajuda a reduzir a tensão superficial dos produtos líquidos, reduzindo a

coesão entre moléculas na superfície do líquido e facilitando a formação de uma interface mais estável e homogênea, e serve como fonte de hidrogênio, o que favorece o rendimento de bio-óleo do processo. Além disso, o etanol tem a capacidade de dissolver melhor produtos liquefeitos com maior massa molar, devido à baixa constante dielétrica, quando comparado com a água. No entanto, o etanol é um composto menos polar do que a água, o que limita as reações de hidrólise, e podem ocasionar em um rendimento menor de bio-óleo (Lai *et al.*, 2018).

Em condições supercríticas, o etanol apresenta uma mudança em suas características, permitindo a formação de um ambiente propício para reações homogêneas, e facilitando a dissolução de gases dispersos, como o hidrogênio, melhorando a efetividade das reações (Kazmi *et al.*, 2024). Durante a liquefação utilizando etanol supercrítico, o processo envolve a conversão da biomassa em bio-óleo, e a interação entre o álcool e compostos intermediários, devido a troca de moléculas de hidrogênio e hidroxialquilação (Ocal *et al.*, 2024).

## 2.5 CATALISADORES

Catalisadores são amplamente aplicados no processo de produção de bio-óleo, melhorando a qualidade do bio-óleo e aumentando a quantidade de hidrocarbonetos com cadeias carbônicas similares aos presentes em combustíveis. Catalisadores homogêneos são os amplamente empregados na literatura, para produção de biocombustíveis. Catalisadores homogêneos ou catalisadores solúveis são aqueles que se apresentam na mesma fase que os reagentes se encontram, geralmente sendo solúveis no solvente utilizado. Para o processo de liquefação térmica, os catalisadores homogêneos mais aplicados são ácidos orgânicos e minerais, e sais correspondentes, cátions de metais de transição, e compostos alcalinos (Galadima; Muraza, 2018).

Catalisadores alcalinos participam de maneira significativa no processamento de biomassas lignocelulósicas, por liquefação térmica, participando da formação e da qualidade dos produtos. Dentre os compostos alcalinos, o carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) apresentou o melhor comportamento, devido ao efeito catalítico do potássio, na estabilidade térmica da biomassa, e devido ao efeito do carbonato, auxiliando na degradação da lignina. O uso desse catalisador é associado com o aumento do rendimento de bio-óleo, e menor produção de resíduo sólido, além de impactar na qualidade do bio-óleo, aumentando a quantidade de fenóis e benzenodióis (Carpio *et al.*, 2022).

No entanto, o uso de carbonato de potássio também foi associado com uma queda no

rendimento de bio-óleo. No trabalho de Sharma *et al.* (2021), foi observado um aumento de produção das fases sólida e gasosa, e uma queda no rendimento do bio-óleo. Esse fenômeno foi relacionado com a composição da biomassa lignocelulósica utilizada, sendo analisados palha de trigo, eucalipto e pinus, de forma que a celulose, hemicelulose e lignina interagiram entre si, resultando em um aumento na repolimerização e reações de quebra, devido ao aumento da conversão de matéria orgânica em *biochar* e resíduo gasoso.

### 3. METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia do trabalho realizado, considerando a caracterização da biomassa, o processo experimental utilizado, e as análises realizadas para a caracterização do bio-óleo obtido.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

No primeiro momento, a biomassa foi recebida, pré-tratada por hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Como foi mencionada no tópico 2.3, a palha de cana-de-açúcar é majoritariamente composta por celulose, lignina e hemicelulose, mas pode passar por tratamentos a fim de diminuir a proporção de hemicelulose presente. A celulignina utilizada como matéria-prima nesse estudo foi considerada com a composição química média apresentada na Tabela 2 (Canettieri *et al.*, 2018).

**Tabela 2:** Composição química da palha de cana-de-açúcar e da celulignina da palha de cana-de-açúcar

| Composição química | Palha de cana-de-açúcar | Celulignina |
|--------------------|-------------------------|-------------|
| Extrativos (%)     | 8,91 ± 0,3              | 2,81 ± 0,1  |
| Celulose (%)       | 31,46 ± 0,4             | 48,30 ± 0,1 |
| Hemicelulose (%)   | 27,03 ± 0,1             | 9,31 ± 0,2  |
| Lignina (%)        | 31,14 ± 0,1             | 37,84 ± 0,2 |
| Cinzas (%)         | 1,46 ± 0,1              | 1,74 ± 0,1  |

**Fonte:** Adaptado de Canettieri *et al.* (2018)

#### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para que fosse realizada a produção do bio-óleo, foi necessário o uso de um reator capaz de suportar condições de temperatura e pressão altas. Assim, foi utilizado um reator da Parr Instruments, Modelo 4576, com volume de 250 mL, e equipado com um agitador mecânico e um manômetro (Figura 1). Na realização dos experimentos, foram utilizados 12 gramas de biomassa e 108 mL de solvente, mantendo uma razão sólido/solução de 10% em volume, e utilizando água deionizada e etanol PA como solventes. Após a adição dos reagentes, o reator foi fechado com o auxílio de um torquímetro. O ar presente em seu interior foi purgado três vezes utilizando nitrogênio, gerando uma atmosfera inerte, e manteve-se a

pressão interna de aproximadamente 50 bar - a fim de minimizar a ebulição do solvente durante o processo de produção do bio-óleo. O sistema de aquecimento foi então ligado e ajustado para a temperatura do procedimento, dependendo das condições desejadas e do solvente utilizado (para etanol: 280, 290 ou 300 °C, e para água: 300, 325 ou 350 °C), com a velocidade de agitação configurada em 100 rpm. A diferença das faixas de temperatura utilizadas nos ensaios deriva da diferença de temperatura dos pontos críticos dos solventes utilizados, visto que o etanol atinge o ponto crítico em temperaturas próximas de 240 °C e 60 bar, enquanto a água necessita de aproximadamente 375 °C e 220 bar (Abdurashidova, *et al.*, 2007). O tempo de reação definido foi medido a partir do momento em que o reator atinge a temperatura do processo (0, 15 ou 30 minutos). Depois de passado o tempo de reação, o aquecimento foi desligado e foi utilizada uma corrente de água fria, que passa por uma serpentina dentro do reator, e um banho de gelo, para o resfriamento do reator.

**Figura 1:** Reator utilizado para os experimentos de liquefação térmica



**Fonte:** A autora

Após resfriado, o reator foi despressurizado e aberto, tendo seu conteúdo filtrado à vácuo, para que fosse possível separar a fase sólida das fases líquidas. Para as reações realizadas com água, o filtrado correspondeu à fase aquosa, rica em orgânicos, enquanto a fase “sólida” correspondeu a fase sólida encharcada de bio-óleo, denominada de *biochar*. Já em reações realizadas utilizando etanol como solvente, o filtrado correspondeu a uma fase líquida rica em orgânicos, misturada com o óleo, e o resíduo presente no filtro era a fase sólida, encharcada com o bio-óleo (Figura 2). Ao fim da reação, tanto o reator quanto os elementos internos apresentavam material aderido em sua superfície, o qual foi removido com algodões embebidos em acetona PA.

**Figura 2:** Fase sólida obtida ao final da reação – *biochar*



**Fonte:** A autora

Os filtros e algodões, utilizados na limpeza do reator, foram reunidos e colocados num cartucho de papel de filtro, para que fossem levados ao extrator Soxhlet, utilizando a acetona PA como o solvente para a extração, a fim de separar o bio-óleo presente. O tempo de extração variou dependendo das condições da reação realizada, mas em geral passaram de 6 a 8 horas na extração. Após o período da extração, o líquido retido no balão de fundo chato correspondeu ao bio-óleo, misturado com solvente remanescente (acetona e/ou etanol), enquanto no cartucho estavam presentes o resíduo sólido, algodões e filtros usados.

Para que fosse realizada a separação do bio-óleo, foi utilizado um rota-evaporador, sob vácuo, e temperatura sendo configurada dependendo do solvente utilizado na reação. Para os experimentos realizados com água, a temperatura foi configurada em 65 °C, a fim de separar o bio-óleo da acetona. Já em reações realizadas utilizando etanol como solvente, a temperatura era configurada em 85 °C, para remover o excesso de etanol presente. Durante a separação, foi utilizada uma bomba de vácuo, mantendo a pressão entre 200 e 300 mmHg, de forma que o solvente fosse evaporado em um período de 30 minutos a uma hora, e restasse apenas o balão (previamente pesado) e o bio-óleo. Ao medir a massa do balão com o óleo, e subtrair o peso do balão vazio, foi obtida a quantidade de bio-óleo produzida. Após determinada a quantidade de óleo obtida na batelada, o produto foi armazenado em frascos hermeticamente fechados, como o modelo apresentado na Figura 3.

**Figura 3:** Bio-óleo obtido na liquefação térmica



**Fonte:** A autora

O cálculo do rendimento (Equação 1) foi realizado comparando-se a massa de bio-óleo obtido, com a massa de biomassa utilizada inicialmente, enquanto a conversão (Equação 2) foi calculada considerando quanto da biomassa foi convertida no reator, e comparando com a quantidade que foi admitida no reator.

$$Rendimento = \frac{100 * m_{bio - \acute{o}leo}}{m_{biomassa}} \quad \text{Equação 1}$$

$$Convers\tilde{a}o = \frac{m_{biomassa} - m_{fra\tilde{c}o\tilde{e}o\ s\acute{o}lida}}{m_{biomassa}} * 100\% \quad \text{Equação 2}$$

O procedimento descrito foi repetido diversas vezes com diferentes condições operacionais. Os parâmetros avaliados foram solvente utilizado, temperatura, tempo de reação e presença de catalisador.

### 3.3 PARÂMETROS EXPERIMENTAIS E NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

Para cada planejamento, foram realizados ensaios em que um dos fatores era alterado, e o restante era mantido constante, além de um ponto central, onde as condições foram definidas como as médias dos valores utilizados nos demais ensaios. Para produções utilizando água como solvente, as variáveis consideradas foram temperatura, tempo de reação e concentração de catalisador (carbonato de potássio). Já para reações com etanol como solvente, foram consideradas as variáveis de temperatura e tempo de reação, não utilizando o catalisador como uma variável a ser considerada, já que o carbonato de potássio é insolúvel

em etanol. Todos os ensaios foram replicados, e os rendimentos obtidos foram comparados, realizando-se o cálculo do coeficiente de variação, e, caso o coeficiente de variação fosse superior a 10%, era realizado um ensaio de triplicata.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros dos ensaios realizados, tanto com água, quanto com etanol, juntamente com sua devida nomenclatura.

**Tabela 3:** Parâmetros definidos para os ensaios realizados com água como solvente

| Temperatura [°C] | Tempo [min] | Catalisador [mol/L] | Nomenclatura |
|------------------|-------------|---------------------|--------------|
| 300              | 0           | 0                   | 300-0        |
| 350              | 0           | 0                   | 350-0        |
| 300              | 30          | 0                   | 300-30       |
| 350              | 30          | 0                   | 350-30       |
| 300              | 0           | 0,5                 | 300-0C       |
| 350              | 0           | 0,5                 | 350-0C       |
| 300              | 30          | 0,5                 | 300-30C      |
| 350              | 30          | 0,5                 | 350-30C      |
| 325              | 15          | 0,25                | 325-15C      |

**Tabela 4:** Parâmetros definidos para os ensaios realizados com etanol como solvente

| Temperatura [°C] | Tempo [min] | Nomenclatura |
|------------------|-------------|--------------|
| 280              | 0           | 280-0        |
| 300              | 0           | 300-0        |
| 280              | 30          | 280-30       |
| 300              | 30          | 300-30       |
| 290              | 15          | 290-15       |

Após a obtenção dos bio-óleos, os ensaios de maior rendimento foram caracterizados em relação ao seu poder calorífico superior (PCS), umidade e determinação dos componentes majoritários.

### 3.4 DETERMINAÇÃO DOS PODERES CALORÍFICOS SUPERIORES (PCS)

Com a finalidade de determinar o PCS dos bio-óleos obtidos, foram realizadas análises utilizando o calorímetro isoperibol Parr, modelo 6200. O calorímetro se baseia na variação de temperatura de uma quantidade conhecida de água, causada pela combustão total da amostra aplicada. A partir de um balanço de energia, foi determinado o calor liberado pela combustão.

Com o equipamento devidamente calibrado, foram adicionados 2 litros, com incerteza de até 0,5 ml, de água destilada ou desmineralizada no balde do calorímetro. A amostra de bio-óleo foi então colocada no cadinho, com cuidado para que a massa a ser analisada esteja entre 0,6 g e 1,2 g. Após a preparação da amostra, um fio de algodão foi amarrado no ignitor da bomba calorimétrica, e foi garantido que o fio estivesse em contato com a amostra de bio-óleo. A bomba calorimétrica foi então vedada e pressurizada com gás oxigênio. O balde de água foi então posicionado dentro do calorímetro, e, em seguida, a bomba calorimétrica foi ajustada dentro do balde. Após isso, foram conectados os eletrodos à bomba calorimétrica, e o calorímetro foi fechado para que a análise fosse realizada. Ao final da análise, foi emitido o relatório do ensaio, onde foi possível obter o poder calorífico superior do bio-óleo analisado.

### 3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

O teor de água presente nas amostras de bio-óleo foi determinado através da utilização da técnica de titulação de Karl Fischer. O equipamento utilizado foi um titulador volumétrico Metrohm, 915 KF Ti-Touch, dotado de uma bureta dosadora de 10 ml, permitindo o uso de iodo no processo de análise. Os tituladores volumétricos possuem um eletrodo, com dois fios de platina, inseridos no meio reacional. Enquanto existia um excesso de água na solução, o potencial entre os fios era alto, mas quando foi detectado excesso de iodo livre, o potencial sofreu uma queda brusca, que foi detectada pelo equipamento e se encerrou a titulação, sendo assim determinado o teor de água presente na amostra.

Para a realização do procedimento, a massa de bio-óleo foi medida, sendo necessário que estivesse na faixa de 0,02 g a 0,18 g. Após a pesagem, a amostra foi inserida no vaso reacional, a fim de dissolver o bio-óleo, por cerca de 30 segundos. Passado esse período, o vaso foi fechado e a titulação foi iniciada automaticamente. Feita a titulação, o equipamento utilizou a massa da amostra pesada, e a quantidade de iodo utilizado para consumir a água presente no sistema, para definir a porcentagem em massa de água presente na amostra de bio-óleo.

### 3.6 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSA (CG-EM)

A fim de determinar quais foram os componentes majoritários presentes nas amostras de bio-óleo obtidas, foram feitas análises via CG-EM, com o equipamento Shimadzu – OP2010 SE, utilizando uma coluna DB-5MS de 60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m. Inicialmente, foi produzida uma solução de bio-óleo em tetrahidrofurano (THF), a 0,5 mg/l, uma amostra dessa solução foi derivatizada com N,O-bis(trimetil)trifluoroacetamida (BSTFA), aquecida a 50 °C em uma estufa, e então injetada no equipamento. Foi utilizado o modo de injeção *splitless*, com temperatura inicial de 280 °C, com rampa de temperatura iniciando em 60 °C, por 4 minutos, e a temperatura foi elevada gradativamente até 300 °C, e permanecendo nessa temperatura por 10 minutos.

Para identificar os compostos, foi realizada a comparação dos dados com três bibliotecas diferentes: NIST5, NIST5s e NIST21. Os picos com pelo menos 75% de similaridade de espectros de massa foram considerados ao longo da identificação, mas também foram considerados aspectos químicos que possam corroborar com os resultados do processo de identificação.

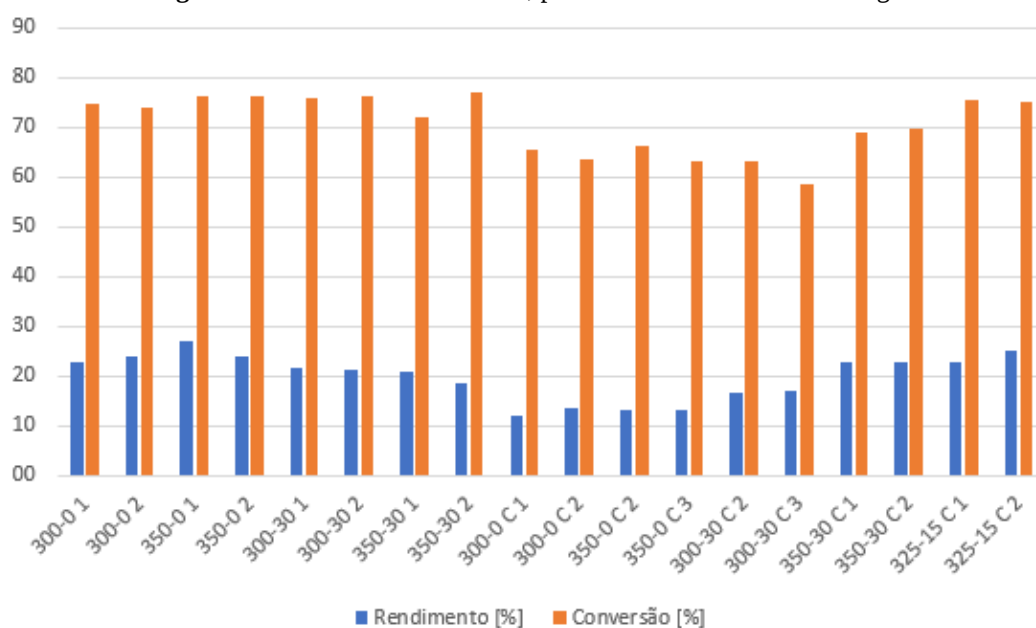
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão exibidos e discutidos os resultados obtidos para o rendimento e conversão dos ensaios realizados, seguindo o planejamento previamente montado. Também serão apresentados os resultados das análises de caracterização, realizadas nos pontos de maior rendimento para cada solvente utilizado. Tais amostras foram também analisadas com relação ao PCS, teor de água, e, por fim, por CG-EM para que fossem definidos os componentes majoritários das amostras. Optou-se por relatar como componentes majoritários os dez componentes com as maiores áreas relativas obtidas em cada análise de CG-EM feita.

##### 4.1 RENDIMENTOS E CONVERSÕES PARA OS BIO-ÓLEOS

Foram feitos ensaios de liquefação térmica seguindo a metodologia previamente descrita no tópico 3.2. Foram definidas as conversões e rendimentos de bio-óleo, para cada uma das condições definidas no planejamento. Os resultados obtidos utilizando água como solvente são apresentados na Figura 4. Os valores obtidos estão dispostos no Apêndice A, para ambos os solventes aplicados nesse estudo. A conversão foi obtida considerando a diferença entre a massa de celulignina admitida no reator, e a massa do resíduo sólido obtido no final da reação (*biochar*). Já o rendimento foi definido pela razão entre a massa de bio-óleo obtida e massa da celulignina que foi utilizada no início da reação.

**Figura 4:** Rendimento e conversão, para bateladas realizadas com água



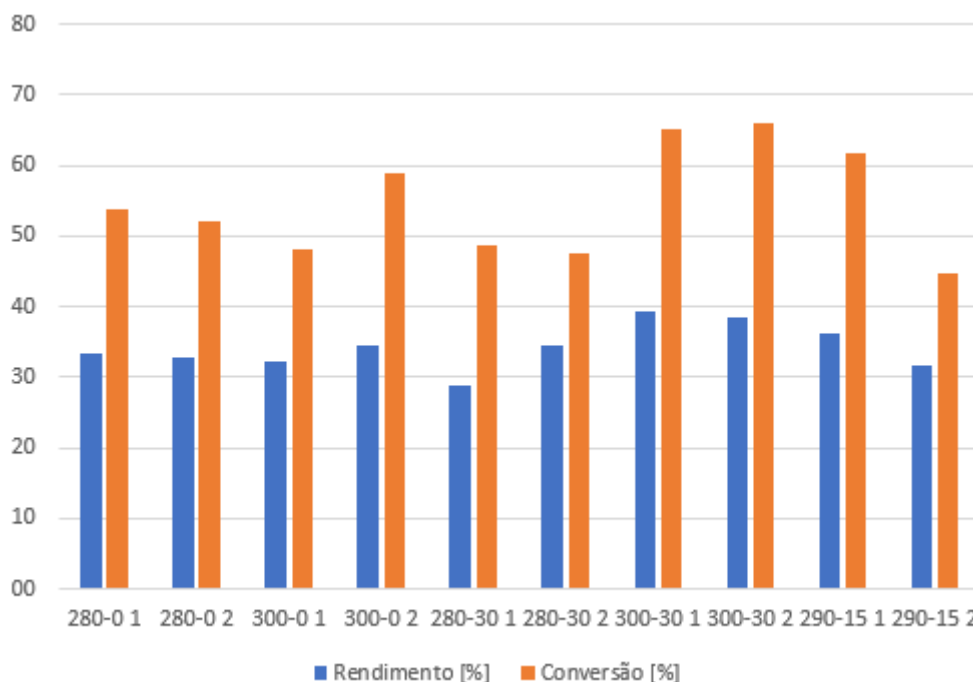
Analisando os resultados obtidos nos ensaios realizados com água, foi obtido o ponto de maior rendimento como sendo o CA350-0, ou seja, obtido a 350 °C, com zero minutos de tempo de retenção, e sem a presença de catalisador, e tendo uma média dos rendimentos de bio-óleo de 25,37%. Foi observado que temperaturas mais baixas resultaram em uma queda do rendimento, tanto que os ensaios realizados com uma temperatura menor, de 300°C, mas mantendo as demais variáveis constantes (tempo de reação e concentração de catalisador), apresentaram uma queda na média dos rendimentos, chegando em 23,33%. De maneira geral, ensaios realizados na presença de catalisador geraram rendimentos de bio-óleo menores, com maiores proporções de frações sólidas obtidas. Em relação ao tempo de reação, esse fenômeno também foi observado, onde reações com maior tempo de reação apresentaram rendimentos mais baixos, sendo a exceção os ensaios realizados nas condições de 350-30C. Na condição de 350-30C, devido ao alto tempo de reação e alta concentração de catalisador, era esperado que fosse obtido um rendimento mais baixo, mas os ensaios geraram uma das maiores médias de rendimento do planejamento utilizado para as análises com água, sendo de 22,75%.

Em relação ao rendimento em bio-óleo, é notável que a presença do catalisador ocasionou uma queda da mesma. Tanto em relação à conversão quanto em relação ao rendimento, foi observada uma influência negativa da presença do catalisador no meio reacional. Ensaios realizados com água como solvente e sem a presença do carbonato de potássio apresentaram conversão da biomassa em bio-óleo de cerca de 10% maior que os ensaios realizados nas mesmas condições, porém na presença do catalisador.

O uso do catalisador tinha como objetivo a inibição de parte dessas reações paralelas, gerando um foco maior nas reações de produção do bio-óleo, mas esse não foi o comportamento observado. A presença do carbonato de potássio na reação deveria suprimir a formação de resíduos sólidos (Zhu *et al.* 2015). No entanto, é percebido um aumento na massa de sólidos e consequente queda na conversão em bio-óleo obtida para os ensaios realizados com o catalisador. O uso de um catalisador alcalino tinha como objetivo atuar favorecendo a despolimerização da biomassa, e inibindo sua repolimerização (Cao *et al.*, 2016; Jindal; Jha, 2016), mas uma grande quantidade de catalisador pode provocar uma degradação excessiva da biomassa, formando compostos de massa molar baixo, e solúveis em água, causando a queda do rendimento para bio-óleo observado nos ensaios.

Os resultados obtidos pelos experimentos realizados aplicando etanol como solvente são apresentados na Figura 5.

**Figura 5:** Gráfico comparativo do rendimento em bio-óleo e conversão de celulignina, para as bateladas feitas com etanol



Para os ensaios realizados com etanol, foi obtido um ponto de maior rendimento de bio-óleo na condição CE300-30, ou seja, a 300°C e com 30 minutos de tempo de reação, tendo um rendimento médio em bio-óleo de 38,87%. Ao reduzir a temperatura é observada uma queda significativa do rendimento, sendo a condição 280°C e 30 minutos de tempo de retenção associada a um rendimento médio em bio-óleo de 31,70%. A diminuição do tempo de reação também impactou negativamente no rendimento médio, sendo os ensaios realizados a 300°C e sem tempo de reação, ligados a um rendimento médio de 33,37%, em bio-óleo. Reduzindo ambas as condições, ou seja, realizando ensaios a 280°C e zero minutos de tempo de retenção, também foi notada uma queda no rendimento de bio-óleo, chegando a uma média de 33,12%.

De maneira geral, os ensaios realizados com etanol apresentaram rendimentos significativamente maiores que os ensaios realizados com água, o que é notável ao observar-se que os menores rendimentos dos ensaios com etanol (CE280-30, com rendimento médio de 31,70%) são superiores aos rendimentos observados para o ponto ótimo obtido nos ensaios com água (CA350-0; 25,37%). Tal tendência pode ser relacionada com a ausência da etapa de separação da fase aquosa e do bio-óleo durante a separação inicial dos produtos, apenas sendo separados na etapa final de extração no rota-evaporador.

Tal tendência está em conformidade com o trabalho de Ocal *et al.* (2024), no qual foi

realizado o tratamento de resíduos de poda de oliveiras, por liquefação térmica, sem a realização de pré-tratamentos, utilizando dois solventes: água e etanol. As temperaturas aplicadas variaram de 200 °C até 250 °C, mas foi observado que o rendimento do bio-óleo produzido utilizando etanol como solvente era sempre maior do que o rendimento ao utilizar água como solvente. Os experimentos realizados em 200 °C apresentaram uma diferença de rendimento menor, sendo de aproximadamente 30 e 15%, utilizando etanol e água como solventes, respectivamente, enquanto os experimentos realizados em 250 °C obtiveram rendimentos de cerca de 55 e 25%, utilizando etanol e água, respectivamente. Nesse viés, o trabalho realizado por Ocal *et al.* tornou notável o efeito da temperatura sobre o rendimento dos bio-óleos, e pôde confirmar a tendência do aumento do rendimento ao utilizar etanol como solvente, em comparação com ensaios realizados aplicando água como solvente.

Em relação às taxas de conversão, os ensaios com etanol tiveram menores conversões mas maiores rendimentos de bio-óleo, quando comparados com os ensaios realizados com água como solvente. Para o etanol, o caso em que ocorreu a maior diferença entre a conversão da biomassa e a produção de bio-óleo foi nas condições de CE 300 - 30, com conversão média de 65,67% e rendimento de 38,87%, enquanto para água isso ocorreu nas condições CA300-30, com conversão de 76,13% e rendimento de 21,29%. Tais tendências também foram observadas no trabalho de Ocal *et al.* (2024). As conversões obtidas em experimentos realizados utilizando água como solvente foram superiores às conversões obtidas utilizando etanol, para todas as condições estudadas no trabalho de Ocal. Os maiores rendimentos observados foram em condições de 250 °C, sendo de aproximadamente 75% e 70%, para ensaios realizados com água e etanol, respectivamente. No entanto, nas mesmas condições, os rendimentos foram de cerca de 25% e 55%, utilizando água e etanol, respectivamente. Tal fenômeno pode ser atribuído às características dos solventes em condições sub-/supercríticas, como polaridade e constante dielétrica, que impactam as interações do solvente com a biomassa. A queda da constante dielétrica e da polaridade do solvente causa o aumento da solubilidade da biomassa, resultando no aumento do rendimento de bio-óleo.

#### 4.2 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Depois de realizada a produção dos bio-óleos, seguindo o planejamento pré-estabelecido, com ambos os solventes, foram realizadas análises para caracterizar os bio-óleos obtidos, de acordo com o item 3.3. No primeiro momento foi definido o poder calorífico superior (PCS) das amostras, bem como da biomassa pura. A Tabela 5 apresenta os resultados

das médias dos PCS obtidos, para as duplicatas dos pontos de maior rendimento.

**Tabela 5:** Resultados de poder calorífico superior, obtidos para os bio-óleos de maior rendimento, e para a biomassa.

| Nome        | Conversão [%] | Rendimento [%] | PCS [MJ/kg] |
|-------------|---------------|----------------|-------------|
| Celulignina | — — —         | — — —          | 17,1        |
| CA 350-0    | 76,1%         | 25,4%          | 31,7        |
| CE 300-30   | 26,8%         | 38,9%          | 29,8        |

Inicialmente, já é notável o aumento do poder calorífico superior, ao comparar os resultados obtidos com o PCS da celulignina pura, variando entre 17 MJ/kg, para valores próximos de 30 MJ/kg. Os resultados de PCS obtidos estiveram dentro da faixa de 26,6 MJ/kg a 34,6 MJ/kg, que é a faixa de valores de poderes caloríficos superiores esperada, para as análises dos bio-óleos, obtidos a partir de biomassas lignocelulósicas (Forero *et al.*, 2022). A fim de avaliar o poder calorífico dos bio-óleos obtidos, foi necessária uma comparação com os valores de PCS de combustíveis líquidos, já utilizados no setor energético. Para esse fim, a Tabela 6 apresenta alguns dos principais combustíveis líquidos utilizados, e seus respectivos PCS (Engineering Toolbox, 2019).

**Tabela 6:** Poder calorífico superior de combustíveis

| Combustível | PCS [MJ/kg] |
|-------------|-------------|
| Butanol     | 37,3        |
| Diesel      | 45,6        |
| Etanol      | 29,7        |
| Gasolina    | 46,4        |
| Querosene   | 46,2        |

**Fonte:** Engineering toolbox, 2019

Comparando os dados das Tabelas 5 e 6, é possível perceber que o bio-óleo bruto já apresentou PCS elevado, de valores próximos ou superiores ao do etanol. Vale ressaltar que os combustíveis utilizados no setor energético passam por procedimentos de *upgrade*, como processos de remoção do oxigênio, a fim de aumentar o PCS. Assim, caso o *upgrade* dos bio-óleos obtidos fosse feito, os valores de PCS tenderiam a aumentar sensivelmente, de forma que possa ser comparado com combustíveis convencionais, como diesel e gasolina.

#### 4.3 TEOR DE ÁGUA DOS BIO-ÓLEOS

Além da análise do poder calorífico superior, também foram determinados os teores de

água das amostras de bio-óleo, de acordo com o tópico 3.5. O procedimento de determinação do teor de água das amostras foi realizado em duplicata, de forma que o coeficiente de variação entre os resultados dos teores pôde ser calculado, evidenciando a baixa variabilidade dos resultados, e garantindo a qualidade da análise executada. Os resultados obtidos para cada amostra de bio-óleo estão dispostos na Tabela 7.

**Tabela 7:** Resultados do teor de água, obtidos para os bio-óleos de maior rendimento.

| Amostra   | Teor de Água [%] | Teor de Água [%] | Média  | Coeficiente de Variação [%] |
|-----------|------------------|------------------|--------|-----------------------------|
|           | Análise 1        | Análise 2        |        |                             |
| CA350-01  | 11,91%           | 11,65%           | 11,78% | 1,56%                       |
| CA350-02  | 6,38%            | 6,0%             | 6,19%  | 4,34%                       |
| CE300-301 | 7,68%            | 7,28%            | 7,48%  | 3,78%                       |
| CE300-302 | 2,80%            | 3,11%            | 2,95%  | 7,41%                       |

Em média, é notável que as amostras realizadas na presença de etanol apresentaram teores de água menores, comparados aos teores obtidos para as amostras realizadas na presença de água. A mesma tendência pôde ser observada no trabalho de Ocal *et al.* (2024). Após obter o bio-óleo, os teores de água foram determinados utilizando o método de Karl-Fischer, sendo definidos 0,06% para a amostra obtida utilizando etanol como solvente, e 4,89%, para a amostra obtida utilizando água como solvente. Esse fenômeno é interligado com as propriedades dos solventes. Como a água é um solvente polar, em condições de alta pressão e alta temperatura, ela é capaz de dissolver compostos polares, presentes na biomassa, permitindo que esses compostos, incluindo a água, permaneçam no bio-óleo, ao final do processamento. Já o etanol é um solvente orgânico, menos polar que a água, e permite a extração de compostos menos polares da biomassa, resultando em um bio-óleo com menor teor de água e maior concentração de compostos orgânicos.

A fim de avaliar o teor de água presente nos bio-óleos analisados, foi feita uma comparação com os teores de água presentes em combustíveis líquidos. A gasolina convencional apresenta cerca de 0,025% de água em sua composição, enquanto o diesel apresenta 0,1% (Forero *et al.*, 2022). Os teores de água dos bio-óleos analisados são significativamente maiores que os teores apresentados pelos combustíveis convencionais. O alto teor de água no bio-óleo causa variações em suas propriedades físicas, podem afetar sua

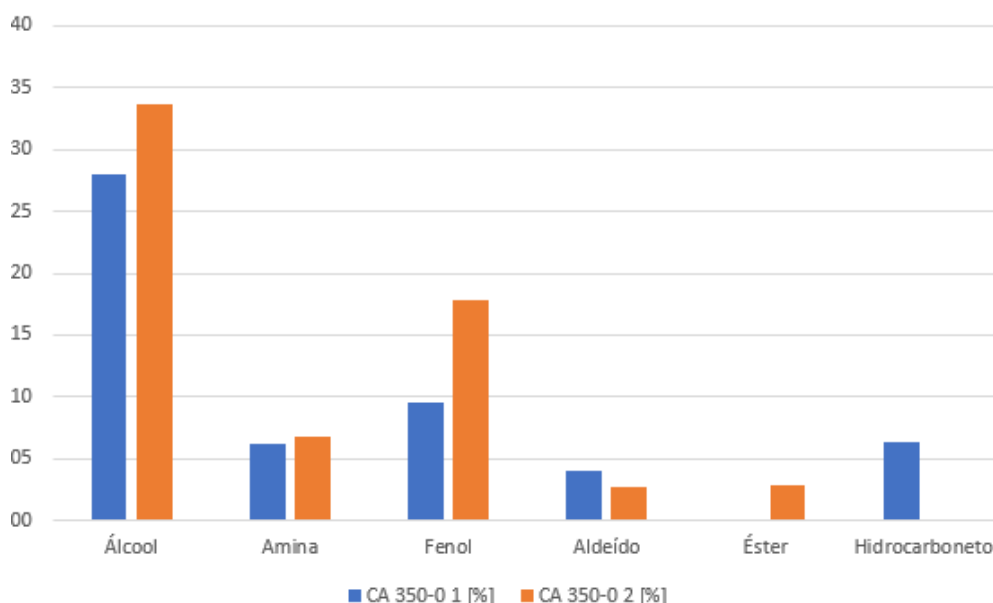
viscosidade e reduzir o poder calorífico, além de potencializar efeitos oxidativos (Chen *et al.*, 2014). Nesse viés, é necessário que o bio-óleo passe por procedimentos de *upgrade*, a fim de reduzir o teor de água, e resultar em biocombustíveis de maior valor.

#### 4.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS

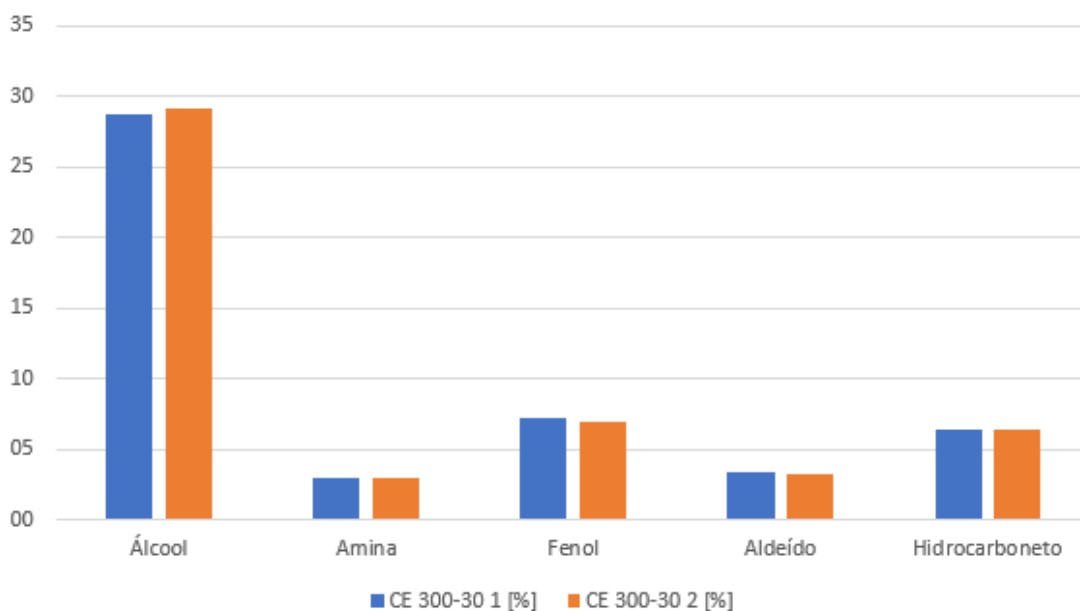
Foram realizadas análises de CG-EM dos bio-óleos que apresentaram maior rendimento, tanto para os experimentos realizados com etanol como solvente, quanto para os realizados com água (CA350-01, CA350-02, CE300-301 e CE300-302). Como foi descrito no tópico 3.6, a identificação dos compostos foi realizada a partir da comparação dos dados com três bibliotecas distintas, sendo considerados identificados os picos com similaridade de espectros de massa de no mínimo 75%. Os dez componentes majoritários identificados, suas classes e áreas relativas estão dispostos no Apêndice B.

Com a finalidade de facilitar a visualização dos resultados, os compostos identificados foram classificados de acordo com cada ensaio, e por classes. As Figuras 6 e 7 apresentam gráficos comparativos das porcentagens de cada classe de compostos químicos, identificados nos bio-óleos analisados, em termos de área relativa.

**Figura 6:** Quantidades percentuais das classes químicas identificadas nos bio-óleos obtidos utilizando água como solvente



**Figura 7:** Quantidades percentuais das classes químicas identificadas nos bio-óleos obtidos utilizando etanol como solvente



A partir dos resultados, pode-se observar que, para todas as condições analisadas, álcoois e fenóis foram gerados em quantidades elevadas, sendo os álcoois os compostos mais significativos, com proporções próximas de 30%, para todos os bio-óleos analisados. Também é notável a presença de aminas e aldeídos em todos os ensaios, mas em menores concentrações.

Depois de definidos os componentes majoritários, é interessante comparar a composição dos bio-óleos analisados, com bio-óleos também produzidos a partir de resíduos agroindustriais da cana-de-açúcar, mas através do processo de pirólise e sem pré-tratamentos. No trabalho de Martins *et al.* (2024), por exemplo, foi analisada a composição química dos bio-óleos, obtidos a partir de bagaço e palha de cana-de-açúcar, através da pirólise. A partir de análises de CG-EM, os autores evidenciaram a presença de álcoois e fenóis nos bio-óleos obtidos, mas juntamente de uma quantidade significativa de derivados de açúcares, aldeídos e cetonas. A alta quantidade de lignina da palha de cana-de-açúcar resultou em um bio-óleo com uma quantidade de fenóis e seus derivados superior a quantidade evidenciada para bio-óleos obtido com bagaço. A elevada quantidade de compostos oxigenados, presente nos bio-óleos, sugere um menor poder calorífico, quando comparados aos bio-óleos obtidos por liquefação térmica. O trabalho de Salina *et al.* (2021), obteve bio-óleo a partir da pirólise de palha de cana-de-açúcar, sem pré-tratamentos. Ao analisar o bio-óleo obtido pela pirólise,

foram obtidos valores de PCS próximos a 20 MJ/kg. Nesse viés, a liquefação térmica se apresenta como um método de processamento mais vantajoso que a pirólise, gerando bio-óleos de maior PCS.

Além das características físicas do bio-óleo, é essencial avaliar seu possível valor agregado. Com essa avaliação, pode-se estimar a futura viabilidade econômica do produto da liquefação térmica em escala industrial. Nesse contexto, ao analisar o potencial valor agregado do bio-óleo, é necessário examinar os compostos majoritariamente produzidos nos ensaios realizados. Para os bio-óleos produzidos utilizando água como solvente, destacam-se: pentanol, glicerol, etilamina e 3,5-dimetilfenol. Para os bio-óleos obtidos utilizando etanol como solvente, os componentes de maior destaque foram: pentanol, glicerina, 2-metil-1,3-propanodiol e 3,5-dimetilfenol, como pode ser visualizado no Apêndice B.

O pentanodiol, ou álcool amílico, é um composto químico valioso, capaz de dissolver compostos orgânicos e inorgânicos, e aplicado em diversos processos industriais, como na síntese de poliésteres, plásticos, pesticidas, fungicidas e resinas. Devido a sua participação significativa em indústrias de diversas áreas, é um composto com demanda crescente (Sun, *et al.*, 2024). A glicerina possui diversas aplicações industriais, principalmente em áreas farmacêuticas, cosméticas e alimentícias. O aumento do padrão de vida nos países em desenvolvimento proporciona uma grande oportunidade de crescimento dos usos tradicionais da glicerina, sendo países asiáticos os maiores produtores e consumidores atuais (Tan *et al.*, 2023). A etilamina apresenta alta importância na síntese de demais compostos químicos e orgânicos, atuando diretamente na produção de pesticidas e tintas, e na área medicinal (Huang *et al.*, 2024). 3,5-Dimetilfenol faz parte do grupo de compostos fenólicos com diversos efeitos perigosos, sendo associado com irritações caso entre em contato com a pele, olhos, seja ingerido ou inalado. Apesar de seus efeitos negativos quando em contato direto com humanos ou animais, o 3,5-dimetilfenol apresenta aplicações nas indústrias de adesivos, produtos químicos selantes, e na produção de agentes para tratamento de plantas e solos (Rezaei *et al.*, 2021). O 2-metil-1,3-propanodiol é um glicol de baixa massa molar e incolor, com aplicações nas indústrias de polímeros e revestimentos (Fowles *et al.*, 2017).

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizada a produção de bio-óleos de segunda geração, utilizando água e etanol como solventes. Ao comparar os bio-óleos obtidos com os diferentes solventes, é notável que os rendimentos obtidos com água apresentaram valores mais confiáveis. Isso se deve à separação da fase aquosa durante o processo de separação inicial das frações obtidas, etapa que não ocorreu nos ensaios realizados utilizando etanol como solvente. Além disso, a água é um solvente mais econômico e viável para a produção dos bio-óleos de segunda geração, visto que o etanol já é um combustível de primeira geração, pronto para consumo.

Para os experimentos realizados utilizando água como solvente, o maior rendimento médio de bio-óleo foi de 25,37%, obtido ao submeter a biomassa a liquefação térmica, a 350 °C, sem a presença do catalisador,  $K_2CO_3$ , e com 0 minutos de tempo de retenção. Os ensaios realizados na mesma temperatura, mas com tempo de reação de 30 minutos, apresentou rendimento médio de 19,83%, atestando o efeito negativo que o aumento do tempo de reação teve sobre os ensaios realizados com água. Os experimentos realizados utilizando mesma temperatura e tempo de reação do ponto de maior rendimento, mas na presença do catalisador, apresentou rendimento médio de 13,16%, evidenciando o efeito indesejado, resultante do uso do catalisador.

Para os experimentos realizados utilizando etanol como solvente, foi notável o aumento do rendimento a bio-óleo, em comparação com os resultados obtidos aplicando água como solvente. Com o etanol, o maior rendimento obtido foi de 38,87%, em condições operacionais com temperatura de 300 °C e tempo de reação de 30 minutos. Os ensaios realizados na presença de etanol, com temperatura de 300 °C, mas com 0 minutos de tempo de retenção, apresentou rendimento médio de 33,37%. Esse resultado ainda é superior aos rendimentos obtidos nos experimentos realizados utilizando água como solvente, mas apresenta uma queda em relação ao bio-óleo de maior rendimento, entre os experimentos realizados com etanol. Dessa forma, é notável o efeito positivo que o tempo de reação teve sobre o rendimento dos bio-óleos, quando aplicando etanol como solvente.

A partir da análise de CG-EM, foi possível comprovar a eficácia do processamento por liquefação térmica, como um método de degradação de biomassa lignocelulósica. A análise indicou a presença de compostos de diversas classes como álcoois, aminas, fenóis, ésteres e aldeídos.

A análise de poder calorífico superior dos bio-óleos evidenciou o efeito que o processamento, por liquefação térmica, inflingiu sobre a biomassa. A análise da celulignina pura indicou um poder calorífico superior de 17,11 MJ/kg, enquanto que os bio-óleos apresentaram resultados médios de 31,76 MJ/kg e 29,84 MJ/kg, produzidos com água e etanol, respectivamente. Já as análises de teor de água das amostras apresentou altas porcentagens de água, sendo maiores nas amostras obtidas com água, em comparação com as amostras obtidas com etanol.

A partir das análises realizadas com os bio-óleos, é notável a necessidade de processos de *upgrade*, a fim de elevar o poder calorífico do combustível, e reduzir sua umidade. Isso pode demonstrar o grande potencial econômico e energético do bio-óleo, derivado da liquefação térmica de biomassas lignocelulósicas.

## REFERÊNCIAS

- ABDURASHIDOVA, A.; BAZAEV, A.; BAZAEV, E.; ABDULAGATOV, I. The thermal Properties of water-ethanol system in the near-critical and supercritical states. **High Temperature**, v. 45, 2007. Doi: 10.1134/S0018151X07020071
- AGUIAR, A.; MILESSI, T.; MULINARI, D.; LOPES, M.; COSTA, S.; CANDIDO, R. Sugarcane straw as a potential second generation feedstock for biorefinery and white biotechnology applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, 2021. Doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105896.
- ALOKIKA; ANU; KUMAR, A.; SINGH, B. Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse: Potential, challenges and future perspective. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, 2021. Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.175
- ANNUAL ETHANOL PRODUCTION. **Renewable Fuels Association**, 2024. Disponível em: <https://afdc.energy.gov/data/10331>.
- ARAGÓN-BRICEÑO, C.; POZARLIK, A.; BRAMER, E.; NIEDZWIECKI, L.; PAWLAK-KRUCZEK, H.; BREM, G. Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review. **Renewable Energy**, v. 171, 2021. Doi: 10.1016/j.renene.2021.02.109
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2023. **Empresa de Pesquisa Energética**, 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2023>
- BALOCH, H.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M.; MUBARAK, N.; DUMBRE, D.; SRINIVASAN, M.; GRIFFIN, G. Sub-supercritical liquefaction of sugarcane bagasse for production of bio-oil and char: Effect of two solvents. **Journal of Environment Chemical Engineering**, v. 6, p. 6589 – 6601, 2018. Doi: 10.1016/j.jece.2018.10.017
- BAST, M.; ALLAM, N.; MSALLM, Y.; AWAD, S.; LOUBAR, K. A review on continuous biomass hydrothermal liquefaction systems: Process design and operating parameters effects on biocrude. **Journal of the Energy Institute**, v. 108, 2023. Doi: 10.1016/j.joei.2023.101260
- BEIMS, R.; 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
- BOSCHIERO, Beatriz. Biocombustíveis: conheça as 4 gerações que vão do etanol à biocombustíveis sintéticos. **Agroadvance**, 18/01/2024. Disponível em: <https://agroadvance.com.br/blog-biocombustiveis-conheca-as-4-geracoes/>.
- CAI, C.; HUA, Y.; LI, H.; LI, L.; DAI, L.; LIU, H.; DAI, X. Hydrothermal treatment of

erythromycin fermentation residue: Harmless performance and bioresource properties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 161, 2020. Doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104952

CANETTIERI, E.; SILVA, V.; NETO, T.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, A.; SILVA, D.; DUSSÁN, K.; FELIPE, M.; CARVALHO, J. Physicochemical and thermal characteristics of sugarcane straw and its cellulignin. **Journal of Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, 2018. Doi: 10.1007/s40430-018-1331-1

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. Doi: 10.1016/j.biortech.2016.08.110

CARPIO, R.; AVENDAÑO, C.; BASBAS, C.; HABULAN, A.; GUERRERO, G.; MAGUYON-DETRAS, M.; BAMBASE, M. Assessing the effect of  $K_2CO_3$  and aqueous phase recycling on hydrothermal liquefaction of corn stover. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, 2022. Doi: 10.1016/j.biteb.2022.101093

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

CHAKRABORTY, S. SHALK, L.; GOKHALE, J, S. Subcritical water: an innovative processing technology. **Food Sciences**, 2020. Doi: 10.1016/B978-0-08-100596-5.22966-1

CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q.; ZHU, X. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 69 – 79, 2014. Doi: 10.1016/j.rser.2014.07.159

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

DANDAMUDI, K.; LUBOOWA, K.; LAIDSON, M.; MURDOCK, T.; SEGER, M.; MCGOWEN, J.; LAMMERS, P.; 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

DE, R. Comparative dynamic optimization study of batch hydrothermal liquefaction of two microalgal strains for economic bio-oil production. **Bioresource Technology**, v. 398, 2024. Doi: 10.1016/j.biortech.2024.130523

ENERGY STATISTICS DATA BROWSER. **IEA**, 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>

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. Doi: 10.1016/j.fuel.2021.122793

FOWLES, J.; LEWIS, C.; RUSHTON, E. Studies on the environmental fate, ecotoxicology and toxicology of 2-methyl 1,3-propanediol. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 91, p. 240 – 248. Doi: 10.1016/j.yrtph.2017.10.031

FUELS – HIGHER AND LOWER CALORIFIC VALUES. **The Engineering Toolbox**, 2003. Disponível em: [https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d\\_169.html](https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html)

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. Doi: 10.1016/j.rser.2017.07.034

HOSSAIN, Z.; KARIM, R.; SUTRADHAR, S.; CHOWDHURY, M. Hydrothermal gasification of glucose for H<sub>2</sub> production using NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, 2023. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.193

HUANG, H.; CHEN, Y.; FU, H.; LI, H.; ZHANG, Z.; LAI, F.; BAI, S.; ZHANG, N.; LIU, T. *d-d* Orbital coupling induced by crystal-phase engineering assists acetonitrile electroreduction to ethylamine. **Journal of Energy Chemistry**, v. 89, p. 216 – 225, 2024. Doi: 10.1016/j.jechem.2023.10.014

JATOI, A.; SHAH, A.; AHMED, J.; REHMAN, S.; SULTAN, S.; SHAH, A.; RAZA, A.; MUBARAK, N.; HASHMI, Z.; USTO, M.; MURTAZA, M. Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic and protein-containing biomass: a comprehensive review. **Catalysts**, v. 12, 2022. Doi: 10.3390/catal12121621

JAYAKISHAN, B.; RAJKUMAR, S.; NAGARAJAN, G. Experimental investigation and optimization of dual fuel combustion using diesel/gasoline and Bio-oil extracted from Co-thermal liquefaction of paint/biomass wastes: An approach towards waste to energy. **Journal of Cleaner Production**, v. 447, 2024. Doi: 10.1016/j.jclepro.2024.141396

JHA, S.; NANDA, S.; ACHARYA, B.; DALAI, A. A view on thermochemical conversion of waste biomass to biofuels. **Energies**, v. 15, 2022. Doi: 10.3390/en15176352

JINDAL, M.; JHA, M. Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of waste furniture sawdust for bio-oil production. **RSC Advances**, v. 48, 2016. Doi: 10.1039/C6RA02868C

KAZMI, W.; AMINI, G.; PARK, J.; LEE, I. Catalytic upgrading of the heavy fraction of waste coffee grounds pyrolysis bio-oil using supercritical ethanol as a hydrogen source to produce marine biofuel. **Chemical Engineering Science**, v. 287, 2024. Doi: 10.1016/j.ces.2024.119761

KAZMI, W.; PARK, J.; AMINI, G.; LEE, I. Upgrading of esterified bio-oil from waste coffee grounds over MgNiMo/ activated charcoal in supercritical ethanol. **Fuel Processing Technology**, v. 250, 2023. Doi: 10.1016/j.fuproc.2023.107915

LAI, F.; CHANG, Y.; HUANG, H.; WU, G.; XIONG, J.; PAN, Z.; ZHOU, C. Liquefaction of sewage sludge in ethanol-water mixed solvents for bio-oil and biochar products. **Energy**, v. 148, p. 629 – 641, 2018. Doi: 10.1016/j.energy.2018.01.186

LEE, S.; SANKARAN, R.; CHEW, K.; TAN, C.; KRISHNAMOORTHY, R.; CHU, D.; SHOW, P. Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies. **BMC Energy**, v. 4, 2019. Doi: 10.1186/s42500-019-0004-7

LIU, Q.; ZHANG, G.; CAO, T.; WANG, K.; ZHANG, X.; HAN, L. Recent advances in hydrothermal liquefaction of manure wastes into value-added products. **Energy Conversion and Management**, v. 292, 2023. Doi: 10.1016/j.enconman.2023.117392

MARTINS, T.; SÁ, M.; SILVA, W.; SCHMITT, C.; MOREIRA, R.; RAFFELT, K.; DAHMEN, N.; WISNIEWSKI, A. Sugarcane biorefinery: Unlocking the potential of the pyrolytic process to convert waste biomasses into value-added products. **Energy Conversion and Management**, v. 318, 2024. Doi: 10.1016/j.enconman.2024.118913

MIANDAD, R.; BARAKAT, M.; ABURIAZAIZA, A.; REHAN, M.; NIZAMI, A. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 822 – 838. Doi: 10.1016/j.psep.2016.06.022

NANDA, S.; KOZINSKI, J.; DALAI, A. Lignocellulosic biomass: A review of conversion technologies and fuel products. **Current Biochemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 24 – 36, 2016. Doi: 10.2174/2213385203666150219232000.

NIE, S.; CHEN, M.; LI, Q. Evaluation on hydrothermal gasification of styrene-butadiene rubber with oxidants via ReaxFF-MD simulation. **Waste Management**, v. 171, p. 195 – 206, 2023. Doi: 10.1016/j.wasman.2023.08.019.

NOGUEIRA, R.; NETO, F.; JUNIOR, P.; VALÉRIO, R.; SERPA, J.; LIMA, A.; SOUZA, M.; LIMA, R.; LOPES, A.; GUIMARÃES, A.; MELO, R.; RIOS, M.; SANTOS, J. Research trends and perspectives on hydrothermal gasification in producing biofuels. **Energy Nexus**, v. 10, 2023. Doi: 10.1016/j.nexus.2023.100199

O QUE SÃO OS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL?. **Estratégia ODS**, 2015. Disponível em: <https://www.estrategiaods.org.br/conheca-os-ods/>

OCAL, B.; RECEPUGLU, Y.; YUKSEL, A. Thermal liquefaction of olive tree pruning waste into bio-oil in water and ethanol with NaOH catalyst. **Journal of the Energy Institute**, v. 113, 2024. Doi: 10.1016/j.joei.2024.101533

PONNUSAMY, V.; NAGAPPAN, S.; BHOSALE, R.; LAY, C.; NGUYEN, D.;

PUGAZHENDHI, A.; CHANG, S.; KUMAR, G. Review on sustainable production of biochar through hydrothermal liquefaction: Physico-chemical properties and applications. **Bioresource Technology**, v. 310, 2020. Doi: 10.1016/j.biortech.2020.123414.

PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA SAFRA 2023/24 CHEGA A 713,2 MILHÕES DE TONELADAS, A MAIOR DA SÉRIE HISTÓRICA. **CONAB**, 2024. Disponível em: Conab - Produção de cana-de-açúcar na safra 2023/24 chega a 713,2 milhões de toneladas, a maior da série histórica

RAHIMI, Z.; ANAND, A.; GAUTAM, S. An overview on thermochemical conversion and potential evaluation of biofuels derived from agricultural wastes. **Energy Nexus**, v. 7, 2022. Doi: 10.1016/j.nexus.2022.100125.

REZAEI, A.; REZAEI, M.; SAYADI, M. Enhanced 3,5-dimethylphenol photodegradation via adsorption-photocatalysis synergy using FSTRG nanohybrid catalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 335, 2021. Doi: 10.1016/j.molliq.2021.116546

SALINA, F.; MOLINA, F.; GALLEGU, A.; PALACIOS-BERECHÉ, R. Fast pyrolysis of sugarcane straw and its integration into the conventional ethanol production process through pinch analysis. **Energy**, v. 215, 2021. Doi: 10.1016/j.energy.2020.119066

SEKAR, M.; MATHIMANI, T.; ALAGUMALAI, A.; CHI, N.; DUC, P.; BHATIA, S.; BRINDHADEVI, 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

SHARMA, K.; SHAH, A.; TOOR, S.; SEEHAR, T.; PEDERSEN, T.; ROSENDHAL, L. Co-hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass in supercritical water. **Energies**, v. 14, 2021. Doi: 10.3390/en14061708

SUN, J.; TAO, J.; HUANG, H.; MA, R.; SUN, S. Promotion of bio-oil production from the microwave pyrolysis of cow dung using pretreated red mud as a bifunctional additive: Parameter optimization, energy efficiency evaluation, and mechanism analysis. **Environmental Research**, v. 236, 2023. Doi: 10.1016/j.envres.2023.116806

SUN, X.; WHEN, B.; WANG, F.; ZHANG, W.; ZHAO, K.; LIU, X. Research advances on the catalytic conversion of biomass-derived furfural into pentanediols. **Catalysis Communications**, v. 187, 2024. Doi: 10.1016/j.catcom.2024.106864

SUPARMIN, P.; PURWANTI, N.; NELWAN, L.; TAMBUNAN, A. Syngas production by biomass gasification: A meta-analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 206, 2024. Doi: 10.1016/j.rser.2024.114824.

TAN, H.; AZIZ, A.; AROUA, M. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118 – 127, 2013. Doi: 10.1016/j.rser.2013.06.035

TOOR, S.; ROSENDHAL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review

os subcritical water Technologies. **Energy**, v. 36, p. 2328 – 2342, 2011. Doi: 10.1016/j.energy.2011.03.013

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

VILAR, D. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Agriconline**, 2022. Disponível em: <https://agriconline.com.br/portal/artigo/potencial-da-palha-de-cana-de-acucar-para-producao-de-etanol/>

WANG, K.; MA, Q.; BURNS, M.; SUDIBYO, H.; SILS, D.; GOLDFARB, J.; TESTER, J. 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.; 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, 2018. Doi: 10.1016/j.rser.2018.03.071

WEI, X.; LIU, P.; HUANG, S.; LI, X.; WU, Y.; WU, S. Hydrothermal carbonization characteristics and mechanism of penicillin mycelial residues and CO<sub>2</sub> gasification performance of hydrochars. **Biomass and Bioenergy**, v. 183, 2024. Doi: 10.1016/j.biombioe.2024.107130

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4406 – 4414, 2012. Doi: 10.1016/j.rser.2012.04.028

YADAV, P.; REDDY, S. Hydrothermal liquefaction of Fe-impregnated water hyacinth for generation of liquid bio-fuels and nano Fe carbon hybrids. **Bioresource Technology**, v. 313, 2020. Doi: 10.1016/j.biortech.2020.123691.

LIN, C.; LU, C. Development perspectives of promising lignocellulose feedstocks for production of advanced generation biofuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 136, 2021. Doi: 10.1016/j.rser.2020.110445.

ZHU, Z.; ROSEDAHL, L.; TOOR, 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. Doi: 10.1016/j.apenergy.2014.10.005

## APÊNDICE A – RENDIMENTOS E CONVERÇÕES DOS ENSAIOS REALIZADOS

**Tabela A-1:** Rendimentos e conversões de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com celulignina de palha de cana-de-açúcar, utilizando água como solvente

| Ensaio    | Rendimento [%] |           |       | Conversão [%] |           |        |
|-----------|----------------|-----------|-------|---------------|-----------|--------|
|           | 1° ensaio      | 2° ensaio | Média | 1° ensaio     | 2° ensaio | Média  |
| CA300-0   | 22,9           | 23,75     | 23,33 | 74,50         | 73,83     | 74,17  |
| CA350-0   | 26,8           | 23,92     | 25,37 | 76,08         | 76,08     | 76,087 |
| CA300-30  | 21,5           | 21,08     | 21,29 | 75,92         | 76,33     | 76,13  |
| CA350-30  | 21,0           | 18,67     | 19,83 | 71,96         | 77,17     | 74,56  |
| CA300-0C  | 12,1           | 13,33     | 12,70 | 65,50         | 63,33     | 64,42  |
| CA350-0C  | 13,2           | 13,08     | 13,16 | 66,33         | 63,00     | 64,67  |
| CA300-30C | 16,4           | 17,08     | 16,75 | 63,25         | 58,58     | 60,92  |
| CA350-30C | 22,6           | 22,92     | 22,75 | 69,00         | 69,67     | 69,33  |
| CA325-15C | 22,6           | 25,08     | 23,83 | 75,50         | 75,08     | 75,29  |

**Tabela A-2:** Rendimentos e conversões de bio-óleo de cada um dos ensaios realizados com celulignina de palha de cana-de-açúcar, utilizando etanol como solvente

| Ensaio   | Rendimento [%] |           |       | Conversão [%] |           |       |
|----------|----------------|-----------|-------|---------------|-----------|-------|
|          | 1° ensaio      | 2° ensaio | Média | 1° ensaio     | 2° ensaio | Média |
| CE280-0  | 33,3           | 32,93     | 32,92 | 53,92         | 52,17     | 53,04 |
| CE300-0  | 32,3           | 34,42     | 34,42 | 48,17         | 59,00     | 53,58 |
| CE280-30 | 28,8           | 34,58     | 34,58 | 48,75         | 47,58     | 48,17 |
| CE300-30 | 39,3           | 38,42     | 38,42 | 65,25         | 66,08     | 65,67 |
| CE290-15 | 36,2           | 31,58     | 31,58 | 61,83         | 44,58     | 53,21 |

**APÊNDICE B – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS,  
IDENTIFICADOS ATRAVÉS DE ANÁLISE DE CG-EM**

**Tabela B-1:** Compostos majoritários identificados pela análise CG-EM no ensaio CA350-01

|    | Área Relativa [%] | Composto                             | Classe         |
|----|-------------------|--------------------------------------|----------------|
| 1  | 16,7              | Pentanol                             | Álcool         |
| 2  | 8,6               | Glicerina                            | Álcool         |
| 3  | 6,1               | Etilamina                            | Amina          |
| 4  | 4,7               | 3,5-dimetilfenol                     | Fenol          |
| 5  | 3,9               | 2-(2,2-dimetilpropoxi)-2-metilbutano | Aldeído        |
| 6  | 3,6               | (1-metilbutil)oxirano                | Éter           |
| 7  | 2,7               | Tolueno                              | Hidrocarboneto |
| 8  | 2,6               | Octen-1-ol                           | Álcool         |
| 9  | 2,4               | Catecol                              | Fenol          |
| 10 | 2,3               | Guaiacol                             | Fenol          |

**Tabela B-2:** Compostos majoritários identificados pela análise CG-EM no ensaio CA350-02

|    | Área Relativa [%] | Composto            | Classe  |
|----|-------------------|---------------------|---------|
| 1  | 23,2              | Pentanol            | Álcool  |
| 2  | 7,0               | Glicerina           | Álcool  |
| 3  | 6,7               | Etilamina           | Amina   |
| 4  | 5,2               | 3,5-dimetilfenol    | Fenol   |
| 5  | 4,8               | Fenol               | Fenol   |
| 6  | 4,6               | Guaiacol            | Fenol   |
| 7  | 3,3               | 1,5-pentanodiol     | Álcool  |
| 8  | 3,1               | Catecol             | Fenol   |
| 9  | 2,8               | Ácido hexadecanoíco | Éster   |
| 10 | 2,7               | Vanilina            | Aldeído |

**Tabela B-3:** Compostos majoritários identificados pela análise CG-EM no ensaio CE300-301

|    | Área Relativa [%] | Composto                            | Classe         |
|----|-------------------|-------------------------------------|----------------|
| 1  | 10,0              | Pentanol                            | Álcool         |
| 2  | 8,5               | Glicerina                           | Álcool         |
| 3  | 6,2               | 2-metil-1,3-propanediol             | Álcool         |
| 4  | 4,5               | 3,5-dimetilfenol                    | Fenol          |
| 5  | 4,2               | 2,2-dietoxipropano                  | Hidrocarboneto |
| 6  | 3,8               | Etilenoglicol                       | Álcool         |
| 7  | 3,3               | Vanilina                            | Aldeído        |
| 8  | 2,9               | Etilamina                           | Amina          |
| 9  | 2,7               | Guaiacol                            | Fenol          |
| 10 | 2,2               | 3-(4-metilfenil)propanoato de etila | Hidrocarboneto |

**Tabela B-4:** Compostos majoritários identificados pela análise CG-EM no ensaio CE300-02

|    | Área Relativa [%] | Composto                | Classe         |
|----|-------------------|-------------------------|----------------|
| 1  | 10,0              | Pentanol                | Álcool         |
| 2  | 8,5               | Glicerina               | Álcool         |
| 3  | 6,9               | 2-metil-1,3-propanodiol | Álcool         |
| 4  | 4,3               | 2,2-dietoxipropano      | Hidrocarboneto |
| 5  | 4,3               | 3,5-dimetilfenol        | Fenol          |
| 6  | 3,8               | Etiloglicol             | Álcool         |
| 7  | 3,2               | Vanilina                | Aldeído        |
| 8  | 3,0               | Etilamina               | Amina          |
| 9  | 2,6               | Guaiacol                | Fenol          |
| 10 | 2,1               | 3,7-dimetil-1-octeno    | Hidrocarboneto |