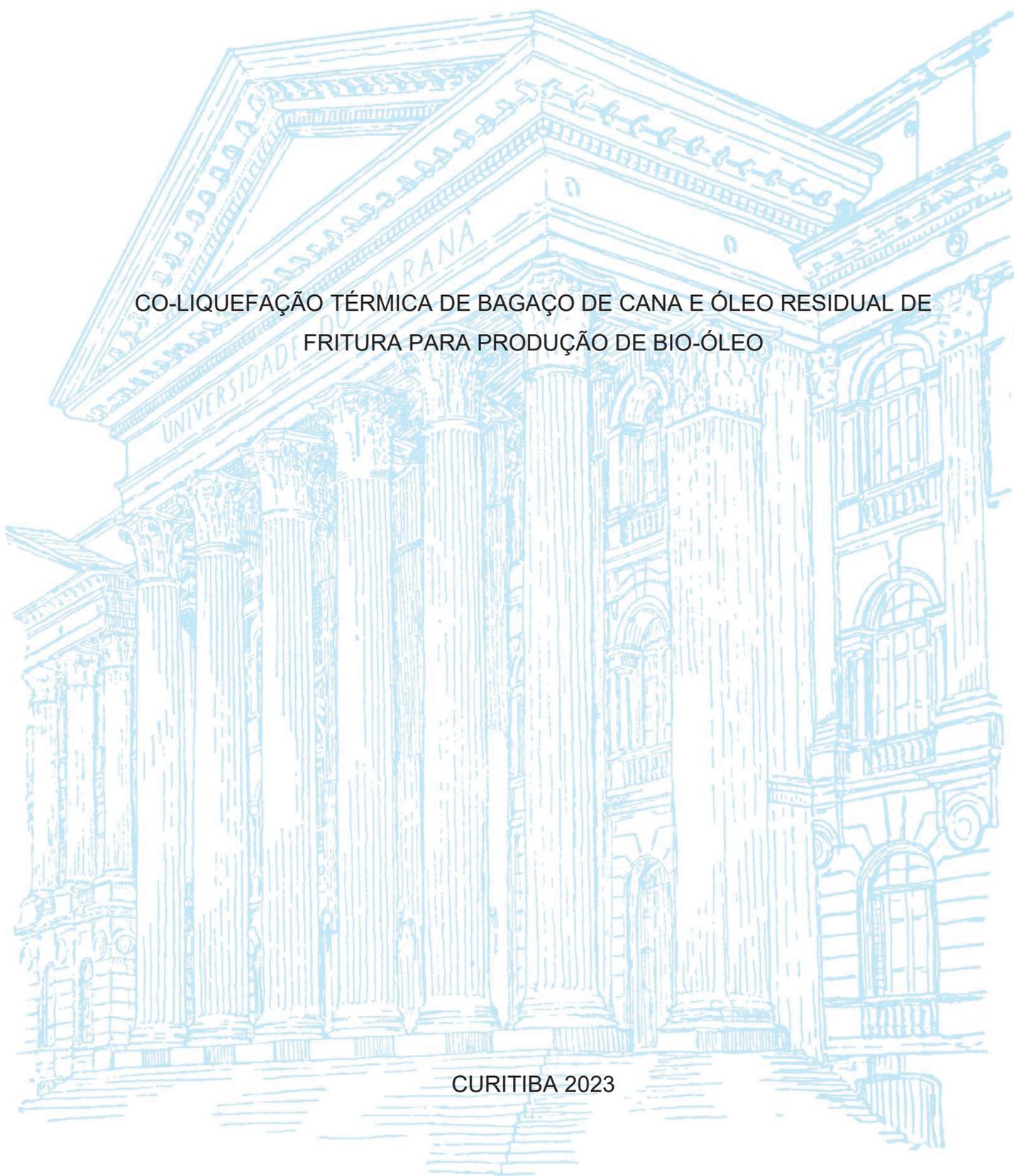


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATHEUS VENANCIO DE OLIVEIRA

CO-LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA E ÓLEO RESIDUAL DE  
FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

CURITIBA 2023



MATHEUS VENANCIO DE OLIVEIRA

CO-LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA E ÓLEO RESIDUAL DE  
FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

Coorientador: Prof. Dr. Fernando A. P. Voll

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA  
PUBLICAÇÃO (CIP) UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Oliveira, Matheus Venancio de

Co-liquefação térmica de bagaço de cana e óleo residual de fritura para  
produção de bio-óleo / Matheus Venancio de Oliveira. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza

Coorientador: Fernando Augusto Pedersen Voll

1. Óleo residual. 2. Bagaço de cana. 3. Bio-óleo. 4. Óleo de Soja. 5.  
Solventes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Voll,  
Fernando Augusto Pedersen. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA  
- 40001016056P9

**ATA Nº179**

## **ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

No dia vinte e nove de setembro de dois mil e vinte e três às 14:00 horas, na sala de Reuniões do DEQ, Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação do mestrando **MATHEUS VENANCIO DE OLIVEIRA**, intitulada: **CO-LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA E ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCOS LÚCIO CORAZZA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), LUCIENNE LOBATO ROMANIELO (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós- Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCOS LÚCIO CORAZZA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 29 de Setembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

29/09/2023 16:39:18.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/09/2023 08:42:05.0

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

05/10/2023 08:14:02.0

LUCIENNE LOBATO ROMANIELO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA  
- 40001016056P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MATHEUS VENANCIO DE OLIVEIRA** intitulada: **CO-LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA E ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Setembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

29/09/2023 16:39:18.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/09/2023 08:42:05.0

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

05/10/2023 08:14:02.0

LUCIENNE LOBATO ROMANIELO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus meu pai celestial por me dar força, sabedoria e paz para que pudesse enfrentar e passar por todos os desafios e conquistas que tive até aqui.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Marcos Lúcio Corazza por seus ensinamentos, paciência e por sua confiança depositada em meu trabalho.

Agradeço ao meu co-orientador Professor Dr. Fernando A. P. Voll por seus conselhos e por sua disponibilidade em ensinar e me auxiliar em tudo o que foi necessário.

Agradeço a meus pais, Jefferson e Mariza, por todo o apoio e educação em todos estes anos. Por não medirem esforços e por muitas vezes colocarem as minhas necessidades na frente das suas próprias, sem eles nada disso seria possível. Agradeço a minha esposa Gabriela por estar ao meu lado em todos os momentos, me apoiando incondicionalmente na busca por meus objetivos e sonhos e me fazendo perceber que sempre existe uma solução para os meus problemas.

Agradeço ao Luis Kanda, a Fabiane, a Aline e a Maria Luiza por todo seu apoio e ensinamentos para poder realizar os experimentos do presente estudo da melhor maneira possível.

Agradeço a Fundação Araucária e ao NAPI pelo apoio financeiro deste projeto. A Universidade Federal do Paraná e o LACTA por proporcionarem o local e todos os equipamentos necessários para realização deste trabalho. Agradeço ao LACAUT e ao setor de Química da UFPR pelo auxílio e realização das análises presentes neste estudo.

Por fim agradeço a todos os amigos, familiares, colegas e docentes do curso de pós-graduação em Engenharia Química da UFPR que tornaram este sonho possível.

“Never say never, because limits, like fears, are often just an illusion.”

**Michael Jordan**

## RESUMO

Estudos relacionados a novas fontes de energia e compostos químicos têm ganhado significativa relevância nos últimos anos. A busca por alternativas ao petróleo e outros combustíveis fósseis é um tópico amplamente divulgado na comunidade científica. Neste contexto, materiais como o bagaço de cana e óleos vegetais têm emergido como alternativas promissoras. O presente estudo se concentra na utilização do bagaço de cana, frequentemente disponível como subproduto de processos para produção de etanol, em um processo reacional com óleo de soja residual proveniente de fritura doméstica na presença de um solvente doador de hidrogênio, o qual visa a produção de bio-óleo e bio-carvão. As reações de coliquefação térmica foram conduzidas em um reator Parr® com capacidade de 300 mL, em temperaturas variando de 250 a 300 °C, diferentes razões mássicas de bagaço e óleo residual. Dois tipos de solvente foram empregados no processo reacional: água deionizada e uma mistura de água deionizada e etanol. Após as reações, empregou-se o solvente diclorometano (DCM) para realizar uma extração líquido-líquido visando a obtenção do bio-óleo. Posteriormente, um procedimento de filtração a vácuo foi realizado para separar as fases sólida e líquida, seguido por outra extração sólido-líquido com etanol, a fim de recuperar o bio-óleo residual ainda presente na fase sólida. O bio-óleo foi, então, submetido a um processo de evaporação para separar os solventes do produto desejado. Os resultados obtidos revelaram rendimentos de até 95% em bio-óleo, acompanhadas pela produção de bio-carvão em quantidades menores do que 10%. A caracterização dos produtos obtidos envolveu técnicas de FTIR para identificação dos compostos presentes nas amostras, análise termogravimétrica (TGA) para investigação do perfil de degradação dos materiais, determinação do poder calorífico superior (HHV) e análise de cromatografia gasosa (GC-FID). Dentre as diversas condições testadas neste estudo, aquela que apresentou melhores resultados de rendimento em bio-óleo foi a condição a 300 °C, razão mássica 1:3 de bagaço de cana para óleo residual e utilizando a mistura de solventes composta por água e etanol 50% (base mássica). As análises de FTIR, TGA e GC-FID evidenciaram que o bio-óleo de maior qualidade foi obtido sob estas condições específicas.

**Palavras-chave:** Bio-óleo. Bagaço de cana. Coliquefação Térmica. Óleo de Soja. Solvente.

## ABSTRACT

Studies regarding new sources of energy and chemicals have gained attention in the last few years. The search for alternatives for petroleum and other fossil fuels is a subject widely focused in the scientific community, and in this context biomasses as sugarcane bagasse and vegetable oils has emerged as promising alternatives. The present study is focused on using sugarcane bagasse, a material that is frequently available as a subproduct from ethanol production, in a reaction with residual soybean oil from domestic frying along with a hydrogen donor solvent to produce bio-oil and bio-char. The co-liquefaction reactions were carried out in a Parr® reactor with 300 mL capacity at temperatures ranged from 250 to 300 °C. Two types of solvent were used in the process: deionized water and a mixture of deionized water and ethanol. After the reaction a liquid-liquid extraction was performed using dichloromethane (DCM) as the solvent to obtain bio-oil. In sequence a vacuum filtration was performed to separate the solid from the aqueous and oil phase, following this process solid-liquid extraction, this time with ethanol was applied to obtain the residual bio-oil that was still present in the solid phase. The bio-oil was rotary evaporated to separate the solvents from the desired products. Yields of up to 95% in bio-oil were observed along with the production of bio-char in a lesser amount (up to 10%). For the analysis of the desired products, FTIR analysis were performed to identify the most abundant elements in the produced samples, also a TGA analysis were performed to observe the degradation profile of the products. High heating value (HHV) analysis were also performed along with gas chromatography (GC-FID). Among the reactions performed in this study, the one that showed the best in terms of bio-oil yield was performed at 300 °C, with a mass ratio (g) of 1:3 for sugarcane bagasse to residual oil and with the solvent mixture of water and ethanol (50% mass basis). The FTIR, TGA and GC-FID analysis showed that the bio-oil with the best quality was produced at this same condition.

**Keywords:** Bio-Oil. Hydrothermal Co-Liquefaction. Solvent. Soybean Oil. Sugarcane Bagasse.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estimativa da Produção Agrícola Brasileira em 2023. ....	5
Figura 2 - Produtos típicos obtidos da termoliquefação. ....	10
Figura 3 - Possíveis mecanismos de reação em processos de termoliquefação de biomassa.....	16
Figura 4 - Mecanismos de reação de termoliquefação dos componentes observados individualmente. ....	17
Figura 5 - Vaso em Aço Inox 316SS com capacidade de 300 mL; Reator Parr com manta de aquecimento e controlador de pressão; Controlador Parr 4848 respectivamente.....	22
Figura 6 - Separação da fase aquosa do bio-óleo + DCM no funil de separação. ....	23
Figura 7 - Processo experimental de obtenção do bio-óleo. ....	24
Figura 8 - Perfil de aquecimento e pressão das reações utilizando solvente água com 10 minutos de reação.....	31
Figura 9 - Perfil de aquecimento e pressão das reações utilizando como solvente a mistura etanol e água com 10 minutos de reação.....	32
Figura 10 - Perfil de aquecimento e pressão das reações utilizando como solvente a mistura etanol e água com 50 e 60 minutos de reação.....	32
Figura 11 - Perfil de aquecimento das reações utilizando como solvente a mistura etanol e água com 120 minutos de reação. ....	33
Figura 12 - Efeito do solvente no rendimento em bio óleo a 275 °C. W:EtOH: Razão mássica de água para etanol; S:(B+O): Razão mássica do solvente para os reagentes; TReação: Temperatura da reação em °C.....	35
Figura 13 - Efeito de diferentes temperaturas e solventes no rendimento em bio-óleo. W:EtOH: Razão mássica de água para etanol; S:(B+O): Razão mássica do solvente para os reagentes; B:O: Razão mássica do bagaço de cana para o ORF. ....	36
Figura 14 - Rendimento em bio-oleo em função do fator de severidade nas reações de HTL na presença de água como solvente em diferentes razões mássicas de bagaço de cana para ORF. Onde: 01:03; 01:02 e 01:01 são as razões mássicas de bagaço-de-cana para ORF utilizadas.....	38

Figura 15 - Rendimento em bio-óleo em função do fator de severidade nas reações de HTL na presença de água e etanol (1:1) como solventes e diferentes razões mássicas de bagaço e óleo. Onde 01:03; 01:02 e 01:01 são as razões mássicas de bagaço-de-cana para ORF utilizadas. ....	39
Figura 16 - Análise TGA para bio-óleos produzidos na presença de água como solvente e nas temperaturas de 250, 275 e 300 °C. B.O – 1: Bio-óleo produzido na temperatura de 275 °C; B.O – 2: Bio-óleo produzido na temperatura de 250 °C; B.O – 3: Bio-óleo produzido na temperatura de 300 °C. ....	43
Figura 17 - Análise TGA para bio-óleos produzidos na presença de água e etanol como solventes e nas temperaturas de 250, 275 e 300 °C. B.O – 15: Bio-óleo produzido na temperatura de 300 °C; B.O – 16: Bio-óleo produzido na temperatura de 250 °C; B.O – 17: Bio-óleo produzido na temperatura de 275 °C. ....	44
Figura 18 - Análise TGA para bio-carvões produzidos na presença de água e água e etanol como solventes e nas temperaturas de 250, 275 e 300 °C. B.C – 2: Bio-carvão produzido na temperatura de 250 °C utilizando água como solvente; B.C – 14: Bio-carvão produzido na temperatura de 280 °C utilizando água e etanol como solventes; B.C – 18: Bio-óleo produzido na temperatura de 290 °C utilizando água e etanol como solventes. ....	45
Figura 19 - Análises de FT-IR para bio-óleos produzidos na presença de água como solvente. B.O – 1: Bio-óleo proveniente da reação 1; B.O – 2: Bio-óleo proveniente da reação 2; B.O – 3: Bio-Óleo proveniente da reação 3. ....	47
Figura 20 - Análise FT-IR para bio-óleos produzidos na presença de água e etanol como solventes. B.O – 15: Bio-óleo proveniente da reação 15; B.O – 16: Bio-óleo proveniente da reação 16; B.O – 17: Bio-Óleo proveniente da reação 17. ....	49
Figura 21 - Análise FT-IR para os bio-carvões produzidos na presença dos solventes água; água e etanol. B.C – 2: Bio-carvão proveniente da reação 2; B.O – 15: Bio-carvão proveniente da reação 15; B.O – 18: Bio-carvão proveniente da reação 18. ....	50

Figura 22 - Envelope de fases para o sistema reacional de interesse: linhas representam as linhas de saturação para os componentes puros água e etanol. Os símbolos abertos representam as coordenadas de máxima temperatura e pressão atingidos durante os experimentos com água pura (triângulos azuis) e com a mistura água e etanol (quadrados pretos). Os pontos em cruz representam os pontos críticos dos componentes puros (cruz azul a água e cruz vermelha o etanol). A linha verde pontilhada representa a linha crítica da mistura água+etanol, calculada com a EdE-PR. ....54

Figura 23 - Envelope de fases para o sistema água+etanol com a projeção das curvas de aquecimento e resfriamento do sistema reacional, símbolo estrelas vermelhas e círculos respectivamente. ....55

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 BIO-ÓLEO .....	4
2.1.1 Matérias-primas para a produção de bio-óleo .....	5
2.2 PROCESSOS TÉRMICOS DE OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO .....	7
2.2.1 Pirólise .....	7
2.2.2 Termoliquefação .....	9
2.2.3 Coliquefação .....	10
2.2.4 Diferentes tipos de biomassa em reações de termoliquefação .....	11
2.2.5 Reações de termoliquefação: Cinética e mecanismos de reação .....	14
2.2.6 Fator de severidade .....	18
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
3.1 MATERIAIS .....	21
3.2 METODOLOGIA .....	21
3.2.1 Caracterização do bio-óleo e bio-carvão .....	25
3.2.1.1 TGA do bio-óleo e bio-carvão .....	26
3.2.1.2 FT-IR do bio-óleo e bio-carvão .....	26
3.2.1.3 Poder calorífico superior (HHV) .....	27
3.2.1.4 Cromatografia gasosa (GC-FID) .....	28
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
4.1 RENDIMENTO EM BIO-ÓLEO E BIO-CARVÃO .....	30
4.1.1 EFEITO DA RAZÃO MÁSSICA DE BAGAÇO DE CANA PARA ORF NO RENDIMENTO EM BIO-ÓLEO .....	34
4.1.2 EFEITO DO SOLVENTE E TEMPERATURA NO RENDIMENTO EM BIO-ÓLEO	35
4.1.3 EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO E TEMPERATURA NO RENDIMENTO EM BIO-ÓLEO .....	37
4.2 ANÁLISE TGA DO BIO-ÓLEO E BIO-CARVÃO .....	42

4.3 ANÁLISE FT-IR BIO-ÓLEO E BIO-CARVÃO .....	46
4.4 ANÁLISE HHV.....	51
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>58</b>
<b>APÊNDICE 1 – TABELA COMPLEMENTAR COM TODOS OS DADOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS REACIONAIS .....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Biocombustíveis e fontes de energia renováveis vêm ganhando mais espaço no cenário mundial devido ao crescente aumento da diferença entre a necessidade de energia e a quantidade de energia disponível sendo produzida (AHMED BALOCH et al., 2018). Entre as opções de novas fontes de energia e materiais, destaca-se o bagaço de cana. Cerca de 151 milhões de toneladas de bagaço de cana são geradas no mundo anualmente (AHMED BALOCH et al., 2018), parte deste material é utilizado para geração de energia a partir da queima em caldeiras e outros tipos de queimadores. Apesar de ser utilizado para este fim, isso corresponde a somente uma pequena parte do bagaço gerado e por conta disso é possível explorar o uso em outras aplicações, como na produção de biocombustíveis, óleos sintéticos, bio-carvão, combustíveis hidrogenados, entre outros (AHMED BALOCH et al., 2018).

A fim de promover novas aplicações para o bagaço de cana, alguns estudos têm sido realizados para produção de bio-óleo. Isso ocorre pela grande disponibilidade e por conta da falta de uma destinação correta para o bagaço residual. Além do bagaço de cana, outro material de suma importância e muito utilizado é o óleo de soja, que após o seu uso, principalmente em frituras domésticas ou comerciais, não possui um destino correto. Porém, apesar de ter sido utilizado, o óleo residual proveniente ainda possui um valor econômico podendo ser utilizado em outros processos, como na produção de ácidos graxos, ésteres etílicos ou metílicos e na produção de biodiesel (ALMEIDA, 2016). Estima-se que anualmente são produzidas cerca de 16,54 milhões de toneladas de óleo vegetal residual de fritura no mundo, tratando-se assim de um resíduo com alta disponibilidade (IRSYAD et al., 2023).

Processos térmicos são uma alternativa tecnicamente viável para o processamento de diversas biomassas e sua escalabilidade tem sido demonstrada para diversos tipos de matérias-primas. Dentre os processos térmicos, destacam-se os processos de liquefação hidrotérmica, também denominados termoliquefação ou hidrotermólise, os quais se aplicam principalmente a biomassas com alto teor de umidade. É possível produzir bio-óleo pelo processo de termoliquefação (HTL) de biomassa utilizando temperaturas na faixa de 250 a 400 °C, na presença de um solvente como água, etanol, glicerol ou misturas de solventes. A termoliquefação pode alcançar rendimentos de até 50% em bio-óleo e cerca de até 26% em bio-carvão. No entanto, ao se estudar os efeitos da mistura da biomassa com um agente lipídico o

rendimento da produção de bio-óleo pode ser aumentado, podendo alcançar até 80% de rendimento em bio-óleo, segundo alguns autores na literatura (ZHANG et al., 2021). Porém, cabe salientar que o rendimento em bio-óleo a partir de um processo HTL envolvendo uma biomassa lignocelulósica e óleos vegetais depende de diversos parâmetros de processos, tais como, tipo da biomassa (composição química, umidade, teor de acidez e etc.), razão biomassa:óleo, razão biomassa:solvente, temperatura e tempo de reação e que estudos experimentais para determinação das condições ótimas operacionais são fundamentais para o entendimento, modelagem, e otimização desse tipo de processos de transformações termoquímicas.

Para analisar a viabilidade técnica da produção de bio-óleo pela reação entre bagaço de cana e óleo de fritura usado, o presente estudo visa parametrizar o rendimento do processo de termoliqüefação com diferentes solventes; sendo eles água deionizada e a mistura de etanol e água, assim como caracterizar o bio-óleo obtido por meio destas reações. Neste sentido, tem-se os seguintes objetivos do presente trabalho.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar experimentalmente o processo de coliquefação de bagaço de cana e óleo residual de fritura na presença da mistura água e etanol como solventes doadores de hidrogênio para maximizar o rendimento em bio-óleo.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Estudar experimentalmente o processo de co-liqueção e a sinergia entre o óleo vegetal e o bagaço de cana;
- Avaliar o impacto direto do sistema de reação não-isotérmico na conversão e na qualidade do bio-óleo obtido;

- Estudar os efeitos de temperatura e solventes nas reações observando também a qualidade e quantidade de bio-óleo e o impacto do solvente no aumento de pressão do sistema;
- Estudar o efeito do tempo de reação e seu efeito no rendimento em bio-óleo, assim como na qualidade do bio-óleo obtido.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas informações relevantes sobre bio-óleo, bagaço de cana-de-açúcar, óleo residual de fritura e sobre os processos térmicos de obtenção do bio-óleo.

### 2.1 BIO-ÓLEO

A demanda por energia e materiais químicos cresce a cada dia, ao mesmo tempo, discussões sobre meio ambiente e a crítica do uso exacerbado de petróleo e seus derivados ganha força. Uma das variadas formas de contornar estes problemas tem sido a exploração e o uso de fontes renováveis para a obtenção de produtos químicos e de energia. Uma destas fontes é o bio-óleo, sendo uma possibilidade promissora para diminuir o uso de petróleo (MACHADO et al., 2022).

Bio-óleo pode ser obtido a partir de uma gama de processos térmicos, sendo os mais comuns, o processo de pirólise e a termoliquefação. Estes processos produzem principalmente bio-óleo e bio-carvão juntamente com uma fase gasosa e no processo de termoliquefação, uma fase aquosa, dependendo do tipo de biomassa que é introduzida no processo. No entanto, o processo de termoliquefação é mais interessante pelo fato de não ser necessário um tratamento prévio da biomassa. A termoliquefação atinge pressões altas (50 – 200 atm) e temperaturas médias a altas (250 – 400 °C). No processo de termoliquefação faz-se uso das propriedades críticas dos solventes para reduzir a resistência a transferência de massa entre solvente e biomassa (RAMIREZ; BROWN; RAINEY, 2015).

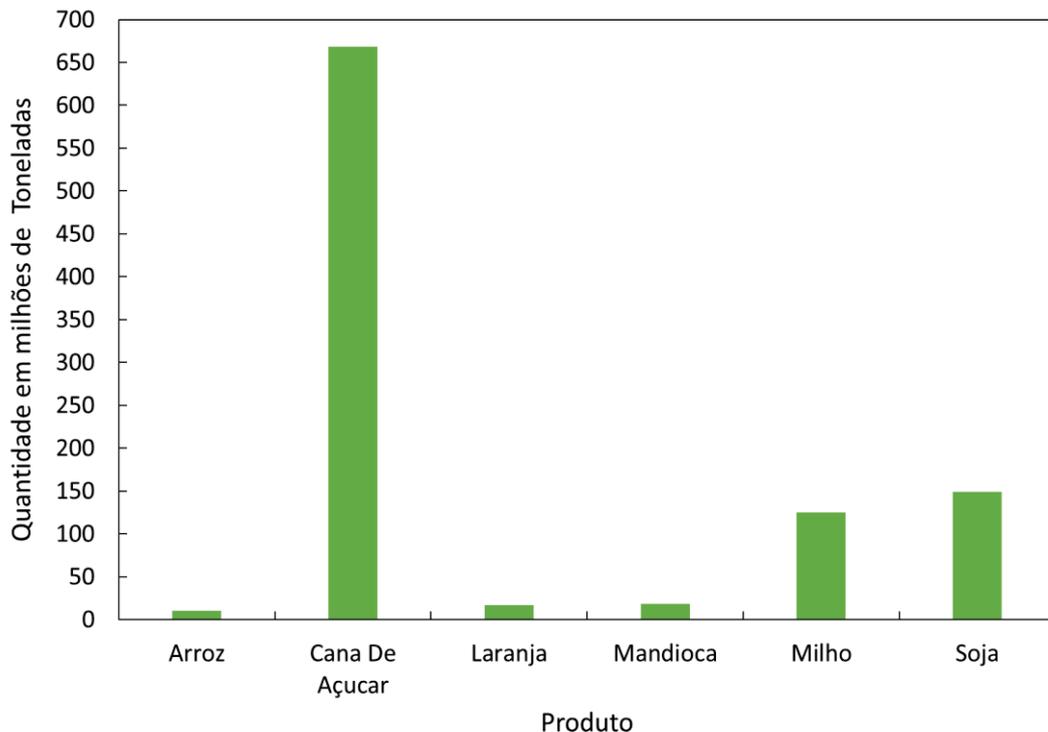
O bio-óleo pode ser definido como um líquido de cor preta, com tom amarronzado, contendo uma mistura complexa de álcoois, aldeídos, ácidos, fenóis e aromático; é bastante viscoso em temperatura ambiente (AHMED BALOCH et al., 2018). Para se produzir o bio-óleo, geralmente é empregado algum tipo de biomassa na presença um solvente que irá participar ativamente do processo. O solvente pode ser água, etanol, glicerol, entre outros tipos. A biomassa também possui uma grande variedade de possibilidades a serem utilizadas, podendo ser provenientes da agricultura, materiais presentes em estações de tratamento de água e esgoto e algas e microalgas. A reação pode ainda ser realizada na presença de algum material oleoso (lipídicos) que estará presente junto com a biomassa e o solvente. Esses materiais lipídicos podem ser óleos vegetais refinados ou não-refinados, ou ainda óleos

residuais provenientes de frituras domésticas, em restaurantes ou cozinhas industriais. No entanto, tudo isso depende da viabilidade econômica e da disponibilidade do material que será escolhido para ser usado no processo (ZHANG et al., 2021)

### 2.1.1 Matérias-primas para a produção de bio-óleo

Existe uma variada gama de materiais possíveis para se produzir bio-óleo. Geralmente o material principal é a biomassa lignocelulósica, material que é proveniente de resíduos de produtos agrícolas, podendo ser da cana-de-açúcar, soja, arroz, milho, entre outros. Em um país como o Brasil, a vantagem está na vasta quantidade de materiais naturais (ou resíduos agro-industriais) que podem ser usados, por se tratar de um país que possui uma grande área de plantio, várias atividades rurais e um clima favorável para os mais variados tipos de matérias-primas. A Figura 1 demonstra a estimativa da quantidade dos principais tipos de produtos agrícolas produzidos no Brasil no ano de 2023.

Figura 1 - Estimativa da Produção Agrícola Brasileira em 2023.



Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação Agropecuária, Levantamento Sistemático da Produção Agrícola.

Observa-se, a partir da Figura 1, a grande produção brasileira de cana-de-açúcar e de soja, com a cana sendo o principal produto agrícola do país, com uma estimativa de produção totalizando 660 milhões de toneladas no ano de 2023. Segundo a CONAB, os principais destinos para a cana-de-açúcar são a produção de etanol e de açúcar. Estima-se que para cada tonelada de cana utilizada, são produzidos 280 kg de bagaço. Somente no Brasil, no ano de 2023, a estimativa é de que sejam produzidas mais de 187 milhões de toneladas de bagaço de cana (AHMED BALOCH et al., 2018). Segundo o jornal O Estadão, no ano de 2021, 60% das indústrias utilizaram a biomassa proveniente da cana-de-açúcar para gerar energia elétrica gerando um excedente de 40% ou cerca de 68 milhões de toneladas destinados para outros usos, ou sem uma destinação própria. Este material excedente apresenta uma grande possibilidade para ser utilizado na produção de bio-óleo, pelo fato de não ter uma destinação correta em muitas das vezes e por se tratar também de um material de grande disponibilidade.

Além da cana-de-açúcar, outro produto agrícola de grande proporção no mercado brasileiro é a soja. Segundo o IBGE no ano de 2023 é estimada a produção de quase 150 milhões de toneladas de soja. A partir da soja, podem ser obtidos vários tipos de produtos como óleo de soja, massas prontas, mistura para bebidas, alimentos de dietas veganas e vegetarianas, entre outros. Estima-se que de toda a soja produzida, 16% são usados para a produção de óleo vegetal (IBGE, 2023).

Grande parte do óleo produzido é destinado à venda para a população geral, para ser utilizado em restaurantes ou em uso doméstico, mas também pode ser destinado para a indústria de biodiesel ou a outras indústrias para uso como produto intermediário (GRANDE et al., 2021). Após utilizado, o óleo de soja residual apresenta problemas para o ambiente. O descarte incorreto deste óleo gera contaminação do solo, entre outros problemas ambientais. Ao recolher este óleo residual e utilizá-lo em outros processos produtivos, como na produção de bio-óleo, o problema de destinação correta e o problema ambiental são minimizados (DE ROSSI et al., 2018).

Mundialmente, cerca de 16,54 milhões de toneladas de óleo residual de fritura são geradas anualmente. A principal fonte desse óleo vem de restaurantes, setor hoteleiro e de residências (IRSYAD et al., 2023). Tal óleo pode ser utilizado para

produção dos mais variados produtos, como sabões, glicerina, biodiesel e nos últimos anos, tem sido estudada a possibilidade da produção de bio-óleo e bio-carvão a partir desta matéria-prima (IRSYAD et al., 2023). Assim como o bagaço de cana, o óleo residual de fritura também demonstra ser uma matéria-prima de grande disponibilidade no mundo atualmente.

## 2.2 PROCESSOS TÉRMICOS DE OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO

Dentre os processos térmicos, os que apresentam maior interesse e têm demonstrado aplicabilidade e viabilidade técnica para transformação de biomassa em produtos de valor de mercado são os processos de pirólise e termoliquefação. Neste sentido, na sequência é apresentada uma breve revisão sobre estes dois tipos de processos térmicos destacando-se as principais características de ambos. Os processos de pirólise são aqui descritos e discutidos com o intuito de fornecer uma base de comparação com os processos de termoliquefação, de interesse geral no presente trabalho.

### 2.2.1 Pirólise

O processo de pirólise pode ser definido como um processo de degradação térmica de biomassa, na presença ou não de oxidantes. Podem existir no processo de pirólise, alguns subprocessos, como a pirólise primária, secundária e a pirólise rápida. No processo primário acontece principalmente a evaporação dos voláteis presentes na matéria prima. A pirólise é um processo bastante complexo em que seus produtos principais podem ser gasosos ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ ), bio-óleos e bio-carvão. A temperatura e pressão são fatores cruciais neste processo influenciando diretamente na conversão dos reagentes e na qualidade e quantidade de produtos obtidos (LIU et al., 2022).

O processo de pirólise tem algumas particularidades necessárias para que uma reação de qualidade satisfatória seja atingida. Alguns destes pontos podem ser destacados como o fato de ser necessário se trabalhar em temperaturas consideradas altas (na faixa de 300-1000 °C), deve se ter a ausência de oxigênio, ou seja, a atmosfera da reação deve ser inerte, os reagentes que farão parte da reação devem ter baixa umidade; sendo necessário a secagem dos materiais antes que a reação

aconteça, acarretando gastos maiores de energia no início do processo. Se algum destes requerimentos não for cumprido, o processo pode apresentar problemas ou o produto obtido pode ter baixa qualidade (AHMED BALOCH et al., 2018).

Ao se falar de biomassa e do tipo de produto preferido, sendo bio-óleo, produtos gasosos ou bio-carvão, o processo de pirólise possui diferentes classificações, sendo elas a Pirólise lenta; Pirólise rápida e Pirólise *flash*.

A pirólise lenta é classificada como um processo de aquecimento lento, com alto tempo de residência e temperaturas mais baixas (300 – 400 °C). Este tipo de pirólise apresenta grandes quantidades de carvão, sendo também chamado de processo de carbonização. Na pirólise rápida, o aquecimento ocorre de forma mais rápida e as temperaturas atingidas são consideradas médias (500 – 600 °C). Neste processo o tempo de residência é reduzido e o produto obtido em maior quantidade será o bio-óleo líquido. O último processo, chamado de pirólise *flash*, é um processo em que o aquecimento é feito de forma muito rápida e o tempo de residência é ainda menor se comparado com os outros dois processos. Na pirólise rápida, o produto que é preferencialmente formado é o bio-óleo, com conversões que podem chegar até 80%, também ocorrendo grande formação de uma fase gasosa. Este processo trabalha com temperaturas que vão de 800 °C até 1000 °C, sendo necessário um gasto energético elevado (LIU et al., 2022)

A escolha de equipamento é um fator que irá apresentar um grande impacto na reação de pirólise. Dependendo do produto desejado o processo de alimentação dos reagentes, o tipo de reator (leito fixo ou fluidizado), a pressão de reação, entre outros fatores terão impacto direto nos produtos obtidos. Por conta destes parâmetros é possível desenvolver processos de pirólise a partir do produto que se deseja obter (ZHANG et al., 2023).

De maneira geral, a pirólise de biomassa é caracterizada por um processo que exige alta demanda energética principalmente por conta da necessidade de secagem da matéria-prima e das altas temperaturas necessárias no processo reacional. Outro fator que pode ser destacado em processos de pirólise é a necessidade da adequação de todo o processo e equipamentos dependendo do produto de interesse.

### 2.2.2 Termoliquefação

Um dos processos mais estudados atualmente para conversão de biomassa em bio-óleo é o processo de termoliquefação. Ao contrário do processo de pirólise, a termoliquefação possui o benefício de utilizar materiais com quantidade expressiva de umidade, não sendo necessário nenhum processo de secagem ou pré-tratamento antes do processo reacional. Outro parâmetro a se considerar na termoliquefação é o fato de grande parte das reações resultarem em altas conversões de produtos (ZHANG et al., 2019).

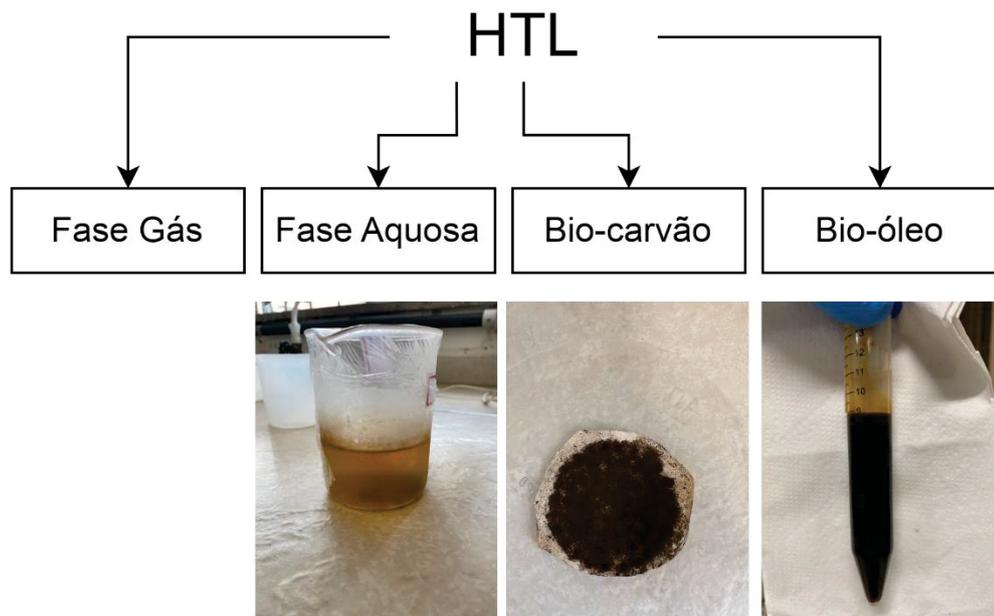
O processo HTL (*Hydrothermal Liquefaction* ou termoliquefação), pode ser dito também como uma “simulação” do processo natural de formação de combustíveis fósseis. Esse processo envolve principalmente a hidrólise dos carboidratos, proteínas e gorduras presentes no material inicial em compostos solúveis em água, para então ocorrer a desoxigenação do produto em bio-óleo, fases aquosas e gasosas e também em bio-carvão como coprodutos. O processo de hidrólise é afetado principalmente pela quantidade de água que será adicionada no processo, funcionando como um catalisador ácido-base, por conta dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  que fornece ao processo. Durante o processo é interessante trabalhar com a seletividade das reações, favorecendo a reação de hidrólise e desfavorecendo reações de re-polimerização e craqueamento para bio-carvão, o que pode ser feito por meio da adição de um catalisador (GOVINDASAMY; PRAVEEN KUMAR, 2022).

O bio-óleo produzido no processo de termoliquefação possui baixa quantidade de enxofre e nitrogênio, tem densidade e valor energético alto e pode ser considerado como neutro em  $CO_2$ . O bio-óleo proveniente da termoliquefação possui vários usos possíveis, tais como combustível para caldeiras, fontes de hidrogênio, uso em motores do ciclo diesel, bio-asfalto, formulações adesivas, entre outras aplicações (ZHANG et al., 2021). Ao ser armazenado, o bio-óleo produzido por HTL pode apresentar uma certa instabilidade, podendo levar a perda de compostos voláteis, re-polimerização e mudanças em sua composição química. Para resolver este problema, pode ser adicionado outro solvente na reação juntamente com a água, podendo ser tal solvente o etanol, metanol, acetona, entre outros. Ao se adicionar outros tipos de solventes, é constatado que a degradação do bio-óleo é retardada e que sua viscosidade sofre uma certa mudança (FORERO et al., 2022).

O processo HTL funciona em temperaturas e pressões brandas, utilizando na maioria das vezes água em condições subcríticas como solvente (200 – 380 °C).

Ainda, conforme mencionado, é possível utilizar matéria-primas com alto teor de umidade e os produtos geralmente resultam em fases líquida, gasosa, bio-óleo e uma fase sólida. A Figura 2 apresenta uma ilustração de como essas fases obtidas após um processo de HTL se apresentam (RAIKOVA et al., 2016).

Figura 2 - Produtos típicos obtidos da termoliquefação.



Fonte: Adaptado de RAIKOVA et al. (2016).

### 2.2.3 Coliquefação

Recentemente tem havido um crescente interesse não somente no processo de termoliquefação mas também em processos de coliquefação. Tal interesse se deve ao fato de existirem estudos constatando que durante a coliquefação as fases aquosa e gasosa são formadas em menor quantidade se comparados a processos de termoliquefação (YANG et al., 2018). Isso ocorre pelo fato dos radicais livres presentes na mistura reagirem com os intermediários que vão sendo formados durante a reação, resultando assim em uma maior conversão na produção de bio-óleo e assim pode favorecer economicamente o processo. Além disso, o potencial sinérgico de se misturar a biomassa com um material lipídico, sendo este proveniente dos mais variados tipos de óleos vegetais, resulta também em um bio-óleo com melhor

qualidade e com maior rendimento do que se comparado a reações de termoliquefação da biomassa lignocelulósica tão somente (YANG et al., 2018).

Ao se utilizar o processo de coliquefação, dois problemas são resolvidos. O primeiro deles se dá ao fato de existir abundância em resíduo de biomassa que muitas vezes não possui a destinação correta, ou seu uso é feito ainda de forma modesta, resultando assim em uma matéria-prima abundante e que ainda não apresenta uma finalidade definida. Outro grande problema é a destinação dos resíduos lipídicos, mais propriamente dos óleos e gorduras. O manuseio ou descarte inadequado de tais resíduos pode resultar na contaminação de águas urbanas e não urbanas também, sendo assim uma grande ameaça para a saúde humana (ZHANG et al., 2021). No entanto, o fato de possuírem ácidos graxos livres e uma certa quantidade de umidade, faz de óleos residuais uma ótima matéria-prima para uma reação de HTL. Diversos estudos têm sido apresentados utilizando diferentes tipos de óleos para se estudar o efeito sinérgico e a função do material lipídico na reação (LENG et al., 2018). Outros trabalhos, como os apresentados por (HE et al., 2021; LENG et al., 2018; TERI; LUO; SAVAGE, 2014) utilizaram diferentes fontes lipídicas e lignocelulósicas e apontam que a reação empregando estes dois materiais em conjunto apresenta uma maior decomposição da lignina, produzindo maiores quantidades de compostos benzenodióis e fenóis e melhorando assim a qualidade do bio-óleo e o rendimento da fase aquosa (HU et al., 2018). Outras reações que demonstram o efeito sinérgico de se produzir bio-óleo em uma mistura de biomassa com uma fonte de lipídio, são dadas pelo fato que durante o processo tal efeito facilita a reestruturação molecular ou reação de desidratação de ácidos carboxílicos e aldeídos em ésteres, ou seja, após vários estudos, pode-se inferir que a interação entre celulose, hemicelulose e lignina com uma fonte lipídica pode resultar em um rendimento maior de bio-óleo (PEDERSEN et al., 2015).

#### 2.2.4 Diferentes tipos de biomassa em reações de termoliquefação

É possível utilizar uma vasta gama de biomassas para reações de termoliquefação e de coliquefação. A biomassa é composta principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Cada tipo de biomassa poderá apresentar uma conversão em bio-óleo, assim como uma composição diferente no bio-óleo obtido. A Tabela 1 a seguir apresenta vários tipos de biomassas utilizadas

em diferentes reações de termoliquefação, assim como os respectivos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio presentes em cada bio-óleo obtido. A Tabela 1 é composta de informações obtidas a partir de vários estudos e adaptados para o presente trabalho.

Tabela 1: Diferentes tipos de biomassa utilizados para reações de termoliqüefação.

Autor	Matéria-Prima	Composição Elementar				HHV bio-óleo (MJ/Kg)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Conversão Em bio-óleo (%)
		C (%)	H (%)	N (%)	O (%)				
VARDON et al., 2011	Spirulina sp	68,9	8,9	6,5	14,9	0,86	300	10-12	32,6
	Esterco de porco	71,2	9,5	3,7	15,6	0,12	300	10-12	30,2
	Lodo anaeróbico	66,6	9,2	4,3	18,9	0,97	300	10-12	9,4
CHENG et al., 2017	Nannochloropsis salina	55,9	7,8	2,8	23,3	2,8	310-350	-	18,1-27,5
LAVANYA et al., 2016	Galdieria sulphuraria (CCMP1776)	44,5	7,7	9,5	25,4	3	310-350	-	40-54,30
	Arthrospira platensis	74,5	10,2	6,8	7,5	1	250-350	18	30
	Tetraselmis sp	71,4	9,5	5,7	12,3	1,1	250-350	18	29
LÓPEZ BARREIRO et al., 2015	Almeritansis sp	73,2	9,3	5,1	0,8	11,7	-	-	42,6
	Gaditana sp	74,2	9,3	4	0,6	11,8	-	-	50,8
YAN et al., 2019	Ulva prolifera	46,2	7,4	3	43,2	0,2	270, 290 and 310	4,3-7,0	26,7
CAPORGNO et al., 2016	Macroalgae	77,6	4,9	3,4	-	0,3	240-300	3,2-8,9	54,2
	Oceana	43,59	5,56	4,69	46,16	-	260, 280, and 300	-	15,8
KAUR et al., 2019	Resíduo de Mamona	51	7	9	0,6	28,8	250-400	-	46
VALDEZ et al., 2012	Nannochloropsis sp	70,5	7,8	4	17	0,7	350	-	17,6
ANASTASAKIS; ROSS, 2015	L. digitata	72,8	7,7	3,7	14,9	0,8	350	-	9,8
	L. hyperbore	74,5	7,9	3	14	0,6	350	-	13
	L. saccharina	73,8	8	3,8	14	0,8	350	-	17,8
	A. esculenta	49,1	3,8	0,7	43,5	0,2	50-350	-	26
ANASTASAKIS et al., 2018	Miscanthus sp	50,6	7	11,8	23,3	0,8	50-350	-	33
	Spirulina sp	46,2	7,4	3	43,2	0,2	260-300	4,3-7,0	32,2-34,8
MA et al., 2020	Ulva prolifera macroalgae	46,9	6,9	10,7	35,5	-	400	40	22
ZHANG et al., 2018	Spirulina platensis	37,06	5,66	4	34,55	-	280-350	5-21	26-31
HAN et al., 2019	Tetraselmis sp.	43,71	6,65	1,73	47,91	-	240-340	3,2-15	46,8
TEKIN, 2015	Sementes de Oliveira	45,68	6,93	10,08	36,34	0,97	300	8,6	39,65-44,07
VLASKIN et al., 2018	Arthrospira platensis	44,11	7,98	0,7	46,75	0,46	300-360	10-20	22,2
HE et al., 2021	Espiga de milho	30,96	2,34	2,67	63,62	0,41	300-360	10-20	19,3
PEDERSEN et al., 2015	Esterco de gado	50,39	6,19	0,19	43,23	-	380-400	-	38,05-52,26
	Choupo	-	-	-	-	-	-	-	-
HU et al., 2017	Algas Marinhas	-	-	-	-	-	-	-	-
POSMANIK et al., 2017	Casca de arroz	39,8-75,5	6,9-11,4	0,1-14,04	20,6-53,2	-	400	40	35,18
	Restos Alimentícios	44,8	5,8	0,2	49	0,1	200-350	5-20	67
BALOCH et al., 2021	Bagaço-de-cana	42,62	5,18	1,18	39,27	0,41	280	-	38,42
*ZHANG et al., 2021	Casca de arroz	42,62	5,18	1,18	39,27	0,41	250-350	1	88,77

Nota: \*Reação de co-liqüefação.

Fonte: O Autor, 2023.

Como pode ser observado na Tabela 1, existem os mais variados tipos de biomassa que podem ser utilizados como matéria-prima para reações de termoliquefação. Observa-se que o rendimento máximo em bio-óleo atingido nestes estudos foi de 88,77% obtido a partir de reações de coliquefação de casca de arroz na presença de óleo residual utilizando como solvente água deionizada (ZHANG et al.,2021). O bio-óleo com maior poder calorífico superior (HHV) foi de 39,07 MJ/Kg. Tal bio-óleo foi obtido a partir da casca de arroz como biomassa na presença de óleo vegetal residual e utilizando como solvente água deionizada (ZHANG et al.,2021). Por conta dos valores mais expressivos terem sido obtidos a partir de reações de coliquefação de biomassa na presença de um agente lipídico indica que tais reações são promissoras para se produzir bio-óleo.

#### 2.2.5 Reações de termoliquefação: Cinética e mecanismos de reação

A termoliquefação (HTL) da biomassa é o processo termoquímico de conversão de biomassa em combustíveis líquidos por processamento em um ambiente de água a elevadas temperaturas e pressões por tempo suficiente para “quebrar” a estrutura biopolimérica sólida em, principalmente, líquidos (ELLIOT et al, 2015). A química da termoliquefação é complexa e altamente dependente do substrato (TOOR et al, 2011).

Uma vez que o mecanismo e cinética das reações de HTL são compreendidos de forma abrangente, o projeto e o desenvolvimento de unidades de produção de bio-óleo em larga escala se tornam mais viáveis e o processo pode ser otimizado para um maior rendimento de bio-óleo e produtos químicos de valor agregado (MISHRA et al, 2022).

Segundo GOLLAKOTA et al. (2018), o mecanismo da termoliquefação não está amplamente elucidado na literatura. No entanto, esse mecanismo compreende três etapas principais: despolimerização seguida de decomposição e recombinação.

A operação do processo HTL depende de vários parâmetros, tais como características da matéria-prima e condições de reação que levam à formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos em diferentes composições e rendimentos (KUMAR, 2022). Nesse contexto, como a biomassa é uma mistura complexa de carboidratos, lignina, proteínas e lipídios, e a química da reação e os mecanismos de liquefação da biomassa também são complexos (GOLLAKOTA, 2018).

Segundo HEIDARI et al. (2019), diversas reações ocorrem durante o processo e a natureza detalhada dos caminhos de reação ainda não são totalmente compreendidos. No entanto, como a hidrólise possui menor energia de ativação do que a maioria das outras reações, pode-se afirmar que a HTL é governada pela hidrólise. Os autores ainda explicam que durante a hidrólise, as ligações éster e éter da hemicelulose (em  $T > 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), celulose (em  $T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e lignina (em  $T > 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se decompõem em diferentes fragmentos. As próximas duas reações importantes são a desidratação e a descarboxilação, as quais são responsáveis pela redução das razões H/C e O/C no produto final.

Por descarboxilação, os grupos carboxila e carbonila degradam e liberam  $\text{CO}_2$  e CO. Durante a reação de polimerização na qual participam alguns dos fragmentos altamente reativos das reações anteriores, duas moléculas se combinam, resultando na formação simultânea de uma molécula maior e liberação de uma molécula pequena (geralmente água).

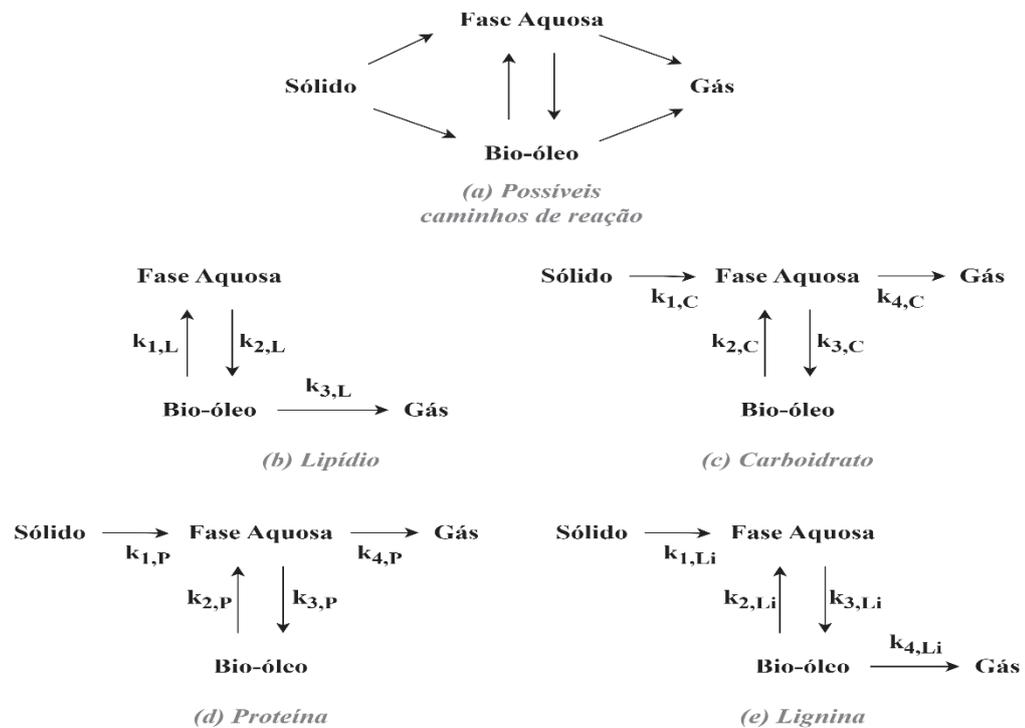
A modelagem cinética refere-se à descrição matemática de mudanças nas propriedades do sistema de interesse, como resultado de mudanças nos parâmetros operacionais, como tempo e temperatura (HEIDARI et al, 2019).

Ainda segundo HEIDARI et al. (2019), os modelos cinéticos são específicos para o tipo de matéria-prima. Ou seja, não existe um modelo genérico pelo qual o comportamento cinético de qualquer matéria-prima sob condições de HTL pode ser estudado. Isso ocorre porque cada biomassa lignocelulósica tem uma porcentagem diferente de hemicelulose, celulose e lignina.

Na análise cinética da HTL, o primeiro passo é coletar dados (rendimentos de hidrocarbonetos em relação à temperatura e tempo). Em seguida, analisam-se a distribuição do produto e os padrões de conversão e também se propõe uma rede de reações. Posteriormente, equações diferenciais para a cinética da HTL são desenvolvidas usando a rede de reação e os parâmetros de Arrhenius (ordem de reação, energia de ativação e fator de frequência) são obtidos por cálculos de regressão não-linear usando métodos matemáticos e estatísticos ou ajuste de dados. Por fim, a análise do mecanismo de reação é realizada usando o modelo estabelecido (HAO et al., 2023).

Para a termoliquefação de biomassa, Obeid et al., (2015) propuseram os mecanismos de reação ilustrados na Figura 3, considerando as fases presentes no processo.

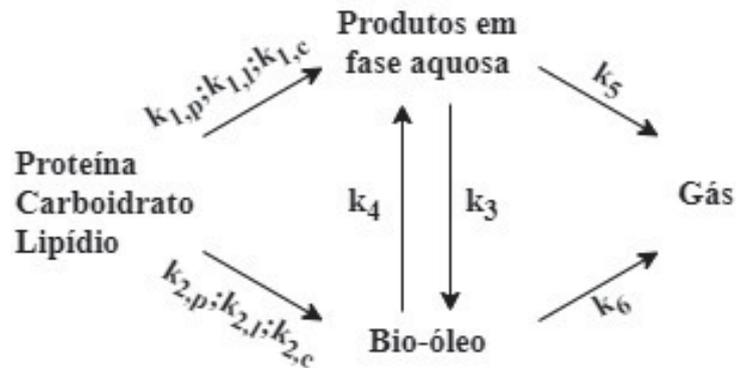
Figura 3 - Possíveis mecanismos de reação em processos de termoliquefação de biomassa



Fonte: Obeid et al., (2015).

De modo semelhante, Kumar (2022) propôs os mecanismos de reação analisando individualmente os principais componentes da biomassa, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismos de reação de termoliquefação dos componentes observados individualmente.



Fonte: Kumar, 2022.

Onde as taxas de reação são obtidas a partir das equações de 1 a 6:

$$\frac{d(x_{1,p})}{dt} = -(k_1(p) + k_2(p)) * x_1(p) \quad (1)$$

$$\frac{d(x_{1,l})}{dt} = -(k_1(l) + k_2(l)) * x_1(l) \quad (2)$$

$$\frac{d(x_{1,c})}{dt} = -(k_1(c) + k_2(c)) * x_1(c) \quad (3)$$

$$\frac{d(x_3)}{dt} = -(k_3 + k_6) * x_3 + k_2(p) * x_1(p) + k_2(l) * x_1(l) + k_2(c) * x_1(c) + k_4 * x_3(4)$$

$$\frac{d(x_2)}{dt} = -(k_4 + k_5) * x_2 + k_1(p) * x_1(p) + k_1(l) * x_1(l) + k_1(c) * x_1(c) + k_3 * x_2 \quad (5)$$

$$\frac{d(x_4)}{dt} = k_5 * x_2 + k_6 * x_3 \quad (6)$$

Onde:

- $x1(p)$ : Fração mássica de proteínas;
- $x1(l)$ : Fração mássica de lipídios;
- $x1(c)$ : Fração mássica de carboidratos;
- $x2$ : Fração mássica de fase aquosa;
- $x3$ : Fração mássica de bio-óleo;
- $x4$ : Fração mássica de fase gasosa;
- $k1(p)$ : Constante cinética de reação de fase aquosa a partir de proteínas;
- $k1(l)$ : Constante cinética de reação de fase aquosa a partir de lipídios;
- $k1(c)$ : Constante cinética de reação de fase aquosa a partir de carboidratos;
- $k2(p)$ : Constante cinética de reação de bio-óleo a partir de proteínas;
- $k2(l)$ : Constante cinética de reação de bio-óleo a partir de lipídios;
- $k2(c)$ : Constante cinética de reação de bio-óleo a partir de carboidratos.

Com base nas Figuras 3 e 4 é possível observar os possíveis mecanismos de reação da termoliquefação em que os modelos consideram as composições em termos de lignina, carboidratos, proteínas e lipídios (GOVINDASAMY; PRAVEEN KUMAR, 2022).

Para a produção de bio-óleo é necessário que as reações de formação de bio-óleo sejam favorecidas. Por conta disso é possível adicionar catalisadores, alterar parâmetros como temperatura e pressão e ainda adicionar diferentes solventes para impactar favoravelmente os fatores cinéticos  $k2$  de formação de bio-óleo a partir da biomassa e  $k3$  de formação a partir da fase aquosa que estão apresentados na Equação 4 (GOVINDASAMY; PRAVEEN KUMAR, 2022). A Figura 4 indica que após a formação do bio-óleo acontecem reações que transformam este produto em uma fase aquosa ou gasosa. Para que estas reações não aconteçam, ou sejam minimizadas, é necessário que as constantes cinéticas  $k4$  e  $k6$  sejam desfavorecidas.

#### 2.2.6 Fator de severidade

O fator de severidade em uma reação de termoliquefação é um parâmetro que pode utilizado como um fator cinético, também chamado de “pseudo-cinético” para reações termoquímicas, onde exista um fracionamento de biomassa em condições não-isotérmicas. A ideia geral de se utilizar o fator de severidade como medida de

variável independente para a cinética de uma reação é relacionar no mesmo domínio a temperatura e tempo de reação em um só parâmetro (Montané et al. 1988). Tal fator foi proposto inicialmente nos estudos desenvolvidos por Carrasco e Chornet (1986), Bouchard et al. (1986) e Heitz et al. (1986). O fator de severidade ( $S_0$ ) pode ser calculado a partir da Equação (7).

$$S_0 = \log\left(\int_0^t \exp\left[\frac{T-T_b}{w}\right] dt\right) \quad (7)$$

Onde:

t: tempo de reação em minutos;

T: Temperatura em °C;

T<sub>b</sub>: Valor de referência de temperatura de 100 °C;

w: Parâmetro fixo de 14,75.

O valor de  $w$  é fixado em 14,75 pois ele corresponde a energia de ativação de hidrólise de hemicelulose (ROGALINSKI et al., 2008). O valor de  $T_b$  é fixado em 100 °C (ROGALINSKI et al., 2008).

### 2.3. Considerações Gerais

Processos térmicos de biomassa para produção de bio-óleo podem ser divididos principalmente em dois tipos, pirólise e termoliquefação. Reações de pirólise apresentam demanda energética elevada, uma vez que necessitam que a biomassa passe por uma pré-secagem e utilizam temperaturas elevadas para que a reação seja possível. Processos de termoliquefação apresentam vantagens se comparados a pirólise, principalmente pela economia com o gasto energético, utilização de temperaturas mais brandas e o fato de não ser necessário um processo de pré-secagem.

Estudos demonstram que é possível realizar reações de termoliquefação de biomassa na presença de um solvente ou em uma mistura de solventes, conversões em bio-óleo de até 54% podem ser obtidas, porém para que a produção de bio-óleo seja economicamente viável é necessário atingir conversões maiores. Outro fator que

pode ser um empecilho para reações de termoliquefação é a pouca disponibilidade da biomassa que será utilizada como matéria-prima, para minimizar este efeito é possível utilizar como matéria-prima o bagaço de cana, um material produzido em larga escala em países como o Brasil.

A literatura demonstra que é possível obter um efeito sinérgico a partir da mistura de biomassa com uma fonte lipídica, como óleos vegetais e gorduras, em reações de termoliquefação obtendo um processo chamado de coliquefação (ZHANG et al., 2021). Este efeito sinérgico é dado pelo fato de que bio-óleo produzido a partir da coliquefação apresenta melhores propriedades térmicas, não degradando ao ser armazenado e com maiores rendimentos podendo ser obtidos (FORERO et al., 2022).

Segundo estudos conduzidos na universidade de Aarhus em 2013 a produção de bio-óleo através de termoliquefação se demonstrou como o processo mais promissor para se produzir biocombustíveis por conta de sua versatilidade na utilização de matérias primas, por seus valores de poder calorífico obtidos serem considerados altos e por conta de ser possível obter biodiesel, combustível de aviação e biogasolina através de processos de hidrogenação ou outros processos e tecnologias já existentes em refinarias (AARHUS UNIVERSITY, 2013).

O presente trabalho visa utilizar bagaço de cana e óleo vegetal residual de fritura em um processo de coliquefação para geração de bio-óleo, tal processo ainda foi pouco estudado. O presente estudo contribui no estudo do uso de uma matéria prima abundante mundialmente como é o bagaço de cana na presença de um agente lipídico que representa problemas ao meio ambiente se manuseado erroneamente (ZHANG et al., 2021). Ao realizar reações de coliquefação com estes produtos como matéria prima se estuda um processo promissor para geração de bio-óleo de qualidade utilizando materiais abundantes.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados nas reações de coligação, assim como a metodologia utilizada para o processo reacional e de separação dos produtos e solventes. Serão também apresentados os métodos utilizados para cálculo do rendimento e caracterização do bio-óleo.

#### 3.1 MATERIAIS

Óleo de soja residual de fritura (ORF) foi obtido a partir de uma série de frituras de alimentos, de uma residência localizada no bairro Jardim das Américas, região da cidade de Curitiba-PR. Este óleo é uma mistura de óleos de várias marcas presentes nos supermercados da cidade não tendo uma distinção de somente uma marca ou um tipo de óleo. Também não existe um número exato de frituras em que o ORF foi utilizado. O ORF foi filtrado em uma peneira doméstica para retirada de resíduos com tamanho significativo. Após essa filtragem foi realizado outro processo de filtração em papel filtro, para retirada de qualquer outro tipo de impurezas sólidas de menor tamanho, que não foram retiradas na primeira filtragem. Tais impurezas são em sua maioria, resto de alimentos que foram fritos.

Água deionizada foi utilizada como solvente em algumas das reações estudadas e em outras utilizou-se mistura de água deionizada + etanol (Neon® 99,5% de pureza).

No processo de extração do bio-óleo e limpeza do reator e na filtração a vácuo são utilizados os solventes diclorometano (DCM) (Neon ® 99,5% de pureza) diretamente na mistura reacional presente no reator e na extração no processo de filtração a vácuo e o etanol para a segunda extração realizada na filtração a vácuo.

#### 3.2 METODOLOGIA

As reações de coligação foram feitas em um Reator Parr® com um controlador modelo 4848 presente no LACTA/UFPR. O reator consiste em um vaso de aço inox 316SS de 300 mL, uma manta elétrica de aquecimento e um sistema com agitação mecânica, conforme indicado na Figura 5.

Figura 5 - Vaso em Aço Inox 316SS com capacidade de 300 mL; Reator Parr com manta de aquecimento e controlador de pressão; Controlador Parr 4848 respectivamente.



Fonte: O Autor, 2023.

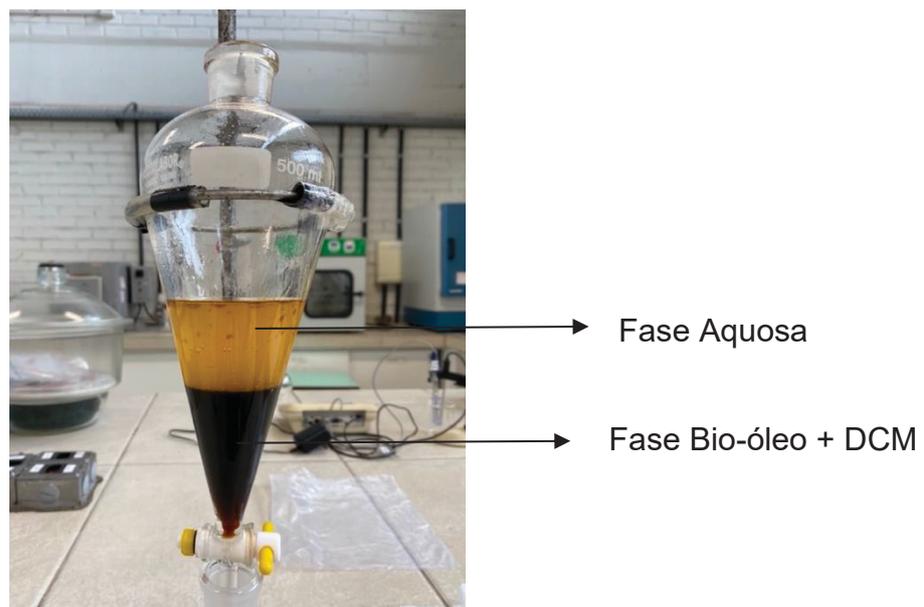
Os experimentos foram feitos pesando-se previamente as matérias-primas em uma balança analítica, seguindo as razões mássicas de 1:3, 1:2, 1:1 e 1:0 bagaço de cana para ORF, e 1:9 de massa total de reagentes para os solventes. Para reações com a mistura de solventes água deionizada e etanol a razão mássica utilizada foi de 1:1.

Após todos os materiais serem pesados eram então levados ao reator, o mesmo era fechado e o processo reacional era iniciado. Foram utilizados tempos de reação de 10, 50, 60 e 120 minutos, contados a partir do momento em que a temperatura de reação desejada era atingida. As temperaturas utilizadas para as reações foram de 250, 275, 280, 290 e 300 °C. Após o processo reacional, o reator era então resfriado até uma temperatura de aproximadamente 30 °C. Ao se atingir essa temperatura o reator era aberto e utilizado o solvente DCM (cerca de 60 mL) para a recuperação do produto (bio-óleo). Tal solvente é utilizado devido a afinidade com o bio-óleo e possibilitar uma separação de fases entre o bio-óleo e a fase aquosa gerada, ocasionando também uma inversão de fases (fase aquosa fica como sobrenadante), uma vez que a adição do DCM ao bio-óleo leva a uma fase mais pesada que a fase aquosa facilitando a decantação da fase de interesse e a separação no funil de separação.

Os procedimentos reacionais descritos acima foram realizados introduzindo  $N_2$  (White Martins) no reator antes do início da reação para que a atmosfera pudesse ficar inerte. Após conectado o cilindro contendo o gás as válvulas do reator e do cilindro eram abertas e o gás era purgado por cerca de 3 minutos, após isso as válvulas eram fechadas e a atmosfera no interior do reator era considerada como inerte.

Depois da abertura do reator e da adição do DCM, o material era levado para uma filtração a vácuo (bomba de vácuo Solab® SL 60) o material utilizado como meio de filtração era papel filtro. O filtrado era levado para uma separação de fases em um funil de separação, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Separação da fase aquosa do bio-óleo + DCM no funil de separação.



Fonte: O Autor, 2023.

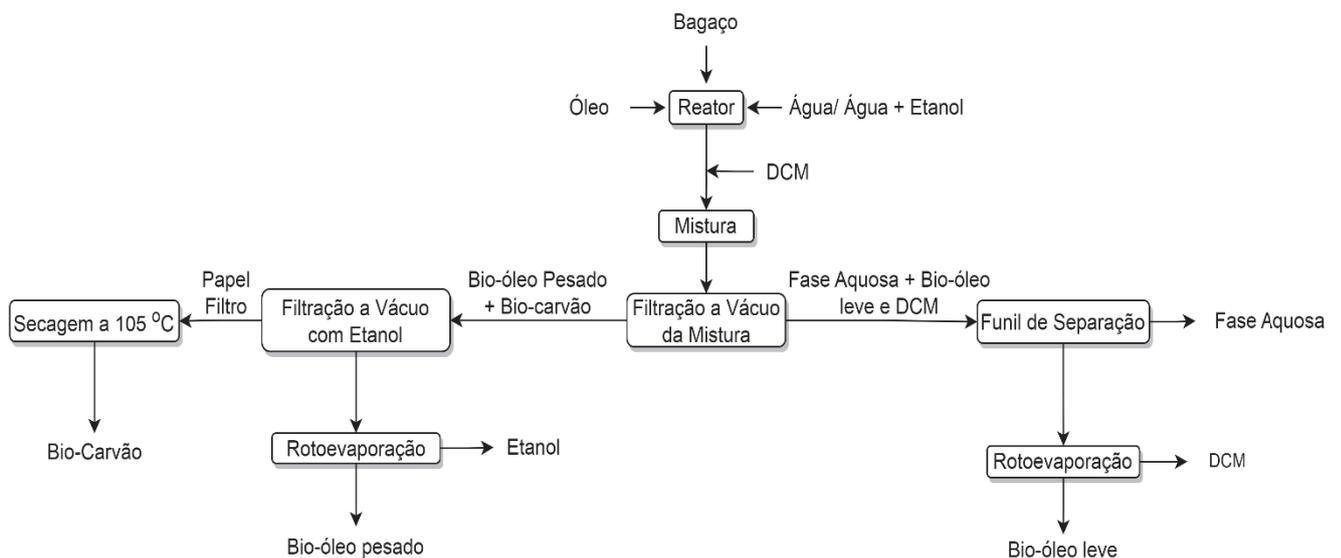
Fica então no papel filtro utilizado na filtração a vácuo, um bio-óleo residual em conjunto com a fase sólida e este era submetido a uma extração sólido-líquido com etanol durante outro processo de filtração a vácuo, obtendo-se assim um composto de etanol + bio-óleo (denominado bio-óleo pesado) e a fase sólida no filtro de papel utilizado. Para ambos os processos de extração utilizados, cerca de 60 mL de solvente foram utilizados (DCM ou Etanol). A eficácia da extração foi observada

visualmente, uma vez que o processo era finalizado quando após o filtro o solvente utilizado estava visualmente incolor.

A fase sólida era levada à uma estufa (LabStore®) para secagem a 105 °C por 24 h para obter-se o bio-carvão sem a presença de umidade ou de solvente residual. As duas fases líquidas que contém o bio-óleo leve e pesado eram levadas para evaporação em evaporador rotativo (IKA® modelo RV10 digital) para separar os solventes dos produtos desejados.

O mesmo procedimento experimental descrito acima foi feito utilizando somente água como solvente e uma mistura de 50% água deionizada e 50% etanol para estudar o uso de um solvente diferente e observar o seu efeito no rendimento em bio-óleo e na composição do bio-óleo obtido. As temperaturas utilizadas com este tipo de solvente foram de 250, 275, 280, 290 e 300 °C. Um resumo do processo experimental pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Processo experimental de obtenção do bio-óleo.



Fonte: O Autor, 2023

Após este processo o solvente e o bio-óleo eram separados, tanto a fase leve quanto a pesada, os solventes recuperados eram armazenados para uso futuro. O bio-óleo era resfriado e pesado em balança analítica para determinação do rendimento em bio-óleo da reação. O rendimento em bio-óleo é dado pela equação 9 a seguir:

$$X_{bo}(\%) = \left( \frac{\dot{m}_{bo}}{(\dot{m}_{bc} + \dot{m}_{of})} \right) \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$\dot{m}_{bo}$ : Massa de bio-óleo total obtida;

$\dot{m}_{bc}$ : Massa de bagaço de cana inicial do processo, em base seca;

$\dot{m}_{of}$ : Massa de ORF inicial do processo.

O bio-carvão obtido no processo era obtido a partir da secagem da fase sólida em estufa a 105 °C que permaneceu no filtro de papel após a última filtração a vácuo realizada. Para calcular o rendimento obtido foi utilizada a equação 10:

$$X_{bc}(\%) = \left( \frac{\dot{m}_{bic}}{\dot{m}_{bc}} \right) \times 100 \quad (10)$$

Onde:

$\dot{m}_{bic}$ : Massa de bio-carvão obtida;

$\dot{m}_{bc}$ : Massa de bagaço de cana inicial do processo, em base seca.

O fator de severidade foi calculado a partir de equação 7. A integral presente na equação foi resolvida numericamente pelo método do Trapézio, a partir dos pontos experimentais dos perfis de temperatura *versus* tempo coletados durante cada experimento (reação). O fator de severidade é um valor obtido da cinética de reações isotérmicas de termoliquefação de biomassa. Os valores de fator de severidade obtidos de cada reação foram comparados para um melhor entendimento do seu impacto no rendimento em bio-óleo das reações.

### 3.2.1 Caracterização do bio-óleo e bio-carvão

O bio-óleo e o bio-carvão foram caracterizados pela técnica de TGA para analisar as características da perda de massa do bio-óleo e do bio-carvão em função da temperatura. Uma análise FT-IR foi feita para apontar grupos funcionais presentes no material e identificar possíveis compostos baseados nos grupos funcionais obtidos.

Foi feita também uma análise GC-FID para identificação de grupos de hidrocarbonetos, triacilgliceróis e ácidos graxos livres presentes na amostra. Para medida do poder calorífico superior (HHV) do bio-óleo, bio-carvão, bagaço de cana e do ORF foi utilizado o método ASTM D5468 no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) da UFPR.

#### 3.2.1.1 TGA do bio-óleo e bio-carvão

Para analisar o comportamento dos materiais em função da variação da temperatura foi aplicada a análise TGA (análise termogravimétrica). Esta técnica pode ser descrita como uma técnica em que a massa de alguma substância é monitorada em função do tempo ou temperatura. Pelo fato do composto ser exposto a uma temperatura e atmosfera controlados, a TGA pode ser descrita também como uma técnica em que um material é aquecido ou resfriado e observa-se sua variação de massa (PERKINELMER, 2015).

No presente trabalho a análise TGA foi aplicada principalmente para observação da perda de massa e decomposição do bio-óleo e bio-carvão durante o aquecimento do material, isso foi estudado para observar a presença de umidade e de compostos voláteis nos produtos obtidos. A TGA foi feita utilizando o analisador TGA 4000®, a temperatura utilizada variou de 30 a 800 °C, o gás utilizado foi o gás N<sub>2</sub> e a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min.

#### 3.2.1.2 FT-IR do bio-óleo e bio-carvão

A FT-IR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) é o tipo de análise que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância qualquer, podendo ser utilizada na identificação de um composto ou na investigação da composição química total. O princípio de funcionamento da FT-IR consiste no fato do material ser colocado em um meio cristalino, após isso um feixe de radiação é passado pelo material, saindo do meio mais denso, no caso o cristal, para um meio menos denso, na amostra. Após a essa passagem, existe uma reflexão e um desvio, ao se observar o ângulo do desvio é

possível estimar os grupos funcionais presentes na amostra (SETIC-UFSC, 2022). A análise FTIR foi realizada utilizando o analisador Bruker Alpha II®. Como meio cristalino foi utilizado brometo de potássio (KBr). Para que o KBr pudesse obter a qualidade necessária para o uso na análise de FT-IR foi necessário um processo de secagem em estufa a 105 °C por 24 horas para que toda a umidade fosse retirada. Após a secagem o KBr é submetido a um processo de maceração e pastilhamento por pressão (10 bar) para que uma pastilha cristalina e translúcida seja obtida. Após este processo o bio-óleo é espalhado pela pastilha e a análise de FT-IR é realizada. Para a análise FT-IR do bio-carvão, a amostra passa pelo processo de maceração e pastilhamento juntamente com o KBr.

### 3.2.1.3 Poder calorífico superior (HHV)

O poder calorífico superior (HHV) pode ser definido como a energia total que é liberada quando o combustível é queimado na presença de ar. O HHV representa o máximo de energia que pode ser utilizado de uma fonte (BILGEN; KAYGUSUZ, 2008). O HHV é uma das características mais importantes para se descobrir a aplicabilidade de um certo combustível (DASHTI et al., 2019).

O método utilizado neste trabalho para definição do HHV do bio-óleo, bio-carvão, bagaço de cana e ORF foi o definido pela ASTM D5468. Tal método consiste em determinar o valor do poder calorífico de materiais considerados como “resíduos” a partir de um calorímetro isoperibol, de bomba adiabática ou isoperibol com isolamento utilizando sensores de temperatura eletrônicos, controladores do calorímetro automáticos e uma análise subsequente das cinzas ou resíduos do processo (Standard Test Method for Gross Calorific and Ash Value of Waste Materials, 2023).

No presente trabalho o calorímetro utilizado foi o AC500 da LECO®. O procedimento de medição consiste na adição da amostra a ser analisada a um recipiente, após esta adição um algodão é colocado em contato com a amostra e com um pavio de metal, dois eletrodos são conectados ao pavio para que o algodão e a amostra possam ser aquecidos. Após todos os materiais serem adicionados, o recipiente contendo a amostra e o algodão é tampado e vedado e gás oxigênio (O<sub>2</sub>) é adicionado em quantidade superabundante para que a queima total da amostra aconteça. Após o fechamento e a adição do gás oxigênio o recipiente então é

mergulhado em uma bacia contendo uma quantidade conhecida de água e conectado a um termômetro. É iniciado então o processo de queima da amostra, os eletrodos conectados são aquecidos e juntamente com o gás oxigênio o processo de queima é efetuado, a água contida na bacia é aquecida e o diferencial de temperatura é captado pelo termômetro e a partir dos valores obtidos é possível se calcular o poder calorífico da amostra.

#### 3.2.1.4 Cromatografia gasosa (GC-FID)

A cromatografia gasosa do tipo GC-FID pode ser descrita como um método de cromatografia a gás equipado com um detector de ionização de chama. Tal método é utilizado principalmente para descobrir a quantificação de uma vasta gama de hidrocarbonetos ( $C_8 - C_{44}$ ), compostos aromáticos, compostos fluoretados, presença de cloro em amostras entre outros compostos. Este método é muito utilizado na indústria de petróleo e na análise de biocombustíveis obtidos a partir de biomassas diversas (DOUGLA et al., 2007). Tal análise consiste na diluição da amostra a ser estudada em um solvente, após esta diluição a amostra é inserida dentro da coluna, onde um gás de arraste será introduzido a uma certa taxa de temperatura e então os dados são obtidos a partir do arraste do gás na amostra (VOZKA et al., 2019).

As amostras de bio-óleo foram derivatizadas com metil silil trifluoracetamida (MSTFA). Primeiramente, solubilizou-se cerca de 50 mg de bio-óleo em 100 mL de piridina, adicionou-se 50 mL do derivatizante MSTFA, agitou-se vigorosamente e manteve-se a mistura a 40 °C por 20 minutos. Em seguida, a amostra derivatizada foi diluída em heptano, a uma concentração final de aproximadamente 1 mg/mL, e encaminhada para a análise cromatográfica.

No presente trabalho foi quantificado o total de ácidos graxos livres, ésteres etílicos de ácidos graxos e triacilgliceróis. A quantificação foi realizada por calibração externa utilizando como padrão de referência ácido linoleico, linoleato de etila e óleo de soja, para a determinação do total de ácidos graxos livres, ésteres etílicos e triacilgliceróis, respectivamente. As curvas de calibração foram elaboradas a partir da correlação entre as áreas dos picos, obtidas da injeção das diferentes soluções contendo os padrões de referência, e suas respectivas concentrações. A curva de calibração de ácido linoleico e linoleato de etila foi elaborada a partir de 10

concentrações diferentes, distribuídas no intervalo de 0,02 mg/mL a 0,30 mg/mL. Enquanto para o óleo de soja as concentrações da curva variaram, aproximadamente, de 0,07 mg/mL a 0,6 mg/mL. Para a quantificação nas amostras, utilizou-se o somatório das áreas dos picos de cada classe: ácidos, ésteres e triacilgliceróis.

A análise foi conduzida por cromatografia gasosa em um cromatógrafo da Shimadzu (GC-2010 Plus) equipado com detector de ionização de chama (DIC), injetor automático no modo split (1:20), coluna Select Biodiesel (Agilent, 15 m x 0,32 mm x 0,10  $\mu$ m) e hélio como gás de arraste. As temperaturas do injetor e do detector foram de 380 °C e 400 °C, respectivamente. A programação da temperatura do forno iniciou a 50 °C e, a uma taxa de 15 °C/min atingiu 180 °C. Em seguida, a uma taxa de 7 °C/min atingiu a temperatura de 230 °C e, por fim, a uma taxa de 10 °C/min atingiu 380 °C, permanecendo a esta temperatura durante 6 min.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos em termos de rendimento em bio-óleo e em bio-carvão. São apresentados também os resultados obtidos a partir das análises de TGA, FTIR, CG-FID e HHV.

### 4.1 RENDIMENTO EM BIO-ÓLEO E BIO-CARVÃO

A Tabela 2 a seguir apresenta os resultados de rendimento em bio-óleo e bio-carvão obtidos em porcentagem mássica; assim como as temperaturas atingidas durante o processo reacional e o tipo de solvente utilizado. A tabela completa com todos os parâmetros utilizados para as reações, assim como as massas dos reagentes e solventes utilizados e as massas de bio-óleo, bio-carvão e fase aquosas obtidos está no Apêndice 1 deste trabalho na tabela T1.

Tabela 2: Valores obtidos de rendimento em bio-óleo e bio-carvão para as diferentes condições reacionais avaliadas.

Reação	Razão B:O	Razão W:EtOH	Razão (B+O):S	T (°C)	SP	tSP(min)	Xbo(%)	Xbc(%)
1	1:3	-	1:9	275	10	10	72,6 ± 1,6	0,4 ± 0,0
2	1:3	-	1:9	250	10	10	76,1 ± 0,6	3,0 ± 1,1
3	1:3	-	1:9	300	10	10	66,6 ± 1,5	0,4 ± 0,2
4	1:3	1:1	1:9	250	10	10	81,1 ± 4,5	2,5 ± 2,1
5	1:3	1:1	1:9	275	10	10	84,5 ± 3,5	2,8 ± 1,5
6	1:2	-	1:9	250	10	10	76,0 ± 0,0	4,3 ± 1,0
7	1:2	-	1:9	275	10	10	71,0 ± 4,8	0,9 ± 0,1
8	1:1	-	1:9	275	10	10	58,1 ± 2,7	2,6 ± 0,8
9	1:2	1:1	1:9	275	10	10	73,9 ± 5,4	3,5 ± 2,5
10	1:1	1:1	1:9	275	10	10	66,6 ± 2,1	2,6 ± 1,8
11	1:1	-	1:9	275	10	10	21,3 ± 0,3	16,6 ± 3,2
12	1:1	1:1	1:9	275	10	10	30,5 ± 6,0	11,6 ± 3,5
13	1:2	-	1:9	300	10	10	70,7 ± 7,2	0,4 ± 0,2
14	1:3	1:1	1:9	280	10	10	91,5 ± 1,0	0,4 ± 0,1
15	1:3	1:1	1:9	300	50	50	95,1 ± 0,0	0,0
16	1:3	1:1	1:9	250	60	60	88,8 ± 0,0	3,2 ± 0,0
17	1:3	1:1	1:9	275	60	60	95,0 ± 0,0	0,4 ± 0,0
18	1:1	1:1	1:9	290	120	120	80,2 ± 0,0	0,9 ± 0,0
19	1:2	1:1	1:9	300	120	120	89,0 ± 0,0	0,0
20	1:3	1:1	1:9	200	10	10	0,0	0,0

Fonte: O Autor, 2023.

Onde:

Razão B:O: Razão mássica de bagaço de cana para ORF;

Razão W:EtOH: Razão mássica de água para etanol;

Razão (B+O):S: Razão mássica dos reagentes;

T (°C) SP: Temperatura de manutenção da reação;

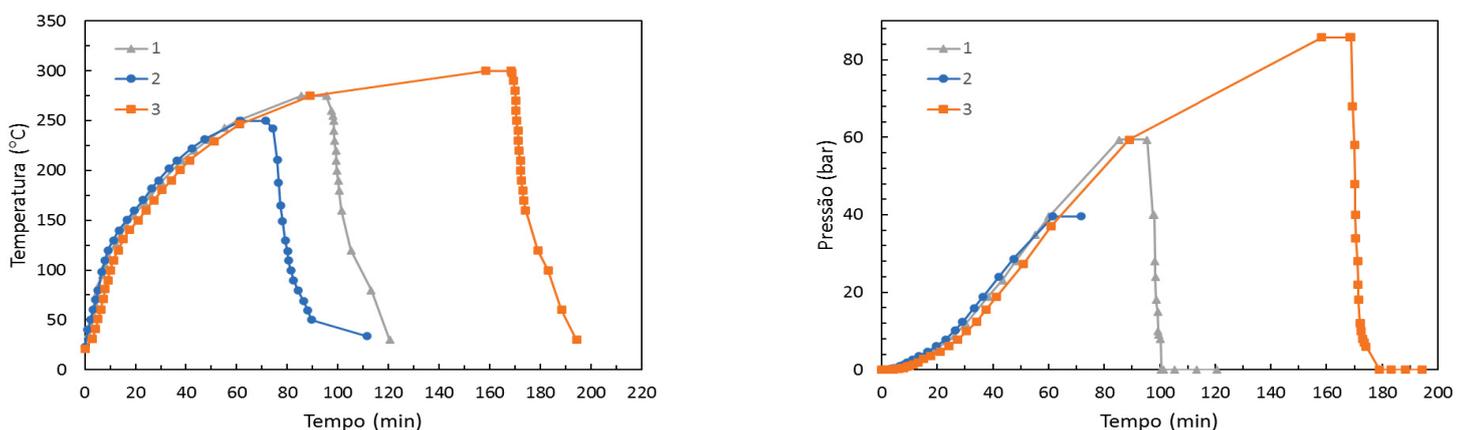
tSP (min): Tempo de manutenção da temperatura de reação em minutos;

Xbo (%): Rendimento em bio-óleo;

Xbc (%): Rendimento em bio-carvão.

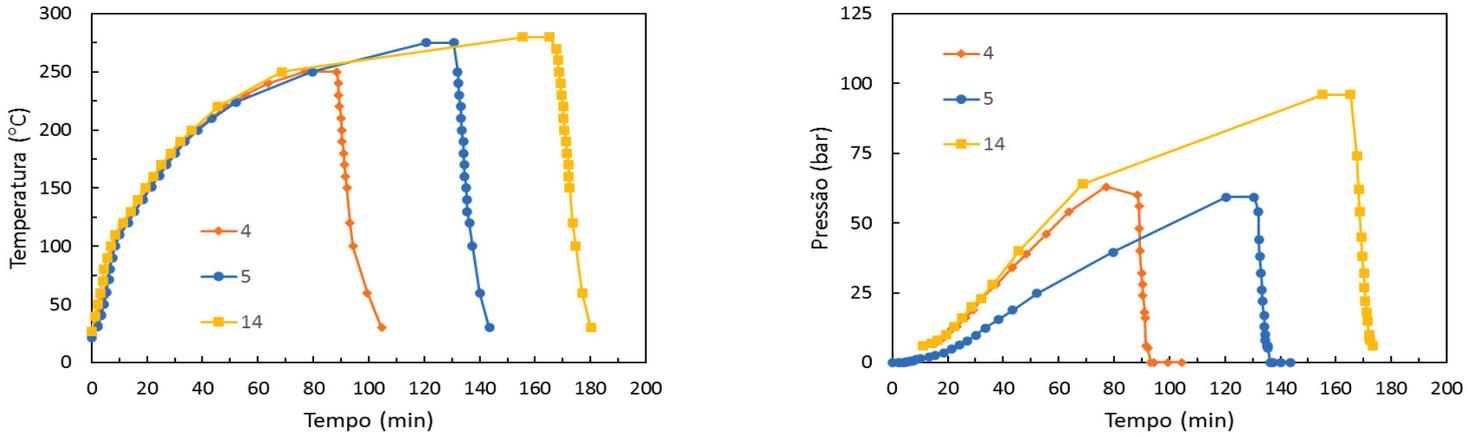
Para estas reações foram obtidos os perfis de aquecimento e resfriamento do reator durante o processo reacional, assim como o perfil de pressão do reator, levando em consideração o aquecimento desde a temperatura ambiente até a temperatura desejada em que a reação aconteceu, juntamente com o tempo de manutenção na temperatura desejada e o resfriamento do reator. As Figura 8, 9, 10 e 11 a seguir apresentam estes perfis.

Figura 8 - Perfil de aquecimento e pressão das reações utilizando solvente água com 10 minutos de reação.



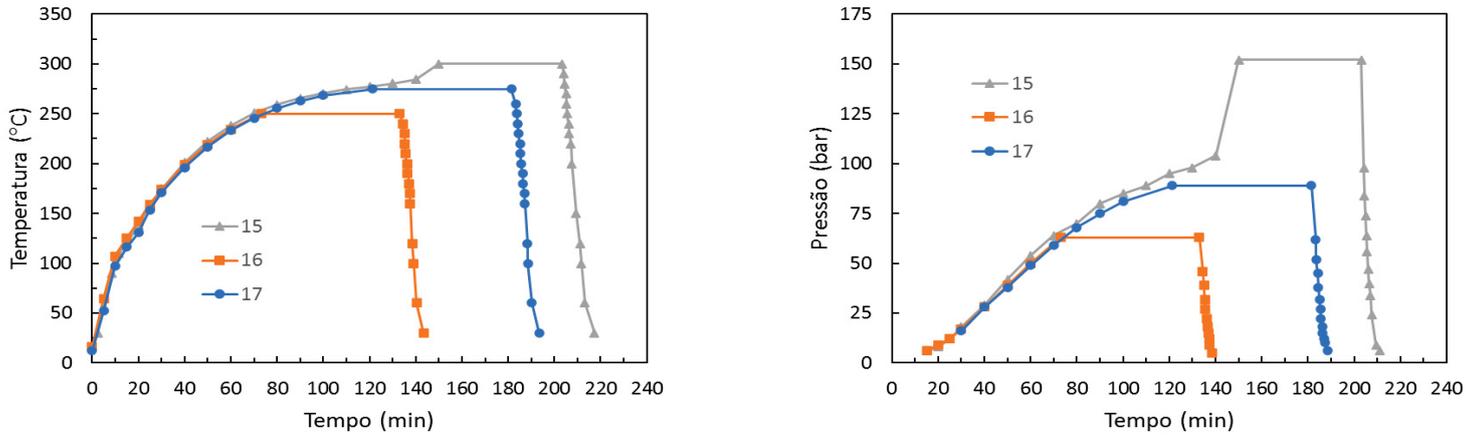
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 9 - Perfil de aquecimento e pressão das reações utilizando como solvente a mistura etanol e água com 10 minutos de reação.



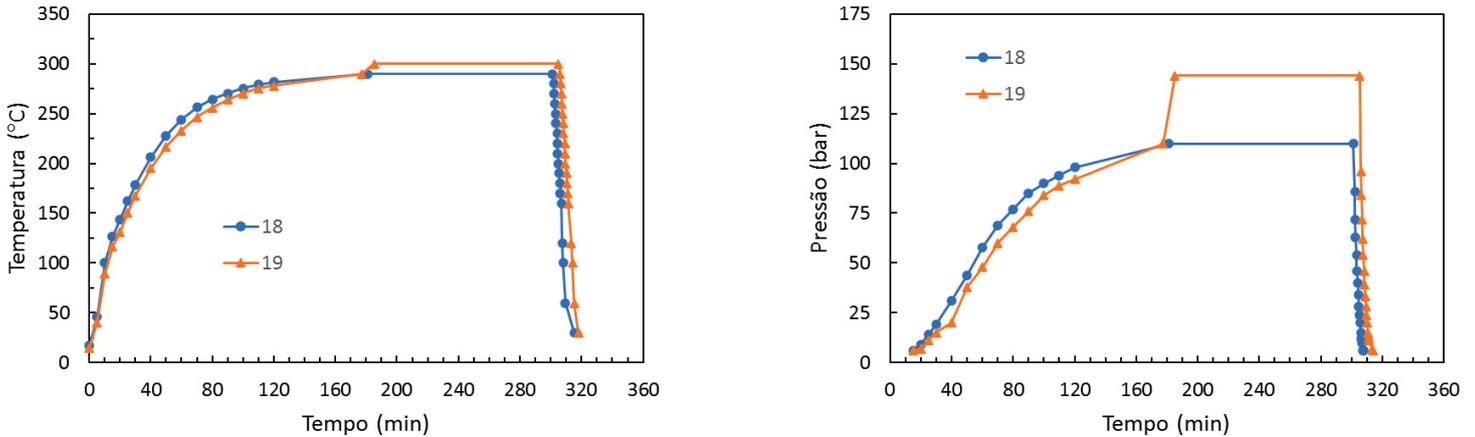
Fonte: O Autor, 2023.

Figura 10 - Perfil de aquecimento e pressão das reações utilizando como solvente a mistura etanol e água com 50 e 60 minutos de reação.



Fonte: O Autor, 2023.

Figura 11 - Perfil de aquecimento das reações utilizando como solvente a mistura etanol e água com 120 minutos de reação.



Fonte: O Autor, 2023.

Os perfis de temperatura e pressão apresentados acima foram obtidos para que o processo isotérmico da reação pudesse ser melhor entendido. As curvas apresentadas também serviram para o cálculo do fator de severidade, demonstrando os pontos experimentais obtidos e a área do gráfico a ser calculada para obtenção de tal fator.

A partir dos valores obtidos da Tabela 2 pode-se observar que as variáveis como temperatura, razão mássica de bagaço de cana e ORF e tempo de reação tem influência direta no rendimento em bio-óleo e bio-carvão. O melhor resultado de rendimento em bio-óleo foi obtido na Reação 15, alcançando um valor de 95,2%. Tal valor foi obtido a partir da razão de 1:3 de bagaço de cana para ORF, com uma temperatura de 300 °C, o solvente utilizado foi a mistura de água e etanol e um tempo de manutenção na temperatura de reação de 50 minutos. A Reação 17 também merece destaque, na qual se obteve um rendimento em bio-óleo de 95%, um valor próximo a Reação 15, porém na temperatura de 275 °C e com um tempo de manutenção na temperatura desejada de 60 minutos. Outra reação que chama a atenção pelo fato de seu alto rendimento (91,5%) com um menor tempo de reação se comparado a outras reações com altos rendimentos é a reação de número 14.

(FORERO et al., 2022) realizaram reações de HTL de bagaço de cana na presença de diferentes solventes, porém sem a presença de ORF. O valor máximo de rendimento em bio-óleo obtido foi de 66,1%. O fato de maiores rendimentos terem

sido alcançados no presente estudo indica que a presença de ORF na reação tem um impacto positivo no rendimento.

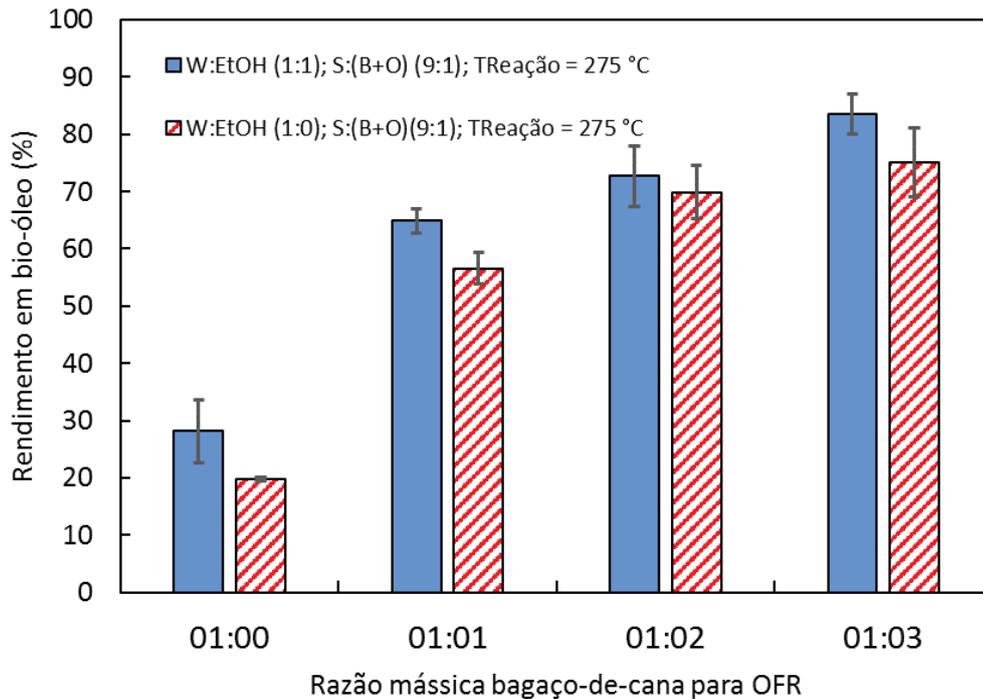
O menor rendimento foi obtido a partir da Reação 11, em que reação foi realizada sem a presença do ORF e na presença água (sem etanol). As reações em que as razões de bagaço de cana para ORF foram menores, os rendimentos em bio-óleo obtidos também foram menores se comparados às reações feitas na mesma temperatura, mas com as razões de bagaço de cana para ORF maiores. Na reação de número 20 pode ser observado que não foram produzidos bio-óleo e bio-carvão, indicando que a formação destes produtos não acontece em reações abaixo dos 250 °C. A não formação de bio-óleo pode ser observada visualmente, pelo fato de nenhuma das fases obtidas experimentalmente apresentar coloração ou outras propriedades visuais típicas observadas a partir de outras amostras de bio-óleo.

Para os valores obtidos em bio-carvão, nota-se que o maior resultado obtido em rendimento de bio-carvão foi na Reação 11 que foi feito na presença de água, chegando no valor de 16,6%. Para o bio-carvão produzido na presença da mistura água e etanol o maior valor obtido foi na Reação 12, com um rendimento em bio-carvão de 11,6%. Nota-se que os maiores valores de bio-carvão foram obtidos sem a presença do ORF na reação, sendo um indicador que a razão mássica tem um efeito significativo na produção de bio-carvão e que a produção de bio-carvão está diretamente ligada a maior quantidade de bagaço de cana disponível proporcionalmente nas reações. Isso pode ser explicado pelo fato de que a formação da fase bio-carvão está diretamente ligada com a presença do bagaço de cana nas reações, por conta da fase bio-carvão ser formada pelo bagaço de cana da reação.

#### 4.1.1 EFEITO DA RAZÃO MÁSSICA DE BAGAÇO DE CANA PARA ORF NO RENDIMENTO EM BIO-ÓLEO

Como comentado anteriormente, foram realizadas reações utilizando dois tipos de solvente, um solvente sendo água e outro sendo uma mistura de água e etanol com razão mássica de 1:1. A Figura 12 apresenta uma comparação de rendimento em bio-óleo quando utilizados diferentes solventes a uma mesma temperatura e com diferentes razões mássicas dos reagentes.

Figura 12 - Efeito do solvente no rendimento em bio óleo a 275 °C. W:EtOH: Razão mássica de água para etanol; S:(B+O): Razão mássica do solvente para os reagentes; TReação: Temperatura da reação em °C.



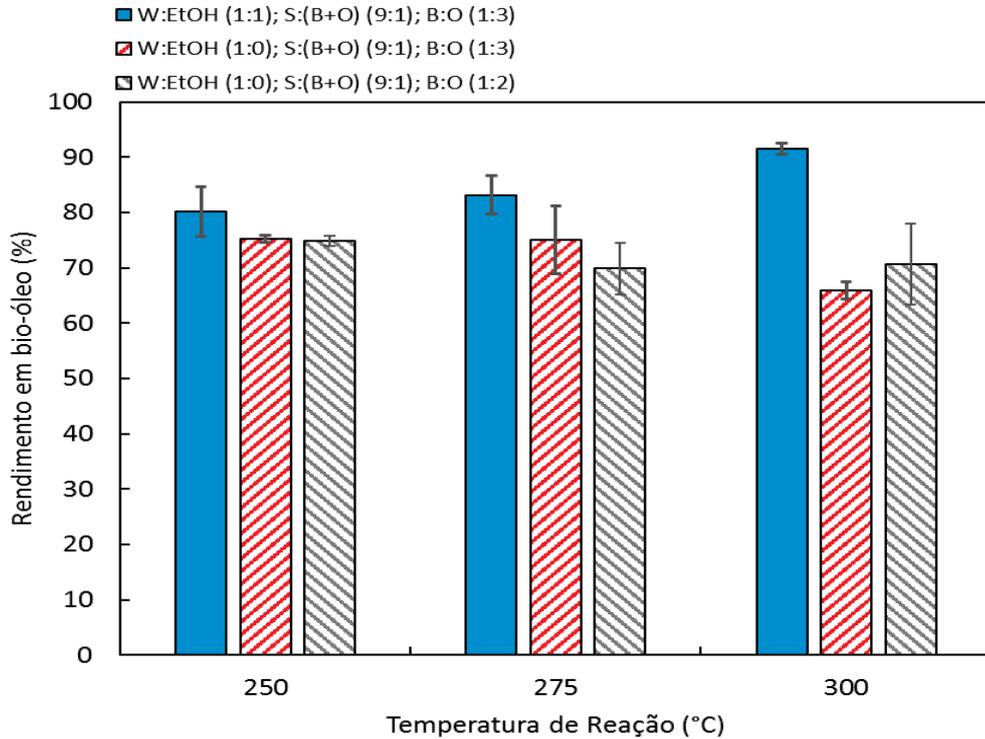
Fonte: O Autor, 2023.

Como pode ser observado na Figura 12, para diferentes razões mássicas de bagaço de cana para ORF o rendimento em bio-óleo foi maior quando utilizado a mistura de água e etanol. O maior rendimento obtido foi novamente na razão mássica de 1:3 de bagaço de cana para ORF atingindo um rendimento em bio-óleo de 83,5%. Quando utilizado somente água como solvente o maior rendimento foi obtido na razão de 1:3 de bagaço para ORF, tal rendimento foi de 75,1%.

#### 4.1.2 EFEITO DO SOLVENTE E TEMPERATURA NO RENDIMENTO EM BIO-ÓLEO

Foi estudado também o efeito que diferentes temperaturas e solventes no rendimento em bio-óleo. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 13.

Figura 13 - Efeito de diferentes temperaturas e solventes no rendimento em bio-óleo. W:EtOH: Razão mássica de água para etanol; S:(B+O): Razão mássica do solvente para os reagentes; B:O: Razão mássica do bagaço de cana para o ORF.



Fonte: O Autor, 2023.

Ao analisar a Figura 13 observa-se que o efeito do aumento da temperatura combinado com o solvente (água + etanol) é positivo, uma vez que quanto maior a temperatura maiores rendimentos em bio-óleo foram obtidos. O maior rendimento sendo obtido na temperatura de 300 °C no valor de 91,5%. Comparando os rendimentos em bio-óleo em todas as temperaturas estudadas é observado que em qualquer uma das temperaturas o rendimento em bio-óleo é sempre maior quando utilizado água e etanol como solvente.

Para o bio-óleo produzido na presença de água e na razão 1:3 de bagaço para ORF a temperatura teve um efeito reverso no rendimento em bio-óleo, uma vez que o maior rendimento foi obtido na temperatura de 250 °C, alcançando o valor de 75,3%. O valor mais baixo foi obtido na maior temperatura, chegando a 65,9%. Isso pode ser explicado pelo fato de que nessas condições e utilizando água como solvente uma maior formação de fase aquosa ocorre. Por conta da utilização de água como solvente

do processo a reação de hidrólise é favorecida, gerando assim uma fase aquosa mais abundante (HEIDARI et al.).

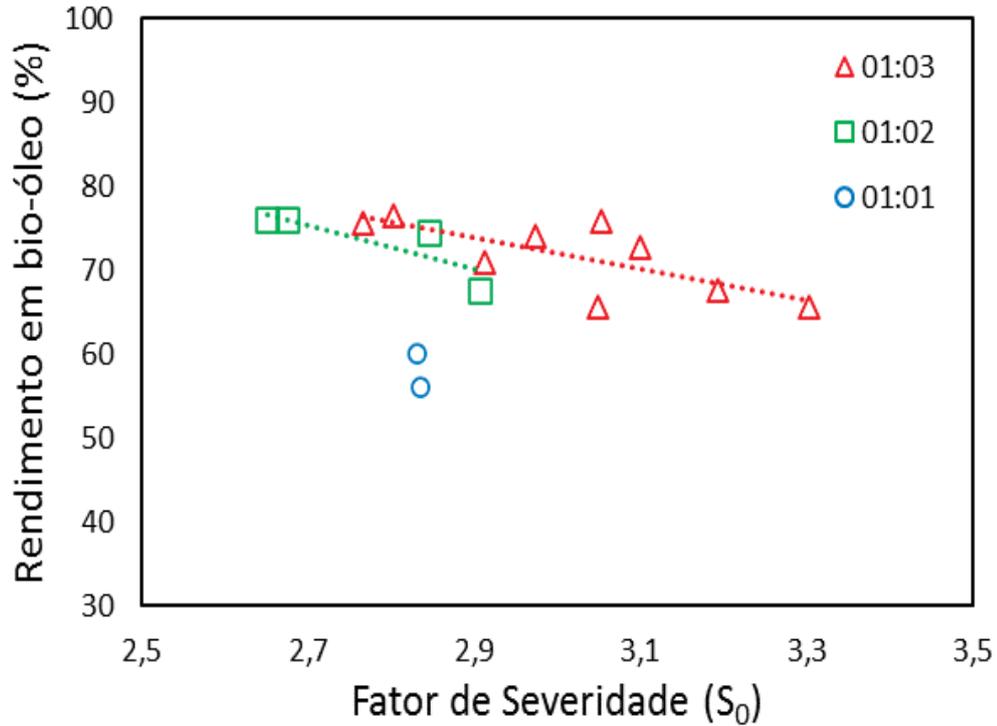
Para a reação realizada na razão de 1:2 observa-se o mesmo comportamento para o bio-óleo produzido a 250 °C em comparação com as outras temperaturas. Comparando-se as temperaturas de 275 e 300 °C, o maior rendimento obtido foi na temperatura de 300 °C. Isso pode ser dado pelo fato de maior energia estar disponível no processo possibilitando que a reação de hidrólise ocorra mais facilmente. Com a “quebra” de moléculas maiores presentes na biomassa pela hidrólise, ficam disponíveis moléculas menores que irão participar das outras reações do processo, facilitando assim a maior produção de bio-óleo (HEIDARI et al.).

#### 4.1.3 EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO E TEMPERATURA NO RENDIMENTO EM BIO-ÓLEO

Outro parâmetro de estudo para observação dos efeitos no rendimento em bio-óleo foi o do tempo de reação em conjunto com o aumento de temperatura. Foram realizadas reações na mesma temperatura, porém com tempos de manutenção mais longos para que pudesse se obter uma conclusão sobre qual o efeito que diferentes tempos teriam no rendimento em bio-óleo. Os resultados foram obtidos a partir das curvas de aquecimento e resfriamento, apresentadas nas Figuras 8, 9, 10 e 11 a partir das quais se estimou o parâmetro definido como fator de severidade (calculado a partir da equação 7 adaptada pelo método do trapézio).

Na Figura 14 são apresentados os valores de rendimento de bio-óleo em função dos valores do fator de severidade obtidos a partir de reações que utilizaram água como solvente.

Figura 14 - Rendimento em bio-óleo em função do fator de severidade nas reações de HTL na presença de água como solvente em diferentes razões mássicas de bagaço de cana para ORF. Onde: 01:03; 01:02 e 01:01 são as razões mássicas de bagaço-de-cana para ORF utilizadas.

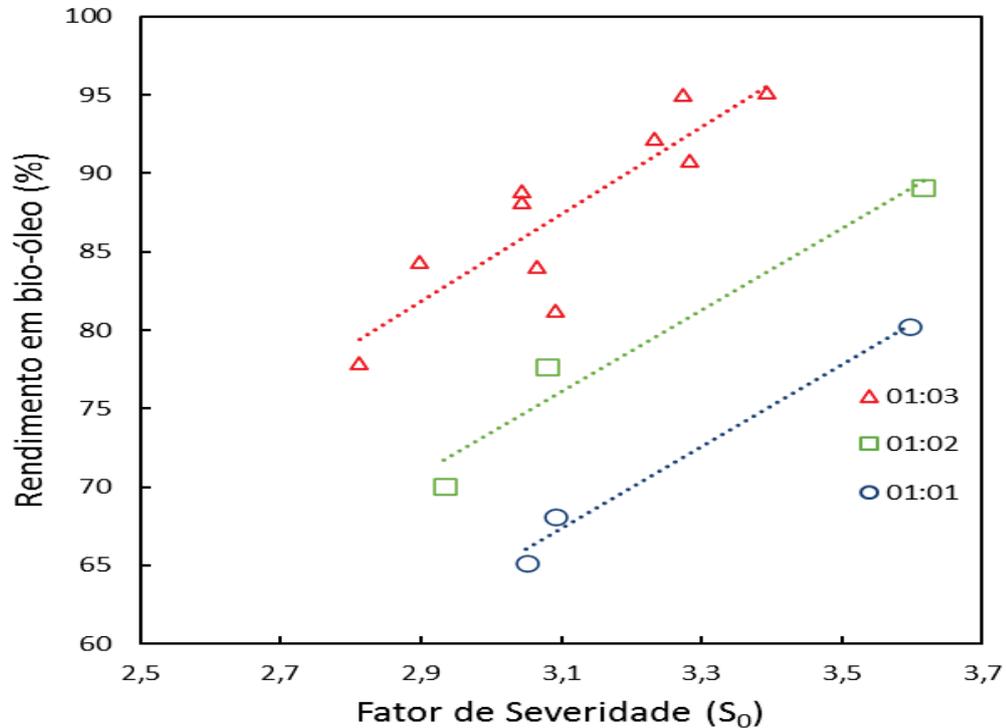


Fonte: O Autor, 2023.

A partir da Figura 14 observa-se que o fator de severidade e o rendimento em bio-óleo tem uma tendência de apresentar um valor inversamente proporcional em todas as razões de bagaço de cana para ORF, ou seja, quanto maior a combinação de temperatura e tempo de reação, o rendimento em bio-óleo tende a ser menor.

Na Figura 15 estão apresentados os valores de rendimento em bio-óleo em função dos valores de fator de severidade estimados para as diferentes condições reacionais na presença da mistura de solventes água e etanol.

Figura 15 - Rendimento em bio-óleo em função do fator de severidade nas reações de HTL na presença de água e etanol (1:1) como solventes e diferentes razões mássicas de bagaço e óleo. Onde 01:03; 01:02 e 01:01 são as razões mássicas de bagaço-de-cana para ORF utilizadas.



Fonte: O Autor, 2023.

Para o bio-óleo obtido a partir da mistura de solventes água e etanol observa-se que o rendimento em bio-óleo apresenta uma tendência a ser diretamente proporcional ao fator de severidade. O maior rendimento em bio-óleo obtido em todas as reações, de 95,2%, foi a partir da razão 1:3 de bagaço de cana para ORF com o fator de severidade de 3,3. O maior fator de severidade foi obtido na razão 1:2 de bagaço de cana para ORF no valor de 3,62 com um rendimento em bio-óleo de 89,1%.

Valores altos de fator de severidade para reações utilizando água e etanol como solvente apresentam também altos valores de rendimento em bio-óleo, porém pelo fato do maior rendimento em bio-óleo não ter sido obtido no maior fator de severidade, indica que a razão mássica de bagaço de cana para ORF impacta o rendimento em bio-óleo e também deve ser levada em consideração.

O maior rendimento obtido foi a partir de uma reação que combinou uma razão mássica de 1:3 na presença da mistura de solventes água e etanol com um tempo de reação de 60 minutos e com uma temperatura de 300 °C.

Os valores obtidos para rendimento indicam que o melhor solvente para ser utilizado nas reações de coligação é a combinação de água e etanol. Em reações que possuem somente água como solvente, a reação de hidrólise é favorecida, porém há limitação de hidrogênio (ou H<sup>+</sup>) livres para participar das outras reações que compõem toda a rede de transformações químicas envolvidas neste tipo de processos mult-reacionais. A adição do etanol permite que mais moléculas de hidrogênio estejam disponíveis no processo, facilitando assim as demais reações do processo, como a esterificação e também impedindo que reações indesejadas como a polimerização aconteçam, por meio da captura de radicais livres (RAMIREZ; BROWN; RAINEY, 2015).

Ao adicionar etanol como solvente no processo, observa-se também uma maior qualidade no bio-óleo final obtido. Propriedades como degradação, instabilidade da viscosidade ao longo do tempo e formação de coque são minimizadas (RAMIREZ; BROWN; RAINEY, 2015).

Com o intuito de avaliar, mesmo que qualitativamente, as reações que ocorrem e em qual sequência, foram realizadas análises de CG-FID nas amostras de bio-óleo produzidas nas diferentes condições reacionais. A seguir, na Tabela 3 serão apresentados os valores obtidos em relação ao teor de ésteres etílicos, ácidos graxos livres e triacilgliceróis presentes nas amostras de bio-óleo produzidas.

TABELA 3: Resultados da quantificação do total de ácidos graxos livres, ésteres etílicos de ácidos graxos e triacilgliceróis do bio-óleo a partir da análise GC-FID.

Reação	Éster Etílico (%) (Linoleato de Metila)	Ácido graxo livre (%) (Ácido Linoleico)	Triacilgliceróis (%) (Óleo De Soja)	S0 -
1	0,00	64,18	0,00	2,91
2	0,00	13,33	<b>52,33</b>	2,8
3	0,00	60,72	0,00	3,19
4	0,00	7,34	<b>60,58</b>	2,81
5	10,60	31,65	14,53	3,07
6	0,00	9,21	<b>55,24</b>	2,65
7	2,74	37,68	0,00	2,91
8	2,17	39,03	0,00	2,83
9	5,63	21,93	21,63	2,93
10	13,57	36,51	0,00	3,09
13	0,00	54,82	0,00	3,05
14	<b>39,83</b>	32,35	0,00	3,28
15	<b>35,36</b>	34,95	0,00	3,39
16	7,75	4,85	0,00	3,04
17	27,02	15,74	0,00	3,27
18	<b>38,82</b>	30,69	0,00	3,6
19	<b>43,98</b>	34,26	0,00	3,62
20	0,00	0,00	<b>55,52</b>	2,36

Nota: A numeração das amostras indicadas nesta tabela segue a mesma numeração das reações apresentadas na Tabela 2.

Fonte: O Autor, 2023.

A partir dos resultados obtidos da análise GC-FID observa-se os efeitos do solvente utilizado na reação, uma vez que amostras produzidas na presença do solvente água e etanol apresentam maiores quantidade de ésteres presentes em suas composições. A presença destes ésteres indica que o solvente promoveu uma quebra de cadeias do ORF e do bagaço de cana, indicando uma reação com maior sucesso. A presença de triacilgliceróis na composição da amostra indica que a reação não aconteceu como esperado.

Reações que produziram bio-óleo que possuem maior quantidade de triacilgliceróis em sua composição como 2, 4, 6 e 20 não são de interesse, pois demonstram que o processo reacional foi ineficiente e que as cadeias não foram quebradas, tais amostras foram produzidas na presença de água e apresentam baixa ou nenhuma composição de ésteres. O fator de severidade destas reações também foi relativamente baixo em comparação com outros valores obtidos.

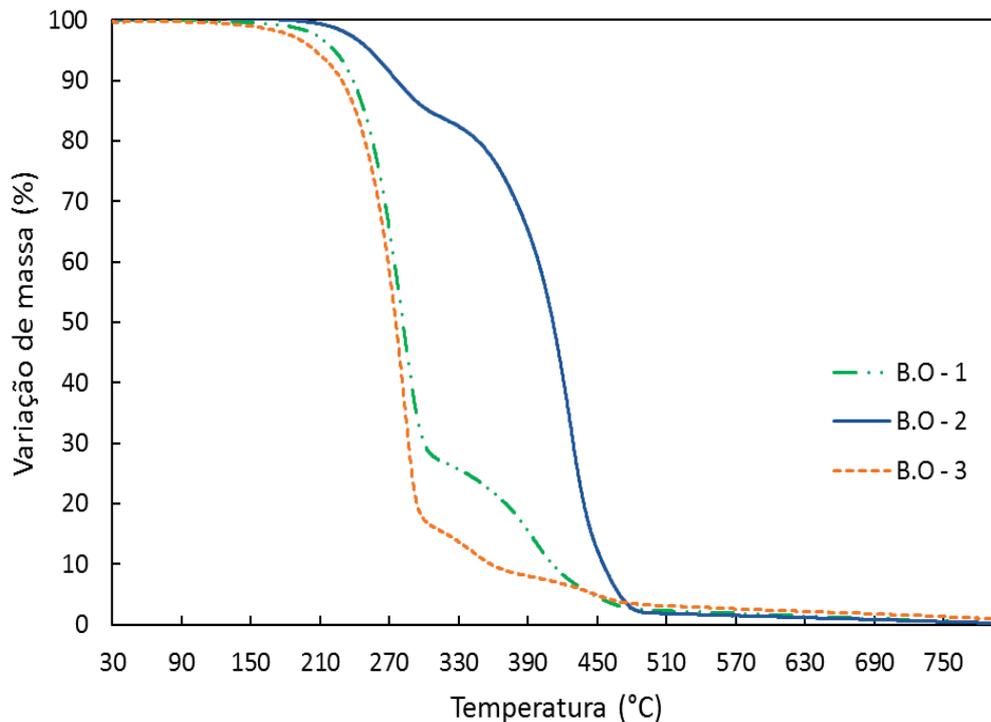
As amostras produzidas na presença de água e etanol apresentaram composição alta de ésteres, como as amostras 14, 15, 18 e 19. Pode-se pontuar que os efeitos do fator de severidade, razão mássica e temperatura também exerceram influência no produto obtido. A amostra que apresentou melhor composição foi a 19, que foi produzida na temperatura de 300 °C e uma razão de 1:2 de bagaço de cana para ORF, mas com um fator de severidade de 3,62. Comparando a composição da amostra 19 com as amostras de 18, 14 e 15 observa-se a maior influência foi a do fator de severidade, tais amostras foram feitas em razões mássicas e com temperaturas diferentes, isso demonstra a importância do fator de severidade nas reações com água e etanol. Tal solvente também demonstrou uma melhora na composição do bio-óleo obtido, uma vez que os resultados foram melhores do que os apresentados quando o solvente utilizado foi somente água.

A análise GC-FID apontou somente a porcentagem de ésteres etílicos, ácido linoleico e triacilgliceróis por conta dos padrões utilizados inicialmente na amostra. Na presente análise somente estes compostos de interesse foram estudados.

#### 4.2 ANÁLISE TGA DO BIO-ÓLEO E BIO-CARVÃO

A seguir são apresentados os resultados da análise TGA para as amostras de bio-óleo e bio-carvão produzidos na presença dos solventes água e água e etanol nas temperaturas de 250, 275 e 300 °C. A Figura 16 a seguir apresenta a análise TGA para bio-óleos produzidos na presença de água como solvente.

Figura 16 - Análise TGA para bio-óleos produzidos na presença de água como solvente e nas temperaturas de 250, 275 e 300 °C. B.O – 1: Bio-óleo produzido na temperatura de 275 °C; B.O – 2: Bio-óleo produzido na temperatura de 250 °C; B.O – 3: Bio-óleo produzido na temperatura de 300 °C.



Fonte: O Autor, 2023

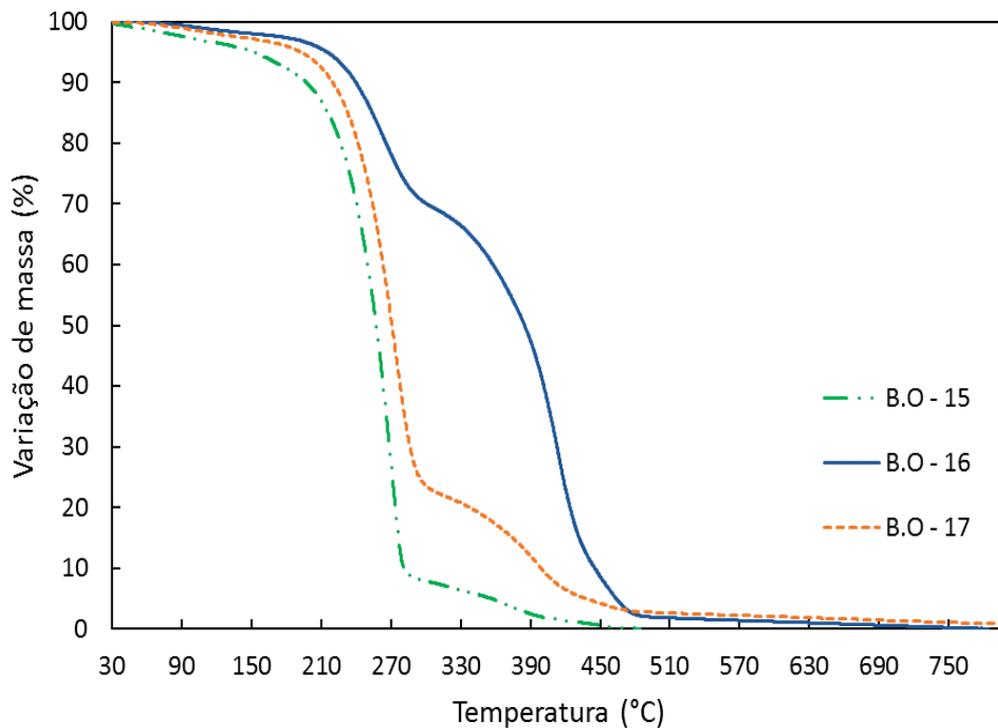
Ao comparar o gráfico da TGA das amostras de bio-óleo produzidas utilizando água como solvente é possível observar um perfil inicial similar (0 – 200 °C) para as três diferentes amostras de bio-óleo. O início do processo de degradação se inicia a partir da temperatura de aproximadamente 200 °C. Para o bio-óleo 1 o início da degradação começa aproximadamente em 220 °C. Por conta da perda de massa iniciar somente após os 200 °C indica que a presença de umidade livre e materiais voláteis é muito baixa ou inexistente. Os 3 bio-óleos em questão são quase que inteiramente degradados entre as temperaturas de 270 e 450 °C.

O bio-óleo 3 apresenta um perfil de degradação diferente dos demais entre as temperaturas de 210 e 500 °C. Este perfil de degradação pode ser dado por conta da suspeita de uma maior presença da fase chamada de bio-óleo pesado, pois tais curvas

se assemelham a curvas de TGA de resinas fenólicas de petróleo e de bio-resinas produzidas a partir de liquefação direta de materiais lignocelulósicos que possuem cadeias similares a chamada fase pesada do bio-óleo (CHEN et al., 2014) (WANG; LEITCH; XU, 2009).

A seguir, na Figura 17 será apresentada a análise TGA para bio-óleos produzidos na presença de água e etanol como solventes.

Figura 17 - Análise TGA para bio-óleos produzidos na presença de água e etanol como solventes e nas temperaturas de 250, 275 e 300 °C. B.O – 15: Bio-óleo produzido na temperatura de 300 °C; B.O – 16: Bio-óleo produzido na temperatura de 250 °C; B.O – 17: Bio-óleo produzido na temperatura de 275 °C.



Fonte: O Autor, 2023.

Observando as curvas da análise TGA para bio-óleos produzidos na presença de água e etanol como solventes, a principal diferença com bio-óleos produzidos somente com água como solvente é o fato de a degradação inicial ser aproximadamente na temperatura de 150 °C, mas a perda de massa não apresenta um valor acentuado. Isso pode indicar a presença maior de umidade livre e de uma fase bio-óleo leve maior em bio-óleos produzidos com água e etanol como solventes.

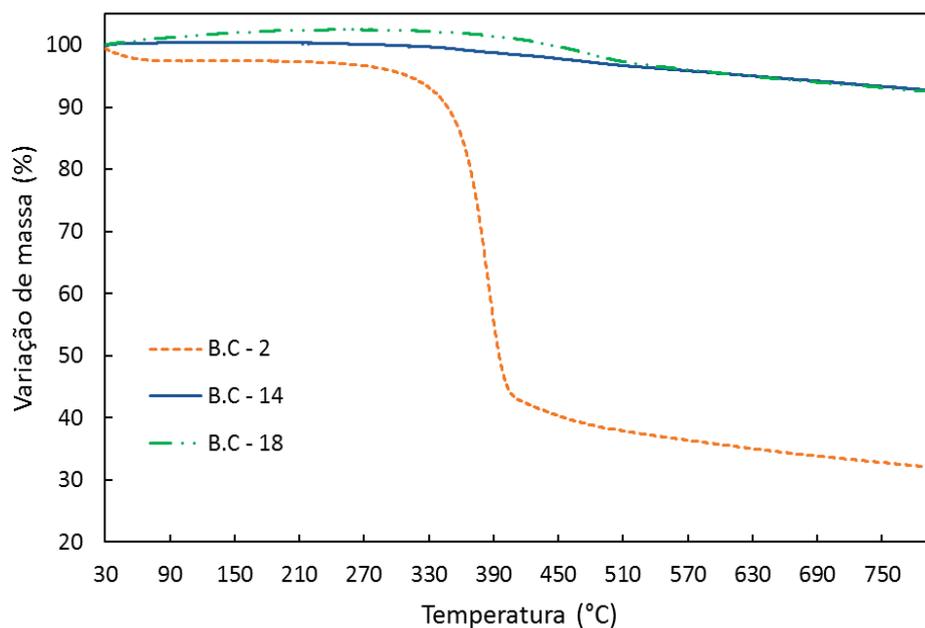
A curva de perda de massa mais acentuada para os três bio-óleos em questão se inicia aproximadamente a partir do 200 °C.

O perfil de degradação dos bio-óleos 15 e 17 é similar, indicando que a fase bio-óleo leve é predominante nestas duas amostras por se tratar de uma perda de massa acentuada entre 210 e 300 °C. Para o bio-óleo 16 a perda de massa mais acentuada se dá entre 300 e 500 °C indicando que a fase bio-óleo pesada está presente em maior quantidade do que os outros dois bio-óleos (CHEN et al., 2014).

Para todos os bio-óleos estudados na análise TGA pode-se observar uma similaridade nos perfis de degradação, a falta da presença acentuada de umidade livre e de compostos voláteis, indicados pelo fato de todas as perdas de massa iniciarem a partir de 150 °C, demonstra que o processo de separação da fase aquosa do bio-óleo e o processo de evaporação para retirada dos solventes dos produtos foram bem-sucedidos.

A seguir, na Figura 18, são apresentados os resultados da análise TGA para os bio-carvões obtidos utilizando água e água e etanol como solventes.

Figura 18 - Análise TGA para bio-carvões produzidos na presença de água e água e etanol como solventes e nas temperaturas de 250, 275 e 300 °C. B.C – 2: Bio-carvão produzido na temperatura de 250 °C utilizando água como solvente; B.C – 14: Bio-carvão produzido na temperatura de 280 °C utilizando água e etanol como solventes; B.C – 18: Bio-óleo produzido na temperatura de 290 °C utilizando água e etanol como solventes.



Fonte: O Autor, 2023.

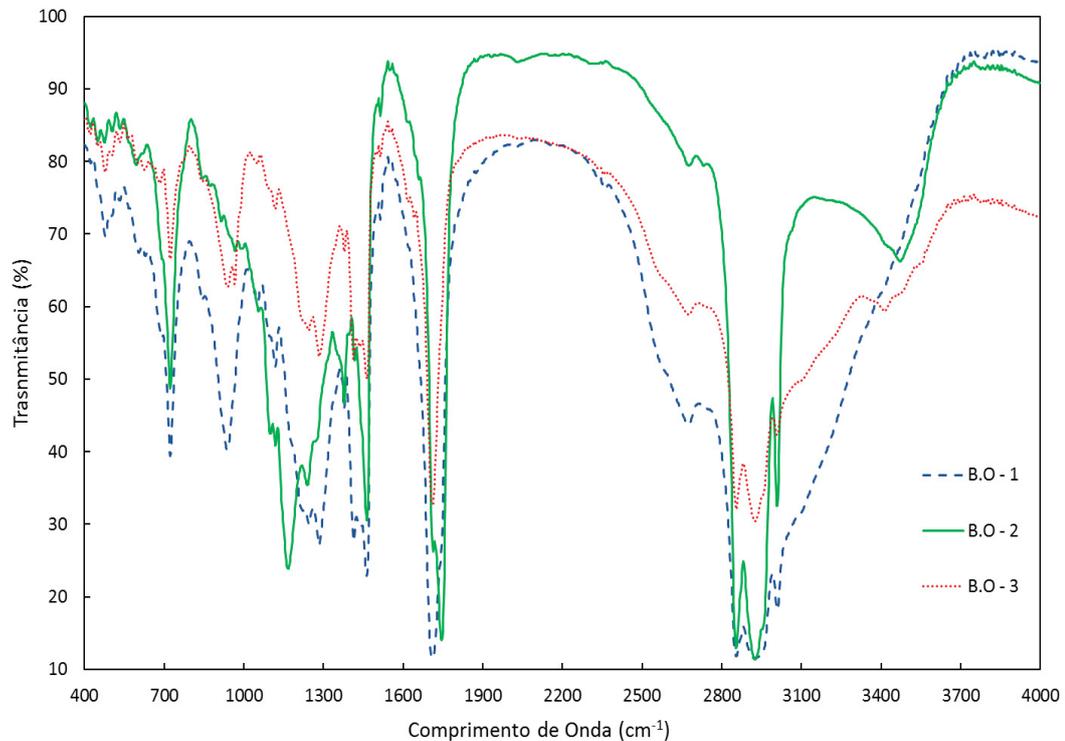
Analisando o gráfico da TGA para as amostras de bio-carvão é possível observar uma grande diferença no perfil de perda de massa para o bio-carvão produzido utilizando água como solvente dos bio-carvões produzidos na presença de água e etanol. O bio-carvão 2 apresenta um perfil de perda de massa acentuado a partir dos 300 °C. Por apresentar este perfil e por sofrer uma perda de massa de aproximadamente 70% até a temperatura de 800 °C, o bio-carvão demonstrou ter uma estabilidade térmica ruim (LENG et al., 2018).

Para os bio-carvões 14 e 18, pode-se observar um leve ganho de massa nas temperaturas iniciais, isso pode ser explicado por uma possível reação de oxidação. As amostras 14 e 18 não demonstraram uma perda de massa acentuada em nenhum momento do experimento, mantendo até 90% de sua massa inicial na temperatura final de 800 °C, indicando que estes bio-carvões possuem uma boa estabilidade térmica (LENG et al., 2018).

#### 4.3 ANÁLISE FT-IR BIO-ÓLEO E BIO-CARVÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos das análises de FT-IR dos bio-óleos e bio-carvões produzidos com os solventes água e água e etanol. As Figuras 19 e 20 apresentam as análises para os bio-óleos produzidos na presença de água e para a mistura água e etanol, respectivamente. A Figura 21 apresenta a análise FT-IR para bio-carvões produzidos na presença de água e água e etanol. Tais bio-óleos e bio-carvões foram escolhidos para poder comparar a diferença entre os produtos obtidos a partir de diferentes solventes e em condições reacionais distintas.

Figura 19 - Análises de FT-IR para bio-óleos produzidos na presença de água como solvente. B.O – 1: Bio-óleo proveniente da reação 1; B.O – 2: Bio-óleo proveniente da reação 2; B.O – 3: Bio-Óleo proveniente da reação 3.



Fonte: O Autor, 2023.

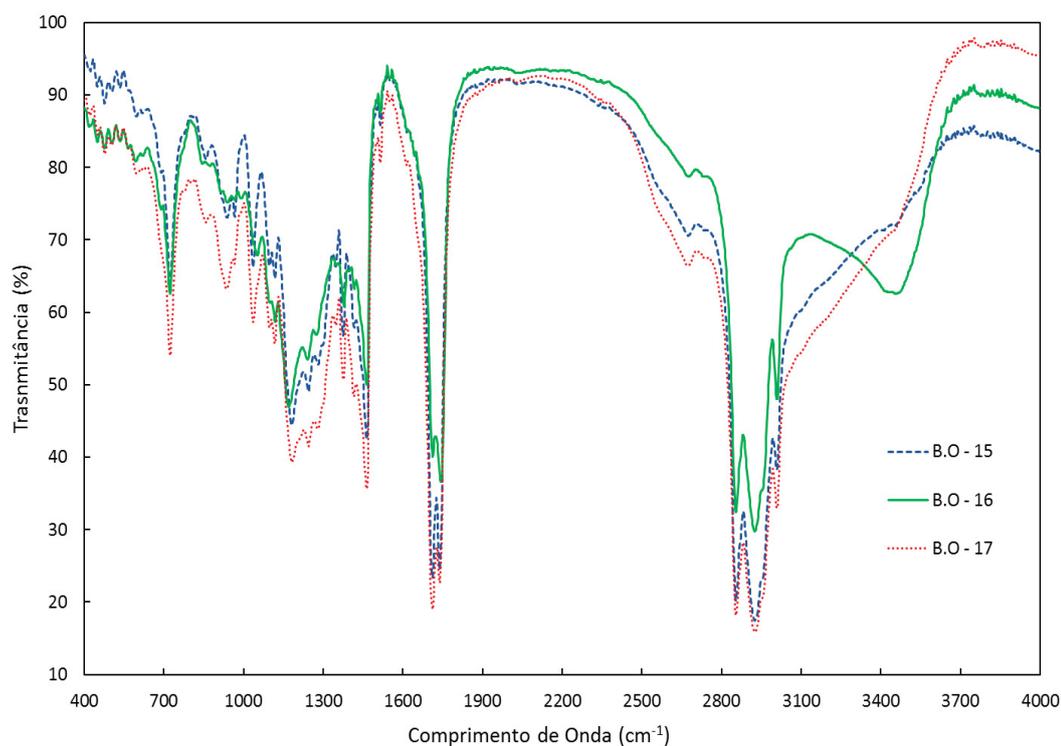
As curvas obtidas a partir da análise FT-IR para os bio-óleos produzidos na presença de água como solvente apresentam semelhança entre si, demonstrando que os bio-óleos possuem características parecidas. O pico mais longo entre 1700 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  demonstra que existe uma grande presença de ligações C=C, C=O, C-O e C-H. A presença destas ligações indica que em sua composição o bio-óleo possui aromáticos, alcanos, ácidos carboxílicos aldeídos e cetonas (AHMED BALOCH et al., 2018). O fato de o pico ser alongado, indica que podem existir vários compostos cujas bandas se sobrepõem (PAVIA et al., 2010). Para a faixa próxima a 2150  $\text{cm}^{-1}$  é indicada a presença de alcinos de ligação tripla de carbonos. Entre 2750 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  existe a banda principal de C-H, indicando a presença de compostos aromáticos no bio-óleo.

Os variados picos entre os comprimentos de onda 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de alcenos aromáticos na composição do bio-óleo, o fato de existirem vários picos diferentes indica que são compostos aromáticos de moléculas diferentes (PAVIA et al., 2010). Entre os valores de 3400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  existe o pico final da amostra, por estar nesta área é indicado que existe certa umidade no bio-óleo obtido (BALOCH et al., 2021). Comparando os bio-óleos estudados observa-se que o bio-óleo 2 possui uma linha mais alongada entre os valores de 1700 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  este bio-óleo foi produzido 250 °C com uma razão mássica de 1:3 e por conta de sua análise FT-IR estar indicando que possui mais alcanos, ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas que os outros bio-óleos.

Com relação aos picos entre 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  os bio-óleos 2 e 3 apresentam picos muito próximos, demonstrando que sua composição de compostos aromáticos é similar. Na análise de umidade, pode-se constatar que o bio-óleo que possui mais umidade é o 1, este foi produzido a 275 °C. Os três bio-óleos apresentaram curvas muito similares no comprimento de onda entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , este intervalo aponta a presença de aromáticos com ligação dupla de carbonos (C=C) (PAVIA et al., 2010).

A Figura 20 a seguir apresenta os resultados da análise FT-IR para bio-óleos produzidos na presença de água e etanol como solventes.

Figura 20 - Análise FT-IR para bio-óleos produzidos na presença de água e etanol como solventes. B.O – 15: Bio-óleo proveniente da reação 15; B.O – 16: Bio-óleo proveniente da reação 16; B.O – 17: Bio-Óleo proveniente da reação 17.



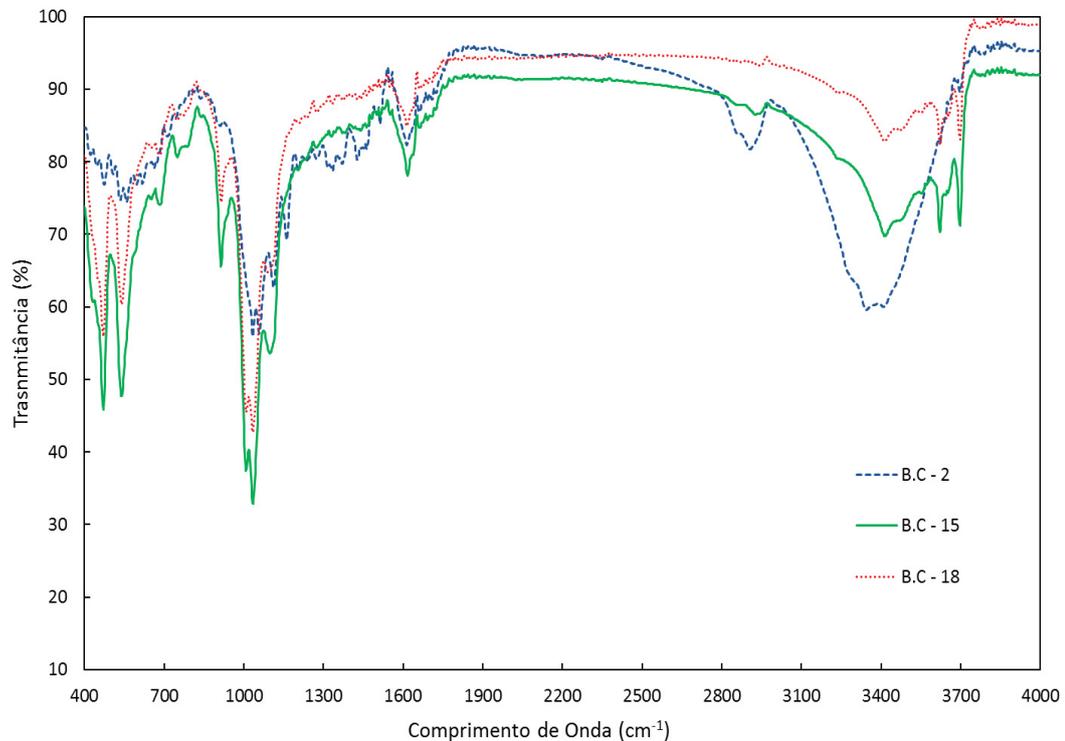
Fonte: O Autor, 2023

A Figura 20 demonstra que os picos das análises FT-IR dos três bio-óleos é similar. O pico mais alongado, no comprimento de onda de  $1700 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  indica a presença de alcanos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, assim como foi nos bio-óleos produzidos na presença de água como solvente. Para os valores de  $700$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$  pode ser observado picos alongados e com transmitância alta, indicando assim maior quantidade de aromáticos com ligação C-H (BALOCH et al., 2021).

Pode ser observado também um pico mais alongado entre os comprimentos de onda iniciais ( $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) nos três bio-óleos, isto é um indicador da presença de  $\text{CO}_2$  (NIST, 2023). A maior transmitância observada para a banda de umidade ( $3400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) foi no bio-óleo 17.

A Figura 21 a seguir apresenta a análise de FT-IR dos bio-carvões obtidos das reações 2, 15 e 18.

Figura 21 - Análise FT-IR para os bio-carvões produzidos na presença dos solventes água; água e etanol. B.C – 2: Bio-carvão proveniente da reação 2; B.O – 15: Bio-carvão proveniente da reação 15; B.O – 18: Bio-carvão proveniente da reação 18.



Fonte: O Autor, 2023.

Na análise FT-IR dos bio-carvões, pode-se observar uma semelhança nas curvas e nos picos principais obtidos. Para os três bio-carvões em questão (2, 15 e 18) existem dois picos principais na análise, o primeiro entre 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  indicando presença de aromáticos com ligação simples (C-H). O segundo pico a ser observado é o entre 1000 e 3100  $\text{cm}^{-1}$ , por ser um pico mais alongado é indicada grande presença de ligações com o carbono presente (C=C, C=O, C-C e C-H) estas ligações estão presentes principalmente pelo fato de o bio-carvão ser um material orgânico e sólido (BALOCH et al., 2021).

A partir das análises FT-IR apresentadas neste capítulo observa-se que o solvente tem grande efeito na composição do bio-óleo e do bio-carvão, tendo em vista que mesmo sendo produzidos em diferentes temperaturas, a presença de ligações similares é grande. A análise FT-IR realizada foi um método qualitativo para estudar a possível presença de compostos e grupos funcionais, não sendo possível quantificar a presença destes compostos.

#### 4.4 ANÁLISE HHV

A seguir serão apresentados os valores do poder calorífico superior (HHV) obtidos para as amostras de bio-óleo, bio-carvão, bagaço de cana e ORF. A Tabela 4 a seguir apresenta os valores obtidos de HHV.

Tabela 4: Valores de HHV obtidos para bio-óleo, bio-carvão, bagaço de cana e ORF. B.O – Bio-óleo X; B.C – Bio-Carvão X, onde X indica a condição reacional da Tabela 2; B.D.C – Bagaço de cana; O.R.F – Óleo de Fritura Residual.

Amostra	HHV (MJ/Kg)
B.O - 2	38,81
B.O - 15	38,41
B.O - 16	37,78
B.O - 17	37,82
B.O - 18	38,14
B.O - 19	38,46
B.C - 14	8,30
B.C - 16	16,04
B.D.C	10,38
O.R.F	39,34

Fonte: O Autor, 2023.

A partir da Tabela 4 pode se observar que os valores de HHV para as amostras de bio-óleo estudadas foram todos acima de 37 MJ/Kg. Comparando-se o valor do poder calorífico dos bio-óleos com a biomassa utilizada nas reações, o bagaço de cana, observa-se que após o processo reacional o HHV do bio-óleo é quase 4 vezes maior que o do bagaço de cana, indicando um aumento expressivo no poder calorífico após as reações. FORERO et al., 2022 produziu bio-óleo a partir do bagaço de cana em reações de HTL na presença dos solventes água; água e etanol; água e glicerol alcançando valores de HHV que foram de 26,58 até 34,57 MJ/Kg. Outro estudo realizado por ZHANG et al., 2021 utilizou palha de arroz na presença de óleo de fritura residual em reações de coliquefação para produzir bio-óleo utilizando água e glicerol como solventes, alcançando valores de HHV de 28,4; 35,81 e 39,07 MJ/Kg.

Ao comparar os valores obtidos de HHV do presente estudo com os de FORERO et al., 2022 observa-se que os valores do poder calorífico para bagaço de

cana produzido em reações de coliquefação na presença de ORF são maiores do que se fossem produzidos somente na presença de um solvente. Isto indica que a presença do ORF na reação tem um efeito positivo, fazendo com que o valor do HHV do bio-óleo obtido seja maior. O presente estudo apresenta um desvio padrão de 0,4 entre o poder calorífico dos bio-óleos obtidos, enquanto nas reações realizadas por ZHANG et al., 2021 os produtos obtidos apresentaram um valor de desvio padrão de 5,47. Partindo destes valores observa-se que reações de coliquefação de bagaço de cana na presença de ORF apresentam maior previsibilidade nos valores do HHV do bio-óleo que será obtido se comparados com os valores obtidos utilizando palha de arroz como biomassa.

#### 4.5. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nesta seção foram apresentados resultados de reações de coliquefação de bagaço de cana na presença dos solventes água ou água e etanol, juntamente com óleo de soja residual. As reações aconteceram em temperaturas que foram de 250 até 300 °C.

Na presença de água o maior rendimento obtido em bio-óleo foi de 76% na temperatura de 250 °C, para água e etanol o maior rendimento obtido foi de 95% na temperatura de 300 °C. Ao observar os efeitos da razão mássica no rendimento em bio-óleo, foi constatado que a presença do ORF é um fator que impacta positivamente o rendimento em bio-óleo, uma vez que ao diminuir a presença do ORF em razão com o bagaço de cana, menores rendimentos foram obtidos.

Ao comparar o fator de severidade das reações observa-se que reações feitas com água, o fator  $S_0$  apresenta uma relação inversamente proporcional, indicando que maiores temperaturas e tempos de reação prejudicam o rendimento em bio-óleo. Para água e etanol o fator  $S_0$  possui um efeito diretamente proporcional, uma vez que maiores rendimentos foram obtidos a partir de maiores temperaturas e tempos reacionais.

A análise GC-FID demonstrou uma maior qualidade em bio-óleos produzidos na presença de água e etanol pelo fato da maior presença de ésteres e menor presença de triacilgliceróis estar presente nestes bio-óleos. Comparando os produtos, observa-se no bio-óleo produzido a partir da mistura de etanol e água uma separação mais fácil entre fase aquosa e bio-óleo, assim como uma retirada do reator com mais

facilidade, isso ocorre por conta da presença do etanol na reação possibilitando uma maior separação entre a água presente no processo e o produto obtido.

Os valores de HHV podem ser considerados altos quando comparados a bio-óleos produzidos a partir de outras matérias-primas e utilizando diferentes solventes (FORERO et al., 2022; POSMANIK et al., 2017).

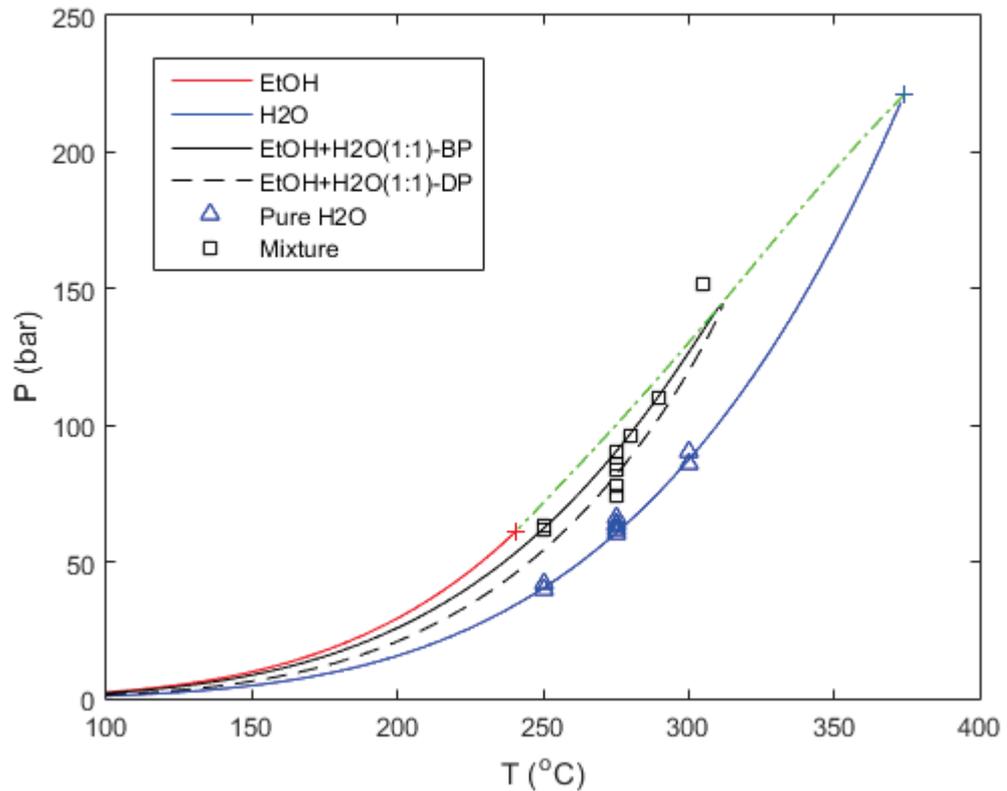
#### 4.6 ANÁLISE DA PROJEÇÃO DA REAÇÃO NO ENVELOPE DE FASES DA MISTURA ÁGUA + ETANOL

Com o intuito de entender a dinâmica da mistura reacional dos solventes durante o processo não-isotérmico da reação de HTL em batelada foi construído um envelope de fases da mistura água e etanol. Para tal utilizou-se a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática, em que os parâmetros de interação binária do par água + etanol foram obtidos da literatura (Melfi et al., 2021).

As linhas de saturação foram calculadas seguindo os algoritmos propostos por Michelsen e Mollerup (2007) e Tavares et al. (2020). Para os cálculos das linhas críticas para a mistura água e etanol utilizou-se o algoritmo proposto por Michelsen e Mollerup (2007).

Na Figura 22 é apresentado o envelope de fases considerando a mistura binária água e etanol para os componentes puros e a mistura binária (água + etanol) na razão mássica 1:1, a qual foi utilizada nos experimentais reacional de HTL. Observa-se a partir desta figura que as coordenadas de pressão e temperatura atingidas nos experimentos usando-se água como solvente correspondem a linha de pressão de vapor da água pura. E que quando utilizada a mistura água + etanol as máximas temperatura e pressões atingidas nos experimentos estão condizentes com o envelope LV da mistura água + etanol. Apenas para uma condição experimental que as coordenadas de T e P máximas atingidas estão na região supercrítica da mistura água+etanol. Esta condição corresponde a Reação 15 (vide Tabela T2, Apêndice A2). Desta forma, se demonstra que esta foi a única condição estudada no presente trabalho que atingiu condições supercríticas para a mistura água+etanol, o que pode estar diretamente relacionado com esta condição apresentar o maior rendimento em bio-óleo com a melhor qualidade observada.

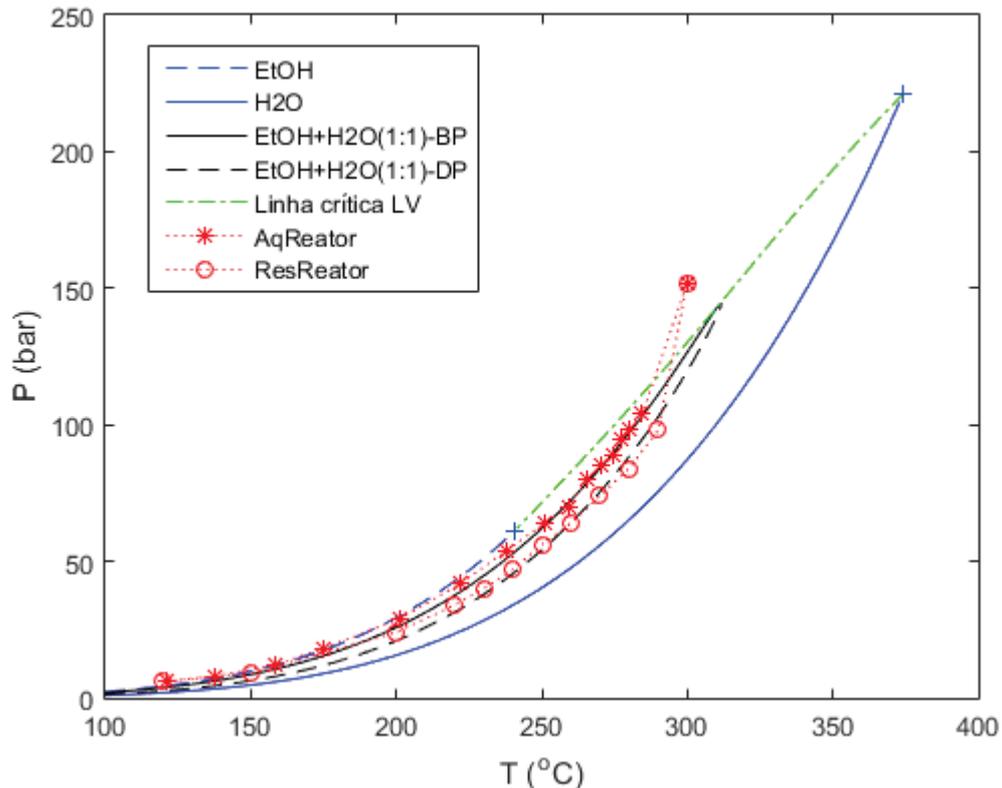
Figura 22 - Envelope de fases para o sistema reacional de interesse: linhas representam as linhas de saturação para os componentes puros água e etanol. Os símbolos abertos representam as coordenadas de máxima temperatura e pressão atingidos durante os experimentos com água pura (triângulos azuis) e com a mistura água e etanol (quadrados pretos). Os pontos em cruz representam os pontos críticos dos componentes puros (cruz azul a água e cruz vermelha o etanol). A linha verde pontilhada representa a linha crítica da mistura água+etanol, calculada com a EdE-PR.



Fonte: O Autor, 2023.

Na Figura 23, apresenta-se a projeção das curvas de aquecimento e de aumento de pressão sobrepostas ao envelope de fases da mistura água+etanol, a qual propicia uma visualização do caminho não-isotérmico da reação para as etapas de aquecimento e resfriamento do reator.

Figura 23 - Envelope de fases para o sistema água+etanol com a projeção das curvas de aquecimento e resfriamento do sistema reacional, símbolo estrelas vermelhas e círculos respectivamente.



Fonte: O Autor, 2023.

A partir da Figura 23 observa-se que os perfis de aquecimento e resfriamento da mistura reacional em vaso fechado seguem as linhas de ponto de bolha (linha preta contínua, na Figura 23) e linha do ponto de orvalho (linha preta pontilhada), respectivamente. Isso indica que o sistema de aquecimento não sofre supraaquecimento (aquecimento acelerado) e que reformula a necessidade de tratamento deste tipo de sistema reacional usando um parâmetro de monitoramento não-isotérmico, como é o caso do fator de severidade proposto.

De maneira geral, observa-se que as reações realizadas no presente trabalho estão projetadas na região de saturação dos solventes envolvidos no processo e que para obtenção de bio-óleo com características específicas para a utilização como fonte de combustíveis renováveis é necessário a manutenção de altos valores do fator de severidade. Outro ponto de destaque é a indicação da necessidade de se operar as reações de HTL acima ou próximo ao ponto crítico da mistura solvente.

## 5 CONCLUSÃO

As reações de coliquefação foram conduzidas com o objetivo de produzir bio-óleo a partir de bagaço de cana e óleo residual de fritura. Foram analisados os efeitos de parâmetros de processo no rendimento e na qualidade do bio-óleo obtido. A temperatura das reações variou no intervalo de 250 a 300 °C, os tempos de reação foram estabelecidos em 10, 50 e 60 minutos, e as razões mássicas de bagaço de cana para ORF foram na faixa de 1:1 a 1:3.

Com base nos resultados alcançados é possível concluir que a condição ideal de reação foi aquela realizada a 300 °C, empregando uma razão mássica de 1:3 entre bagaço de cana e ORF, com um tempo de reação de 50 minutos, e utilizando uma mistura de água e etanol como solventes. Nessas condições, foi atingido um rendimento de 95,2% em bio-óleo. A presença do ORF nas reações teve um impacto positivo no rendimento, o que pode ser atribuído ao fato de que os rendimentos mais elevados foram obtidos quando a quantidade de ORF foi aumentada.

O fator de severidade ( $S_0$ ) engloba os efeitos da temperatura, em condições não-isotérmicas, e do tempo de reação no rendimento e na qualidade do bio-óleo obtido. Para as reações que utilizaram apenas água como solvente, é possível concluir que o efeito do fator de severidade é inversamente proporcional ao rendimento, uma vez que os maiores rendimentos foram observados em reações que apresentaram menores valores de  $S_0$  (250 °C e 10 minutos de reação). Por outro lado, nas reações que empregaram a mistura de água e etanol como solventes, o fator  $S_0$  teve um impacto diretamente proporcional nas reações realizadas em temperaturas mais altas e tempos de reação mais longos, resultando nos rendimentos mais elevados. Além disso, a análise GC-FID revelou que a maior qualidade do bio-óleo foi obtida em reações com um maior fator de severidade e produzidas com o uso da mistura de água e etanol como solventes.

As análises realizadas nas amostras de bio-óleo obtidas, incluindo TGA, FTIR, HHV e GC-FID, indicam que esses produtos apresentam um alto valor de poder calorífico, um perfil de degradação favorável e a presença de ligações e grupos funcionais de importância significativa na composição de bio-óleos e combustíveis em geral. O processo de coliquefação do bagaço de cana na presença de ORF, juntamente com o uso do solvente e os métodos de separação empregados,

mostraram-se promissores para a produção de bio-óleo, destacando-se pelos elevados rendimentos obtidos e pela qualidade do bio-óleo final.

## 6 REFERÊNCIAS

AGRO, C. Cana-de-açúcar gera energia elétrica no Brasil. Disponível em: <https://summitagro.estadao.com.br/noticias-do-campo/cana-de-acucar-gera-energia-eletrica-no-brasil/>. Acesso em: 31 out. 2022.

AHMED BALOCH, H. et al. Sub-supercritical liquefaction of sugarcane bagasse for production of bio-oil and char: Effect of two solvents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6589–6601, out. 2018.

AKHTAR, J.; AMIN, N. A .S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v 15, p. 1615-1624, abr. 2011. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110004235?ref=pdf\\_download&fr=RR-2&rr=7ea72f7ddda55698](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110004235?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=7ea72f7ddda55698). Acesso em: 19 jul. 2023.

ANASTASAKIS, K.; ROSS, A. B. Hydrothermal liquefaction of four brown macro-algae commonly found on the UK coasts: An energetic analysis of the process and comparison with bio-chemical conversion methods. *Fuel*, v. 139, p. 546–553, jan. 2015.

BACH, Q.-V. et al. Fast hydrothermal liquefaction of a Norwegian macro-alga: Screening tests. *Algal Research*, v. 6, p. 271–276, out. 2014.

BILGEN, S.; KAYGUSUZ, K. The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values. *Applied Energy*, v. 85, n. 8, p. 776–785, ago. 2008.

BOUCHARD, J., L'éger, S., Chornet, E., Overend, R.P., 1986. Quantification of residual polymeric families present in thermo-mechanical and chemical pretreated lignocellulosics via thermal analysis. *Biomass*. 9, 161–171.

BOUCHARD, J., Hguyen, T.S., Chornet, E., Overend, R.P., 1990. Analytical methodology for biomass pretreatment. Part 1: Solid Residues. *Biomass*. 23, 243–261.

CAPORGNO, M. P. et al. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis oceanica* in different solvents. *Bioresource Technology*, v. 214, p. 404–410, ago. 2016.

CARRASCO, F., Chornet, E., 1986. Fractionnement de deux bios tropicaux (*Eucalyptus* et *Wapa*) par traitement thermomécanique en phase aqueuse. Partie I. Conversion et profiles de solubilization. *Can. J. Chem. Eng.* 64, 986–993.

CHEN, W.-T. et al. Co-liquefaction of swine manure and mixed-culture algal biomass from a wastewater treatment system to produce bio-crude oil. *Applied Energy*, v. 128, p. 209–216, set. 2014.

CHENG, F. et al. Hydrothermal liquefaction of high- and low-lipid algae: Bio-crude oil chemistry. *Applied Energy*, v. 206, p. 278–292, nov. 2017.

DASHTI, A. et al. Estimation of biomass higher heating value (HHV) based on the proximate analysis: Smart modeling and correlation. *Fuel*, v. 257, p. 115931, dez. 2019.

DE ROSSI, G. Z. et al. ANÁLISE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 4, n. 1, p. 0101–0108, 2 mar. 2018.

MELFI, D.T. et al. Kinetic Modeling of scCO<sub>2</sub>-Assisted Levulinic Acid Esterification with Ethanol Using Amberlyst-15 as a Catalyst in a Batch Reactor. *Energy Fuels* 2021, 35, 14770–14779.

ELLIOT, D. C.; BILLER, P.; ROSS, A. B.; SCHMIDT, A. J.; JONES, S. B. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresource Technology*. v. 178, p. 147-156, fev. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414013911>. Acesso em: 14 jul. 2023.

GOVINDASAMY, G.; PRAVEEN KUMAR, J. Hydrothermal liquefaction of food waste to bio-oil over hierarchical Fe-Co-ZSM-5 catalyst for the circular economy. *Materials Today: Proceedings*, v. 65, p. 3688–3693, 2022.

GOLLAKOTA, A. R.K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 81, p. 1378-1392, jan. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117308146>. Acesso em: 14 jul. 2023.

GUO, Y. et al. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, p. 776–790, 1 ago. 2015.

HAO, B.; XU, D.; WEI, Y.; DIAO, Y.; YANG, L.; FAN, L.; GUO, Y. Mathematical models application in optimization of hydrothermal liquefaction of biomass. *Fuel Processing Technology*. v. 243, p. 107673, mai. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382023000218>. Acesso em: 16 jul. 2023.

HE, S. et al. Synergetic effect and primary reaction network of corn cob and cattle manure in single and mixed hydrothermal liquefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 155, p. 105076, 1 maio 2021.

HEIDARI, M.; DUTTA, A.; ACHARYA, B. MAHAMUD, S. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. *Journal of the Energy Institute*. v. 92, p. 1779-1799, dec. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1743967118306421>. Acesso em: 14 jul. 2023.

HWANG, H. et al. Comprehensive characterization of hydrothermal liquefaction products obtained from woody biomass under various alkali catalyst concentrations. *Environmental Technology*, v. 40, n. 13, p. 1657–1667, 29 jan. 2018.

HU, Y. et al. Co-pyrolysis and co-hydrothermal liquefaction of seaweeds and rice husk: Comparative study towards enhanced biofuel production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 129, p. 162–170, 1 nov. 2017.

Hydrothermal liquefaction: The most promising path to sustainable bio-oil production.

Disponível em:

<<https://www.sciencedaily.com/releases/2013/02/130206162229.htm#:~:text=Hydrothermal%20liquefaction%20is%20basically%20pressure>>. Acesso em: 22 set. 2023.

IRSYAD, M. et al. Experimental study of the thermal properties of waste cooking oil applied as thermal energy storage. *Results in Engineering*, v. 18, p. 101080, 1 jun. 2023.

KUMAR, R. A review on the modelling of hydrothermal liquefaction of biomass and waste feedstocks. *Energy Nexus*. v. 5, p. 100042, mar. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772427122000055>. Acesso em: 14 jul. 2023.

KUMAR, R. et al. A review on the modelling of hydrothermal liquefaction of biomass and waste feedstocks. *Energy Nexus*, v. 5, p. 100042, mar. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772427122000055>. Acesso em: 14 jul. 2023.

KAUR, R. et al. Reaction parameters effect on hydrothermal liquefaction of castor (*Ricinus Communis*) residue for energy and valuable hydrocarbons recovery. *Renewable Energy*, v. 141, p. 1026–1041, out. 2019.

LENG, L. et al. Beneficial synergistic effect on bio-oil production from co-liquefaction of sewage sludge and lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 251, p. 49–56, mar. 2018.

LÓPEZ BARREIRO, D. et al. Hydrothermal liquefaction of microalgae: Effect on the product yields of the addition of an organic solvent to separate the aqueous phase and the biocrude oil. *Algal Research*, v. 12, p. 206–212, nov. 2015.

LAVANYA, M. et al. Hydrothermal liquefaction of freshwater and marine algal biomass: A novel approach to produce distillate fuel fractions through blending and co-processing of biocrude with petrocrude. *Bioresource Technology*, v. 203, p. 228–235, 1 mar. 2016.

MACHADO, H. et al. Bio-Oil: The Next-Generation Source of Chemicals. *Reactions*, v. 3, n. 1, p. 118–137, 28 jan. 2022.

Matheus von Linsingen Tavares, Wanderson R. Giacomini-Junior, Luciana Porto de Souza Vandenberghe, Walter G. Chapman, and Marcos L. Corazza. Phase-Equilibrium Measurements and Thermodynamic Modeling of CO<sub>2</sub> + Geraniol, CO<sub>2</sub> + Geraniol + Acetic Acid, and CO<sub>2</sub> + Geraniol + Ethyl Acetate. *J. Chem. Eng. Data* 2020, 65, 1721–1729.

Michael L. Michelsen e Jorgen M. Mollerup. *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects*. Tie-Line Publications. 2007.

MISHRA, R. K.; KUMAR, V.; KUMAR, P.; MOHANTY, K. Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: A review on feedstocks, chemical compositions, operating parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life cycle assessment. *Fuel*. v. 316, p. 123377, mai. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122002459?via%3Dihub>. Acesso em: 14 jul. 2023.

Montané, D., Overend, R.P., Chornet, E., 1998. Kinetic models for non-homogeneous complex systems with a time-dependent rate constant. *Can. J. Chem. Eng.* 76, 58–68.

NEVEUX, N. et al. Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae. *Bioresource Technology*, v. 155, p. 334–341, mar. 2014.

NI, J.; QUIAN, L.; WANG, Y.; ZHANG, B.; GU, H.; HU, Y.; WANG, Q. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. *Fuel*. v. 327, p., 125135, nov. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122019767>. Acesso em: 18 jul. 2023.

OBEID, R.; LEWIS, D.; SMITH, N.; VAN EYK, P. The elucidation of reaction kinetics for hydrothermal liquefaction of model macromolecules. *Chemical Engineering Journal*. v. 370, p. 637-645, aug. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719307132>. Acesso em: 18 jul. 2023.

PEDERSEN, T. H. et al. Continuous hydrothermal co-liquefaction of aspen wood and glycerol with water phase recirculation. *Applied Energy*, v. 162, p. 1034–1041, jan. 2016.

PEDERSEN, T. H. et al. Synergetic hydrothermal co-liquefaction of crude glycerol and aspen wood. *Energy Conversion and Management*, v. 106, p. 886–891, dez. 2015.

POSMANIK, R. et al. Biomass conversion to bio-oil using sub-critical water: Study of model compounds for food processing waste. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 119, p. 26–35, jan. 2017.

RAMIREZ, J.; BROWN, R.; RAINEY, T. A Review of Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Properties and Prospects for Upgrading to Transportation Fuels. *Energies*, v. 8, n. 7, p. 6765–6794, 1 jul. 2015.

SETIC-UFSC. Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos. Disponível em: <https://policom.ufsc.br/espectroscopia-de-infravermelho/>. Acesso em: 7 fev. 2023.

TERI, G.; LUO, L.; SAVAGE, P. E. Hydrothermal Treatment of Protein, Polysaccharide, and Lipids Alone and in Mixtures. *Energy & Fuels*, v. 28, n. 12, p. 7501–7509, 26 nov. 2014.

Thermogravimetric Analysis (TGA) TGA 8000 TGA 4000 STA 6000 / STA 8000 The Thermogravimetric Instrument Family. [s.l.: s.n.]. Disponível em: [https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq\\_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis\\_009380c\\_01.pdf](https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf). Acesso em: 7 fev. 2023.

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*. v. 36, p. 2328-2342, mai. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544211001691>. Acesso em: 14 jul. 2023.

VALDEZ, P. J. et al. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions. *Biomass and Bioenergy*, v. 46, p. 317–331, nov. 2012.

VARDON, D. R. et al. Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure, and digested anaerobic sludge. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8295–8303, 1 set. 2011.

VARDON, D. R. et al. Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 109, p. 178–187, abr. 2012.

WANG, M.; LEITCH, M.; XU, C. C. Synthesis of phenolic resol resins using cornstalk-derived bio-oil produced by direct liquefaction in hot-compressed phenol–water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 15, n. 6, p. 870–875, nov. 2009.

YAN, L. et al. Hydrothermal liquefaction of *Ulva prolifera* macroalgae and the influence of base catalysts on products. *Bioresource Technology*, v. 292, p. 121286, 1 nov. 2019.

YANG, J. et al. Hydrothermal liquefaction of biomass model components for product yield prediction and reaction pathways exploration. *Applied Energy*, v. 228, p. 1618–1628, 15 out. 2018.

YANG, L. et al. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. *Biomass and Bioenergy*, v. 86, p. 191–198, mar. 2016.

ZHANG, C. et al. Hydrothermal co-liquefaction of rice straw and waste cooking-oil model compound for bio-crude production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 160, p. 105360, nov. 2021.

ZHANG, Y. et al. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades. *Fuel*, v. 347, p. 128461, 1 set. 2023.

## **APÊNDICE 1 – TABELA COMPLEMENTAR COM TODOS OS DADOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS REACIONAIS**

A seguir, na tabela T1 serão apresentados todos os dados e parâmetros que foram utilizados e obtidos nos processos reacionais citados neste trabalho.

Tabela T1: Dados e Parâmetros obtidos para todas as reações de termoliqüefação realizadas.

Reação No.	Data	B:O	W:EtOH	S:(B+O)	T (°C)	TSP (°C)	tR (min)	W/BDC (g)	HW (g)	WS (g)	WORF (g)	WH <sub>2</sub> O (g)	WEtOH (g)	Total (g)	t-SP (min)	tResf (min)	TfResf (°C)	Pm (bar)	WBL (g)	WBP (g)	WBC (g)	WFA (g)	Xb (%)	S <sub>0</sub> (%)	Xbc (%)
1	15/09/2022	1:3	-	1:9	11,4	275	10	3,18	1,56	1,62	10,03	112,85	-	129,24	112,31	33,06	60	66	6,28	3,36	0,05	-	72,58	3,10	0,43
1A	18/10/2022	1:3	-	1:9	15,3	275	10	3,15	1,54	1,61	9,53	113,47	-	129,30	102,54	-	60	60	7,68	0,57	0,038	114,97	74,1	2,97	0,34
1B	21/03/2023	1:3	-	1:9	21,1	275	10	3,21	1,57	1,64	9,27	113,52	-	129,21	85,41	17,77	30	66	7,54	0,2	0,04	-	71,0	2,91	0,37
2A	20/03/2023	1:3	-	1:9	22,8	250	10	3,18	1,56	1,62	9,58	114,01	-	129,95	61,56	37,07	33,5	40	8,42	0,16	0,43	-	76,6	2,80	3,84
2B	20/03/2022	1:3	-	1:9	23,2	250	10	3,18	1,56	1,62	9,66	114,25	-	130,27	65,25	32,02	30,6	40	8,21	0,33	0,25	-	75,7	2,77	2,22
3A	22/03/2023	1:3	-	1:9	21	300	10	3,16	1,55	1,61	9,51	113,58	-	129,41	138,3	26,28	30,8	86	7,45	0,08	-	-	67,7	3,19	0,00
3	25/10/2022	1:3	-	1:9	15,5	300	10	3,16	1,55	1,61	9,48	113,29	-	129,09	132,21	-	-	90	6,69	0,58	0,04	112,2	65,5	3,30	0,36
4	12/01/2023	1:3	1:1	1:9	21,2	250	10	2,85	1,40	1,45	8,59	51,39	51,32	117,00	98,55	-	30	62	7,9	0,57	0,1	-	84,3	2,90	1,00
4A	23/03/2023	1:3	1:1	1:9	23,3	250	10	2,84	1,39	1,45	8,51	51,54	51,37	117,10	77,05	16,08	30	63	7,74	0,02	0,4	109,01	77,9	2,81	4,02
5	01/12/2022	1:3	1:1	1:9	19,8	275	10	2,88	1,41	1,47	8,53	51,44	51,42	117,15	141,55	-	30	84	7,47	0,65	0,39	-	81,2	3,09	3,90
5A	02/12/2022	1:3	1:1	1:9	23,6	275	10	2,84	1,39	1,45	8,65	51,5	51,47	117,30	119,15	-	30	78	8,54	0,36	-	95,52	88,1	3,04	-
5B	23/03/2023	1:3	1:1	1:9	21,2	275	10	2,85	1,40	1,45	8,66	51,43	51,41	117,20	120,57	12,93	30	74	8,36	0,14	0,18	99,55	84,0	3,07	1,78
14	11/05/2023	1:3	1:1	1:9	27	280	10	3,82	1,68	2,14	11,44	68,67	68,48	156,23	155,34	14,76	30	96	12,23	0,29	0,071	129,97	92,2	3,23	0,52
14A	18/05/2023	1:3	1:1	1:9	20	290	10	3,81	1,68	2,13	11,4	68,68	68,54	156,24	161,59	11,94	30	110	12,07	0,22	0,0446	130,99	90,8	3,28	0,33
6	24/03/2023	1:2	-	1:9	21,7	250	10	4,01	1,96	2,05	8,07	108,03	-	124,12	53,46	13,85	30	42	7,25	0,44	0,51	106,32	76,0	2,65	5,04
6A	24/03/2023	1:2	-	1:9	29,7	250	10	4,02	1,97	2,05	8,1	107,9	-	124,04	55,29	14,05	30	42	7,43	0,29	0,37	107,31	76,1	2,68	3,65
7	27/03/2023	1:2	-	1:9	19,8	275	10	4,05	1,98	2,07	8,05	107,91	-	124,06	82,41	14,82	30	62	6,75	0,09	0,08	108,29	67,6	2,91	0,79
7A	28/03/2023	1:2	-	1:9	19,5	275	10	4,03	1,97	2,06	7,98	108,35	-	124,34	71,21	18,7	30	62	7,38	0,09	0,1	108,18	74,4	2,85	1,00
8	28/03/2023	1:1	-	1:9	22,3	275	10	7,33	3,59	3,74	7,32	131,34	-	153,32	69,27	22,83	30	63	5,93	0,28	0,35	135,45	56,2	2,84	3,17
8A	29/03/2023	1:1	-	1:9	20,2	275	10	7,3	3,58	3,72	7,37	131,21	-	153,18	69,08	18,36	30	62	6,36	0,3	0,23	134,81	60,0	2,83	2,07
9	29/03/2023	1:2	1:1	1:9	24,8	275	10	4,9	2,40	2,50	9,92	65,59	65,55	150,86	90,59	34,02	30	78	8,4	0,3	0,65	137,25	70,1	2,93	5,23
9A	10/04/2023	1:2	1:1	1:9	20,4	275	10	4,87	2,39	2,48	9,73	65,65	65,68	150,80	118,07	14,01	30	90	9,37	0,12	0,21	124,71	77,7	3,08	1,72

Fonte: O Autor, 2023

Tabela T1: Continuação.

Reação No.	Data	B:O	W:EtOH	S:(B+O)	T (°C)	TSP (°C)	tR (min)	W BDC (g)	HW (g)	WS (g)	WORF (g)	WH <sub>2</sub> O (g)	WEtOH (g)	Total (g)	t-SP (min)	tResf (min)	TfResf (°C)	Pm (bar)	WBL (g)	WBP (g)	WBC (g)	WFA (g)	Xb (%)	S <sub>0</sub> (%)	Xbc (%)
10	11/04/2023	1:1	1:1	1:9	20,8	275	10	6,77	3,32	3,45	6,9	60,74	60,57	141,75	121,21	13,31	30	90	6,85	0,2	0,27	117,54	68,1	3,09	2,61
10A	12/04/2023	1:1	1:1	1:9	20,4	275	10	6,74	3,30	3,44	6,73	60,28	60,22	140,71	110	13,35	30	86	6,24	0,38	-	115,4	65,1	3,05	0,00
11	24/04/2023	-	-	1:9	18,3	275	10	11,56	5,66	5,90	0	103,59	-	126,71	70,22	11,68	30	64	0,95	0,32	1,11	106,32	21,5	2,84	18,83
11A	25/04/2023	-	-	1:9	16,4	275	10	11,52	5,64	5,88	0	104,31	-	127,35	77,22	12,21	30	64	0,97	0,27	0,84	109,28	21,1	2,81	14,30
12	25/04/2023	-	1:1	1:9	21	275	10	10,76	5,27	5,49	0	48,62	48,38	118,52	70,55	12,71	30	90	1,29	0,15	0,77	98,28	26,2	2,83	14,03
12A	26/04/2023	-	1:1	1:9	21,2	275	10	10,74	5,26	5,48	0	48,49	48,44	118,41	99,56	13,87	30	90	1,74	0,16	0,5	88,08	34,7	3,00	9,13
13	08/05/2023	1:2	-	1:9	33,5	300	10	5,34	2,35	2,99	10,58	143,91	-	165,17	88,39	34,64	30	90	10,21	0,081	0,072	144,66	75,8	3,05	0,53
13A	10/05/2023	1:2	-	1:9	35,1	300	10	5,32	2,34	2,98	10,56	144,03	-	165,24	91,13	21,1	30	90	8,5	0,38	0,0327	146,35	65,6	3,05	0,24
15	25/05/2023	1:3	1:1	1:9	16,7	300	50	4,23	2,07	2,16	13,05	75,51	75,41	168,20	150	13,1	30	152	14,06	0,41	-	147,69	95,15	3,39	-
16	16/06/2023	1:3	1:1	1:9	16	250	60	4,38	2,15	2,23	12,94	75,22	75,61	168,15	73,03	10,36	30	63	12,95	0,53	0,49	145,48	88,84	3,04	-
17	19/06/2023	1:3	1:1	1:9	12,1	275	60	4,34	2,13	2,21	12,94	75,51	75,49	168,28	121,36	12,1	30	89	13,95	0,45	0,06	140,61	95,03	3,27	-
18	27/06/2023	1:1	1:1	1:9	17,3	290	120	7,7	3,8	3,9	7,8	69,4	69,7	154,6	181,19	14,11	30	110	9,1	0,31	0,1	135,73	80,24	3,60	-
19	28/06/2023	1:2	1:1	1:9	14,8	300	120	5,6	2,7	2,9	11,2	75,4	75,3	167,5	185,14	13,02	30	144	12,21	0,31	-	147,5	89,07	3,62	-

Fonte: O Autor, 2023.

Onde:

B:O: Razão mássica de bagaço de cana para ORF;

W:EtOH: Razão mássica de água para etanol;

S:(B+O): Razão mássica do solvente para a soma das massas dos reagentes;

T(°C): Temperatura inicial do processor reacional;

TSP (°C): Temperatura final do processo reacional;

tR(min): Tempo de manutenção da temperatura final do processo reacional;

WBDC (g): Massa total do bagaço de cana;

HW (g): Massa da umidade presente no bagaço de cana;

WS (g): Massa do bagaço de cana sem a presença de umidade;

WORF (g): Massa do óleo de soja residual de fritura;

WH<sub>2</sub>O (g): Massa de água utilizada como solvente;

WEtOH (g): Massa de etanol utilizado como solvente;

Total (g): Massa total de todos os reagentes e solventes adicionados ao processo reacional;

t-SP (min): Tempo total até ser atingida a temperatura final do processo reacional;

tResf (min): Tempo total até o reator ser resfriado após o processo reacional;

TfResf (°C): Temperatura final atingida após o tempo de resfriamento;

Pm (bar): Pressão máxima atingida no processo reacional;

WBL (g): Massa total obtida de bio-óleo leve após o processo reacional;

WBP (g): Massa total obtida de bio-óleo pesado após o processo reacional;

WBC (g): Massa total obtida de bio-carvão após o processo reacional;

WBF (g): Massa total obtida de fase aquosa após o processo reacional;

Xb (%): Rendimento em bio-óleo obtido após o processo reacional;

S<sub>0</sub>: Fator de Severidade da reação;

Xbc (%): Rendimento em bio-carvão obtido após o processo reacional