

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Maria Flávia Rodrigues Starling Araújo

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A
PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

Belo Horizonte

2020

UFMG/ICEX/DQ. 1414

T. 646

Maria Flávia Rodrigues Starling Araújo

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A
PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Orientadora: Prof. Dra. Vânia Márcia Duarte Pasa

Co-orientadora: Prof. Dra. Cláudia Cristina Cardoso

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

A659p Araújo, Maria Flávia Rodrigues Starling
2020 Produção e caracterização de biocombustíveis a
T partir da liquefação térmica de bagaço de cana-de-
açúcar [manuscrito] / Maria Flávia Rodrigues Starling
Araújo. 2020.
152 f. : il.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.
Coorientadora: Cláudia Cristina Cardoso.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. 2. Bagaço de cana -
Teses. 3. Biocombustíveis - Teses. 4. Resíduos como
combustível - Teses. 5. Cromatografia de gás - Teses.
6. Espectrometria de massa - Teses. 7. Catalisadores -
Teses. 8. Solventes - Teses. I. Pasa, Vânia Márcia
Duarte, Orientadora. II. Cardoso, Cláudia Cristina,
Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Produção e Caracterização de Biocombustíveis a partir da Liquefação Térmica de Bagaço de Cana de Açúcar"

Maria Flávia Rodrigues Starling Araújo

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Vânia Márcia Duarte Pass - Orientadora
UFMG

Profa. Claudia Cristina Cardoso da Silva - Coorientadora
UFRPE

Prof. Ricardo Reis Soares
UFU

Prof. Sandro Luiz Barbosa dos Santos
UFVIM

Profa. Zenilde de Lourdes Cardeal
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 25 de setembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por Ricardo Reis Soares, Usuário Externo, em 25/09/2020, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.339, de 8 de outubro de 2013](#).



Documento assinado eletronicamente por Claudia Cristina Cardoso da Silva, Usuário Externo, em 08/10/2020, às 07:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.339, de 8 de outubro de 2013](#).

Documento assinado eletronicamente por Fabiano Vargas Pereira, Membro, em 03/12/2020, às 18:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.339, de 8 de outubro de 2013](#).

09/12/2020

SEI/UFMG - 0273096 - Folha



Documento assinado eletronicamente por Zenilda de Lourdes Cardeal, Coordenador[a], em 03/12/2020, às 18:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2013](#).



Documento assinado eletronicamente por Vanya Marcia Duarte Pasa, Professora do Magistério Superior, em 03/12/2020, às 19:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2013](#).



Documento assinado eletronicamente por SANDRO LUIZ BARBOSA DOS SANTOS, Usuário Externo, em 04/12/2020, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2013](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0273096 e o código CRC FEE3AECE.

Referência: Processo nº 23072.229748/2020-04

SEI nº 0273096

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Wilma Rodrigues Starling, ao meu pai Paulo Starling Cavalcanti, ao meu irmão Rafael Alexandre Rodrigues Starling e à minha avó Maria José de Souza, principais incentivadores para o meu crescimento pessoal e profissional.

E também, ao meu querido marido, Jhemison Patrick Araújo Pereira, pela dedicação e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

A meu bom Deus, que em sua infinita graça me possibilitou a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Paulo e Wilma, meu irmão, Rafael, e minha avó, Maria José, por todo amor e, embora distantes fisicamente, apoio e confiança depositada em mim para a realização desta tese. Amo vocês!

Ao meu marido, Patrick, por todo amor, paciência e por ser um grande exemplo de persistência e luta. Amo você!

A Prof. Dr^a. Vânia Márcia Duarte Pasa, pela orientação, paciência, educação e ensinamentos que levarei por toda a minha vida.

A Prof. Dr^a. Claudia Cristina Cardoso, por ter sido uma co-orientadora sempre atenta e disposta a ajudar.

Aos membros da banca avaliadora pela disponibilidade de participação e avaliação, além das contribuições pessoais acerca deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório e jornada: Júlia, Cristiane, Kelly, Núbia, Thales, Gabi, Yara, Rosine, Pollyanna e Yuri, obrigada por me ajudarem na realização desta tese e por todos os momentos de risadas.

As minhas duas queridas alunas que orientei durante esta pesquisa, Poliana e Giulia, vocês moram em meu coração.

Aos todos os funcionários e colegas do LEC/UFMG pelo companheirismo, paciência e cooperação nas análises. Marcus, Virgínia, Soninha, Júlio, Rosângela, Danniell, Mari, Pedro, Regiane, Keila, Carol e Cica que me ajudaram nas análises desta pesquisa.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP -, da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP - e do Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT - por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT e à Capes através do Programa de Excelência Acadêmica (PROEX).

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa e a todos os professores das disciplinas do departamento, que contribuíram para o enriquecimento desta jornada científica.

E a todos os familiares, colegas e amigos que me incentivaram para que eu permanecesse forte e confiante nesta caminhada.

RESUMO

Nesta tese foram estudadas diferentes rotas de liquefação do bagaço de cana de açúcar para produção de combustíveis líquidos. Este resíduo da indústria sucroalcooleira foi aquecido em reator Parr microprocessado sob pressão (10 bar N₂) a 300 °C, por 30 min sob 100 rpm de agitação, variando-se os solventes (água, etanol anidro, etanol hidratado, óleo fúsel e misturas destes). Exceto para o óleo fúsel, utilizaram-se os catalisadores residuais a base de carbonato de cálcio que são derivados de resíduos pesqueiros de cascas de caranguejo e sururu, de grande disponibilidade global em regiões marítimas. A composição dos biocrudes foi determinada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Houve dificuldade de recuperação do biocrude no processo de liquefação hidrotermal, devido à grande solubilidade destes em água, levando a uma menor conversão (18%) em relação às reações com etanol (60%). Observou-se também que os catalisadores básicos favoreceram a formação de ésteres quando se usou o etanol hidratado como solvente, reduzindo as concentrações de furanos, açúcares e aromáticos, em relação ao processo com etanol anidro. Com o uso do óleo fúsel, resíduo da destilação do etanol e mistura de álcoois superiores, nas mesmas condições reacionais, este solvente se mostrou mais eficiente, com elevada conversão em produtos líquidos (91%), mostrando que o óleo fúsel propiciou maior degradação dos biopolímeros, estabilização dos fragmentos e solubilização de compostos polares de alta massa molar. A presença de álcoois e ésteres de cadeias alquílicas longas (isoamílicos) mostraram que houve simultânea liquefação, esterificação e transesterificação durante este processo de termoconversão, o que pode ser considerado um upgrading do biocrude. Uma mistura do diesel marítimo com 5% do biocrude – rota etílica foi preparada e esta apresentou parâmetros de qualidade dentro dos limites permitidos, mostrando o potencial desta blenda como combustível marítimo alternativo, o que também pode ser explorado para outros combustíveis fósseis. Foram obtidos compósitos carvão /CaCO₃ como resíduos nas liquefações catalisadas, que foram também caracterizados. Estes foram convertidos em catalisadores C-CaO, após tratamento térmico, para uso na desoxigenação de óleos vegetais para produção de biocombustíveis drop-in em baixas pressões de N₂, levando a biohidrocarbonetos lineares, com bom rendimento (90% a partir de ácido oleico). O uso de bagaço de cana, óleo fúsel e etanol hidratado, além dos catalisadores residuais, dá ao trabalho grande enfoque em economia circular e apresenta processos com destacada sustentabilidade, sugerindo baixos custos e potencialidade para aplicação industrial.

Palavras-chave: Liquefação térmica; bagaço de cana-de-açúcar; biocrude; biocarvão; solventes alcoólicos.

ABSTRACT

In the present thesis different routes of sugarcane bagasse liquefaction were studied for liquid fuels production. This waste from the sugar and alcohol industry was heated in a microprocessed Parr reactor under pressure (10 bar N₂) at 300 °C, for 30 min under 100 rpm of stirring using different solvents (water, anhydrous ethanol, hydrated ethanol, fusel oil). Except for fusel oil, waste catalysts based on calcium carbonate were used, which are derived from fishing residues from crab and mussel shells, which are widely available in maritime regions. The composition of the biocrudes was determined by gas chromatography coupled with mass spectrometry. There was difficulty in recovering the biocrude in the Hydrothermal Liquefaction (HTL) process, due to their great solubility in water, leading to a lower conversion (18%) in relation to reactions with ethanol (60%). It was also observed that the alkaline catalysts favored the formation of esters when hydrated ethanol was used as a solvent, reducing the concentrations of furans, sugars and aromatics, in relation to the process with anhydrous ethanol. With the use of fusel oil, which is a residue from the distillation of ethanol and is a mixture of higher alcohols, the liquefaction efficiency increased, because there was higher conversion into liquid products (91%). This result showed that fusel oil provided greater degradation of biopolymers, fragment stabilization and solubilization of polar compounds with high molar mass, regarding the ethanol. The presence of alcohols and esters of long alkyl chains (isoamyls) showed that there was simultaneous liquefaction, esterification and transesterification during this thermoconversion process, which can be considered a biocrude upgrading. A mixture of marine diesel with 5% of the biocrude (ethyl route) was prepared and it presented quality parameters within the permitted limits, showing the potential of this blend as an alternative marine fuel. It can be also tested for other fossil fuels. Coal/CaCO₃ composites were obtained as residues in the catalyzed liquefactions, which were also characterized. These composites were converted into C-CaO catalysts, after thermal treatment, for use in the deoxygenation of vegetable oils for the production of drop-in biofuels. It was tested at low pressures of N₂, leading to linear biohydrocarbons, with good yield (90% from oleic acid). The use of sugarcane bagasse, fusel oil and hydrated ethanol, in addition to residual catalysts, gives the work a great focus on circular economy and presents a process with outstanding sustainability, suggesting low costs and potential for industrial application.

Key-words: Thermal liquefaction; sugarcane bagasse; biocrude; biochar; alcoholics solvents.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- REPRESENTAÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE CELULOSE (FENGEL; WEGENER, 2011). ...	24
FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTRA E INTERMOLECULAR DA CELULOSE (FENGEL; WEGENER, 2011).	25
FIGURA 3- MONOSSACARÍDEOS CONSTITUINTES DAS POLIOSES (SJÖTRÖM, 1993).	26
FIGURA 4- ESQUEMA ESTRUTURAL DA LIGNINA (RAMSURN, 2013).	27
FIGURA 5- ETAPAS DE UMA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA (HUANG; YUAN, 2015).	31
FIGURA 6- REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS PRIMÁRIAS DE QUITINA E QUITOSANA, ONDE N É O GRAU DE POLIMERIZAÇÃO.	35
FIGURA 7- PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DOS BIOCARVÕES. SMÍZEK E CERNY (1970) APUD (GUILHEN, 2018).	36
FIGURA 8- BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.	41
FIGURA 9- DIFRATOGRAMA DOS CATALISADORES A BASE DE CARBONATO DE CÁLCIO ADVINDOS DE CASCAS DE SURURU A) E CARANGUEJO B).	45
FIGURA 10- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (ATR) DO CARBONATO DE CÁLCIO ADVINDO DE SURURU E CARANGUEJO.	46
FIGURA 11- CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG) DAS AMOSTRAS DE CASCA DE SURURU A) E DE CARANGUEJO B).	48
FIGURA 12- REATOR PARR.	52
FIGURA 13- ESQUEMA DAS ETAPAS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA VIA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA, ALÉM DA PURIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE FASES.	54
FIGURA 14- CONVERSÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (EM BIOCRUDE E GASES) OBTIDO A PARTIR DO PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO EM PRESENÇA DE ETANOL ANIDRO (TL), HIDRATADO (TLH) E ÁGUA (HTL) COM E SEM O USO DOS CATALISADORES (C=CARANGUEJO, S= SURURU E P=PURO) A BASE DE CaCO_3	59
FIGURA 15- EFEITO DO TIPO DE SOLVENTE SOBRE OS RENDIMENTOS EM BIOCRUDE, BIOCARVÃO E GÁS/PERDAS APÓS LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.	61
FIGURA 16- EFEITO DO TIPO DE CATALISADOR SOBRE OS RENDIMENTOS EM BIOCRUDE, COMPÓSITOS BIOCARVÃO-CA E GÁS/PERDAS APÓS LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA- DE-AÇÚCAR.	63
FIGURA 17- RESULTADOS DOS CONTEÚDOS RELATIVOS (EM % DA ÁREA TOTAL DOS PICOS) DAS DIFERENTES CLASSES DE PRODUTOS DOS BIOCRUDES A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA NA PRESENÇA DE ETANOL ANIDRO OU HIDRATADO SEM O USO DE CARBONATO DE CÁLCIO E COM CaCO_3 DE SURURU E DE CARANGUEJO.	68

FIGURA 18- RESULTADOS DOS CONTEÚDOS RELATIVOS (EM % DA ÁREA TOTAL DOS PICOS) DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES DOS EXTRATOS EM ÉTER, ACETATO DE ETILA E ACETONA DOS BIOCRUDES A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA COM E SEM O USO DE CARBONATO DE CÁLCIO.....	72
FIGURA 19- CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS BIOCARVÕES E COMPÓSITOS BIOCARVÃO-CA OBTIDAS A PARTIR DAS DIFERENTES LIQUEFAÇÕES TÉRMICAS NA PRESENÇA DE ETANOL ANIDRO, ETANOL HIDRATADO E ÁGUA, SEM E COM O USO DE CARBONATO DE CÁLCIO (SURURU E CARANGUEJO).	77
FIGURA 20- DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS BIOCARVÕES E COMPÓSITOS BIOCARVÃO-CA OBTIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE LIQUEFAÇÃO TÉRMICA EM ETANOL ANIDRO (A), HIDRATADO (B) E ÁGUA (C), UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE CARBONATO DE CÁLCIO.*MATERIAL CARBONOSO.....	78
FIGURA 21- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (ATR) DOS BIOCARVÕES E COMPÓSITOS BIOCARVÃO-CA OBTIDOS A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA EM ETANOL ANIDRO A) E HIDRATADO B) COM CARBONATO DE CÁLCIO ADVINDO DE SURURU E CARANGUEJO. CONDIÇÕES: PROPORÇÃO BIOMASSA SOLVENTE 1:10, 300 °C, 30 MIN E PRESSÃO INICIAL DE 10 BAR DE N ₂	80
FIGURA 22- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPÓSITOS OBTIDOS EM LIQUEFAÇÕES DO BAGAÇO DE CANA COM ETANOL ANIDRO E ETANOL HIDRATADO CATALISADAS COM RESÍDUO DE SURURU APÓS E CALCINAÇÃO.....	82
FIGURA 23- MICROSCOPIAS DO COMPÓSITO OBTIDO APÓS CALCINAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO BIOCARVÃO-TL-S-CA EM ATMOSFERA DE N ₂ COM PREDOMINÂNCIA DE CAO. A) 100 μM; B)20 μM; C) 20 μM; D)3 μM.....	83
FIGURA 24- MAPA DE DISTRIBUIÇÃO QUÍMICA DOS ELEMENTOS ENCONTRADOS NO COMPÓSITO BIOCARVÃO-TL-S-CA. A) EDS; B) C; C) O; D) CA; E) MG ; F) K; G) P E H) SI.....	85
FIGURA 25- MICROSCOPIAS DO COMPÓSITO OBTIDO APÓS CALCINAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO BIOCARVÃO-TLH-S-CA EM ATMOSFERA DE N ₂ COM PREDOMINÂNCIA DE CA(OH) ₂ . A) 100 μM; B) 20 μM; C) 20 μM E D) 3 μM.	86
FIGURA 26- MAPA DE DISTRIBUIÇÃO QUÍMICA DOS ELEMENTOS C, CA, O, K, S E SI ENCONTRADOS NO COMPÓSITO BIOCARVÃO-TLH-S-CA. A) EDT; B) C; C) O; D) CA; E) K; F) S E G) SI.....	88
FIGURA 27- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO ÁCIDO OLEICO E DOS PRODUTOS DAS REAÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO COM E SEM O USO DOS CATALISADORES (10 BAR DE N ₂ , 400 °C, 300 RPM, 6 H DE REAÇÃO). RB= REAÇÃO SEM CATALISADOR; R1= CATALISADA COM BIOCARVÃO-TL-S-CA E R2= CATALISADA COM BIOCARVÃO-TLH-S-CA.	90
FIGURA 28- PERCENTUAL DE HIDROCARBONETOS ENCONTRADOS NOS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO COM CATALISADORES	

RESIDUAIS (RB= REAÇÃO SEM CATALISADOR; R1 CATALISADA COM BIOCARVÃO-TL-S-CA E R2 CATALISADA COM BIOCARVÃO-TLH-S-CA, A) TIPOS DE HCS E B) NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO DOS HCS.	94
FIGURA 29- PERCENTUAL NORMALIZADO DE HIDROCARBONETOS PASSÍVEIS DE SEREM USADOS NA FORMULAÇÃO DA GASOLINA, QUEROSENE DE AVIAÇÃO E DIESEL AUTOMOTIVO, CONSIDERANDO APENAS O TAMANHO DAS CADEIAS CARBÔNICAS. RB= REAÇÃO SEM CATALISADOR; R1= CATALISADA COM BIOCARVÃO-TL-S-CA E R2= CATALISADA COM BIOCARVÃO-TLH-S-CA.....	95
FIGURA 30- CROMATOGRAMA TOTAL DO ÓLEO FÚSEL E PRINCIPAIS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NA AMOSTRA.....	105
FIGURA 31- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA DE ÓLEO FÚSEL.....	106
FIGURA 32- CURVA DE DESTILAÇÃO PARA O ÓLEO FÚSEL PURO.	107
FIGURA 33- CONVERSÃO DO BAGAÇO DE CANA EM PRODUTOS LÍQUIDOS E GASOSOS PARA LIQUEFAÇÕES TÉRMICAS NA PRESENÇA DE: ÓLEO FÚSEL (TLOF-1 (1:5); TLOF-2 (1:10)), MISTURA DE ÓLEO FÚSEL E ETANOL (TLOF-3 (1:5:5)) E RENDIMENTOS DE BIOCARVÃO. .	109
FIGURA 34- (A) CURVAS TG/DTG, EM ATMOSFERA DE N ₂ , DO BIOCRUDE OBTIDO APÓS DESTILAÇÃO E (B) PERCENTUAL DE DISTRIBUIÇÃO DE BIOCRUDE VOLATILIZÁVEL/DEGRADÁVEL COM AQUECIMENTO.	115
FIGURA 35- INFRAVERMELHO MÉDIO DAS FRAÇÕES 1, 2 E O RESÍDUO ATMOSFÉRICO (BIOCRUDE) OBTIDO APÓS LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO EM ÓLEO FÚSEL, TLOF-2.	117
FIGURA 36- ASPECTO DO DIESEL MARÍTIMO (LADO ESQUERDO) E BLENDAS 5 % (LADO DIREITO) COM BIOCRUDE DESTILADO (TLOF-2).	118
FIGURA 37- INFRAVERMELHO MÉDIO DA FASE DE BAIXA DENSIDADE SEGREGADA DA BLENDAS BIOCRUDE/DIESEL MARÍTIMO.	119
FIGURA 38- CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DOS BIOCARVÕES E DO BAGAÇO DE CANA OBTIDOS A PARTIR DAS DIFERENTES LIQUEFAÇÕES TÉRMICAS NA PRESENÇA DE ÓLEO FÚSEL COMO SOLVENTE, SENDO TLOF-1 1:5, TLOF-2 1:10 E A PARTIR DA MISTURA ÓLEO FÚSEL COM ETANOL TLOF-3 (1:5:5).	123
FIGURA 39- DIFRATOGRAMA DOS BIOCARVÕES OBTIDOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE LIQUEFAÇÃO TÉRMICA 300 °C, 30 MIN, 100 RPM DE AGITAÇÃO.....	125
FIGURA 40- ESPECTROS (ATR) NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA OS BIOCARVÕES OBTIDOS COM O USO DO ÓLEO FÚSEL.	126
FIGURA 41- IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SUPERFÍCIE DOS BIOCARVÕES AUMENTADOS EM A) 100 µM; B) 20 µM; C) 3 µM, D) 100 µM, E) 10 µM E F) 3 µM; DO BIOCARVÃO TLOF-2.....	127

FIGURA 42- MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS IDENTIFICADOS POR MEIO DO MEV-EDS
NO BIOCARVÃO TLOF-2. A) EDT; B) C; C) O; D) CA; E) MG; F) K; G) P; H) SI E I)FE..... 129

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- COMPARAÇÃO ENTRE BIOCRUDE, BIO-ÓLEO E ÓLEO DE PETRÓLEO. ADAPTADO DE (RAMSURN, 2013; SHAMSUL; KAMARUDIN; RAHMAN, 2017).....	30
TABELA 2- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE DIFERENTES SOLVENTES PASSÍVEIS DE SEREM USADOS NA LIQUEFAÇÃO (AKHTAR; AMIN, 2011; USP, [S.D.].....	32
TABELA 3- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR ESTUDADO APÓS LAVAGEM E SECAGEM	44
TABELA 4- COMPOSIÇÃO ELEMENTAR, EXPRESSA EM ÓXIDOS E ENXOFRE, DAS CINZAS DOS CATALISADORES A BASE DE CASCA DE SURURU E CARANGUEJO	45
TABELA 5- CONDIÇÕES DE SÍNTESE DO BIOCRUDE VIA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA A 300 °C, PRESSÃO INICIAL DE N ₂ (10 BAR), TEMPO REACIONAL DE 30 MIN E SOB AGITAÇÃO (100 RPM)	58
TABELA 6- PODER CALORÍFICO SUPERIOR, TEOR DE ÁGUA E RECUPERAÇÃO ENERGÉTICA PARA OS BIOCRUDES OBTIDOS NAS LIQUEFAÇÕES TÉRMICAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COM CATALISADORES A BASE DE CASCA DE SURURU E CARANGUEJO	64
TABELA 7- RESULTADO DA ANÁLISE POR CG-EM DA COMPOSIÇÃO DOS BIOCRUDES OBTIDOS A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA PRESENÇA DE ETANOL ANIDRO, COM E SEM O USO DE CATALISADORES A BASE DE CRUSTÁCEOS.....	66
TABELA 8- ANÁLISE ELEMENTAR, TEOR DE CINZAS, PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS), PH _{PCZ} E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (EC) PARA OS BIOCÁRVÕES E COMPÓSITOS BIOCÁRVÃO-CA OBTIDOS A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM ETANOL ANIDRO, HIDRATADO E ÁGUA, COM E SEM A PRESENÇA DE CARBONATOS DE SURURU (S) E CARANGUEJO (C).....	74
TABELA 9- PERCENTUAL DE AGLS E CONVERSÃO DOS AGLS NAS REAÇÕES DE DESOXIGENAÇÃO CATALISADOS POR COMPÓSITOS BIOCÁRVÃO-TL-S-CA (R1), BIOCÁRVÃO-TLH-S-CA (R2) E REAÇÃO BRANCO (RB) (10 BAR DE N ₂ , 400 °C, 300 RPM, 6 H DE REAÇÃO)	91
TABELA 10- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO FÚSEL UTILIZADO	104
TABELA 11- PRINCIPAIS COMPOSTOS DETECTADOS POR CG-EM NO ÓLEO FÚSEL.....	105
TABELA 12- CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE BIOCRUDE VIA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA A 300 °C, PRESSÃO INICIAL DE N ₂ (10 BAR), TEMPO REACIONAL DE 30 MIN E SOB AGITAÇÃO (100 RPM)	108
TABELA 13- RESULTADOS DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR E TEOR DE ÁGUA DOS BIOCRUDES BRUTOS APÓS LIQUEFAÇÃO TÉRMICA EM ÓLEO FÚSEL (TLOF-1 E TLOF-2) E EM MISTURA DE ÓLEO FÚSEL E ETANOL (TLOF-3).....	111

TABELA 14- RESULTADOS DA DESTILAÇÃO FRACIONADA DO BIOCRUDE TLOF-2 (1:10).....	111
TABELA 15- ANÁLISE ELEMENTAR, PODER CALORÍFICO SUPERIOR, ACIDEZ E TEOR DE ÁGUA DAS FRAÇÕES 1, 2 E DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO (BIOCRUDE) OBTIDOS APÓS DESTILAÇÃO	112
TABELA 16- PRINCIPAIS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NAS FRAÇÕES DESTILADAS E SUAS PORCENTAGENS DE ÁREA.	113
TABELA 17- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL MARÍTIMO, DA BLENDAS 5% E DO BIOCRUDE PARA USO COMO COMBUSTÍVEL.	120
TABELA 18- ANÁLISE ELEMENTAR APROXIMADA DOS BIOCARVÕES OBTIDOS A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO EM DIFERENTES SOLVENTES.....	121
TABELA 19- PERDAS DE MASSA PARA OS BIOCARVÕES OBTIDOS APÓS O PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO TÉRMICA NA PRESENÇA ÓLEO FÚSEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES BIOMASSA:SOLVENTE.....	124

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM- American National Standards Institute (Instituto Nacional de Normas Americanas)

CaCO₃-caranguejo- Carbonato de cálcio obtido a partir de casca de caranguejo

CaCO₃-sururu- Carbonato de cálcio advindo a partir de sururu

CE - Condutividade Elétrica

CG-EM- Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

DMA- Diesel Marítimo

DTG- Derivada da curva termogravimétrica

ERE- Eficiência de Retenção Energética

GEE- Gases de Efeito Estufa

HTL- Hydrothermal Liquefaction (Liquefação Hidrotermal)

IA- Índice de Acidez

IAL- Instituto Adolfo Lutz

IV- Infravermelho

LEC- Laboratório de Ensaio de Combustíveis

OCM- Óleo Combustível Marítimo

PCS- Poder Calorífico Superior

pH_{PCZ} – Produto Hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero

TGA- Análise Termogravimétrica

TL- Thermal Liquefaction (Liquefação Térmica)

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	20
1.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
1.1.1	Biocombustíveis	21
1.1.2	Estrutura da biomassa	22
1.1.3	Rotas de Conversão de Biomassas Lignocelulósicas para Produção de Biocombustíveis	27
1.1.4	Liquefação Hidrotermal.....	30
1.1.5	Catalisadores alternativos	33
1.1.6	Biocarvões.....	35
1.1.7	Diesel marítimo	36
1.2	OBJETIVOS	38
1.3	RELEVÂNCIA DO TRABALHO	39
2	CAPÍTULO 2- PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	41
2.1	INTRODUÇÃO.....	41
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS	42
2.2.1	Caracterização do bagaço de cana.....	42
2.2.2	Caracterização dos catalisadores a base de carbonato de cálcio	43
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
2.3.1	Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	43
2.3.2	Caracterização dos Catalisadores	44
2.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	49
3	CAPÍTULO III- PRODUÇÃO DE BIOCRUDE E BIOCARVÃO A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR USANDO DIFERENTES SOLVENTES E CATALISADORES VERDES	50
3.1	INTRODUÇÃO.....	50
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.2.1	Liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar.....	51
3.2.2	Caracterização dos biocarvões e compósitos biocarvão-Ca	55
3.2.3	Testes dos Compósitos para Uso Catalítico	56

3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
3.3.1	Liquefação Térmica do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	58
3.3.2	Caracterização dos biocarvões	72
3.3.3	Testes catalíticos.....	81
3.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	95
4	CAPÍTULO IV- ESTUDO DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO ÓLEO FÚSEL COMO SOLVENTE.....	98
4.1	INTRODUÇÃO.....	98
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	99
4.2.1	Caracterização do óleo fúsel	99
4.2.2	Liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar.....	101
4.2.3	Caracterização dos biocarvões	103
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
4.3.1	Caracterização do óleo fúsel	103
4.3.2	Liquefação térmica do bagaço de cana.....	108
4.3.3	Blenda do biocrude com o diesel marítimo	118
4.3.4	Caracterização físico-química dos biocarvões	120
4.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	130
5	CAPÍTULO V- CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
6	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE A- BALANÇO DE MASSAS E DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	140
	APÊNDICE B- COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR GC-EM NOS EXTRATOS VIA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	142
	APÊNDICE C- CURVA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS E CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS APÓS DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO	146
	APÊNDICE D- CÁLCULO PARA PREPARAÇÃO DA BLENDA BIOCRUDE- DIESEL MARÍTIMO	148
	APÊNDICE E- CROMATOGRAMAS DO ÓLEO FÚSEL E FRAÇÕES DESTILADAS	149

APÊNDICE F- ESPECIFICAÇÕES DOS ÓLEOS DIESEL MARÍTIMO150

**APÊNDICE G- CURVAS DTG DOS BIOCÁRVÕES ADVINDOS DA
LIQUEFAÇÃO TÉRMICA COM ÓLEO FÚSEL152**

CAPÍTULO I- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

1.1 Revisão Bibliográfica

Atualmente, há um crescente interesse em matérias-primas de baixo custo e de fontes renováveis que possam ser usadas para produção de biocombustíveis, passíveis de substituir os derivados de petróleo na produção de energia mais limpa, com menor impacto ambiental. Estas alternativas têm se tornado cada vez mais importantes devido à previsão de escassez do petróleo dentro de algumas décadas e às exigências da sociedade para redução de emissões ambientais, visando a desaceleração do aquecimento global e das mudanças climáticas.

Os combustíveis derivados de biomassa apresentam potencial para substituição dos derivados de petróleo, além de serem produzidos em um ciclo relativamente curto e benéfico ao meio ambiente. Estes possuem um ciclo fechado de carbono, em que todo o CO₂ emitido na combustão do combustível é reabsorvido pelos vegetais durante a fotossíntese, levando a uma neutralidade de CO₂. Isto é relevante porque o CO₂ é o principal gás do efeito estufa, que leva ao indesejável aquecimento global. Além disto, os biocombustíveis apresentam baixo teor de enxofre e de metais, que são também poluentes e estão presentes nos derivados fósseis.

Os biocombustíveis também garantem uma segurança energética, pois podem ser produzidos em países que não possuem reservas de petróleo, podendo ser gerados em maior quantidade quando se aumenta a área plantada.

Porém, o custo dos biocombustíveis tem sido um dos grandes desafios enfrentados pelos produtores e usuários. Para tal, tem sido investigado o aproveitamento de resíduos, que apresentam baixos custos e muitas vezes impactam o meio-ambiente, pois não possuem uma aplicação para reuso. O aproveitamento destes resíduos exige um processamento para facilitar o transporte e um uso, pois muitas vezes são pouco densos, possuem alto teor de água e têm baixo conteúdo energético, sendo difícil e dispendioso de serem transportados. Uma alternativa

que tem chamado atenção é a realização da liquefação térmica destes resíduos, com obtenção de um produto líquido chamado biocrude, uma espécie de petróleo verde, que pode ser uma importante fonte de energia (MORTENSEN *et al.*, 2011).

1.1.1 Biocombustíveis

O Brasil é internacionalmente reconhecido por sua longa experiência no uso de biomassas para fins energéticos, a começar pela cana-de-açúcar para produção de etanol, eucaliptos para produção de carvão e óleo de soja para o biodiesel. A bioenergia representa cerca de 30% da matriz energética nacional, país que tem um longo histórico de conciliar produção de biocombustível, segurança alimentar e desenvolvimento rural. Boa parte do que o país fez na área de bioenergia foi por meio de políticas de longo prazo e investimentos em pesquisas associadas à formação e qualificação de recursos humanos (UNICAMP *et al.*, 2013).

Por ser um país de vasta extensão territorial, grande índice de insolação e disponibilidade de mão de obra rural, o Brasil é capaz de gerar muita biomassa, havendo necessidade de se desenvolver tecnologias que permitam um aproveitamento integral destas, agregando valor aos resíduos, podendo assim reduzir os custos dos produtos, especialmente dos biocombustíveis, que devem competir com os derivados fósseis. Estes são beneficiados por processamentos em larga escala, com custo unitário reduzido devido a curva de aprendizado construída durante séculos de trabalho, mas com custo ambiental elevado.

Mudanças climáticas e as ações antropogênicas devido à queima de combustíveis fósseis têm levado a grandes emissões de gases de efeito estufa (GEE). Além de serem grandes responsáveis pelas emissões de GEEs, os combustíveis fósseis também impactam diretamente a economia devido à alta flutuação de preços do barril de petróleo, além da depleção de reservas fósseis.

Tais fatores apresentam a necessidade do estudo e desenvolvimento de biocombustíveis de forma a reduzir a dependência do petróleo, desacelerando seu esgotamento, e as emissões de GEEs visto que biocombustíveis possuem taxas de emissão muito inferiores aos combustíveis fósseis. Nesse sentido, é imprescindível que os biocombustíveis sejam produzidos sustentavelmente de forma que sua matéria-prima seja abundante, de baixo custo e não

competitiva com a produção alimentícia, demandando processos com alto rendimento e mínima geração de resíduos.

Com isso, as matérias-primas mais promissoras para o desenvolvimento de biocombustíveis e insumos químicos, no Brasil, são os resíduos lignocelulósicos, dentre estes os resíduos agrícolas, urbanos e industriais (UNICAMP *et al.*, 2013).

Entretanto, existem poucas tecnologias brasileiras disponíveis para o reaproveitamento eficiente destes resíduos e tecnologias externas são normalmente de elevado custo e inadequadas para a realidade do país. Há, portanto, um grande espaço de atuação no desenvolvimento tecnológico deste setor e uma demanda por parte das empresas (PETROBRÁS, 2002).

Vale ressaltar que o mercado consumidor de biocombustíveis tem uma escala muito grande, compatível com os volumes de resíduos lignocelulósicos gerados no Brasil e passíveis de serem convertidos em líquidos combustíveis, o que envolve inovação e tem considerável importância industrial, o que tem motivado nosso grupo de pesquisa (SHAOO, S.; SEYDIBEYOGLU, M. O.; MOHANTY, A.K.; MISRA, 2011).

1.1.2 Estrutura da biomassa

Biomassas são conhecidas como uma das fontes de energias alternativas que podem ser utilizadas para produção de combustíveis ou insumos químicos. São também consideradas como fontes de carbono neutro, já que não aumentam a concentração de CO₂ na atmosfera. O carbono advindo das plantas pode ser convertido em biocombustível que, quando queimado, lança CO₂ na atmosfera via combustão sendo, posteriormente, capturado pela planta para realização da fotossíntese. Portanto, o crescente interesse em biocombustíveis a partir de biomassas lignocelulósicas pode fornecer um caminho para a substituição de combustíveis de petróleo via biocombustíveis sustentáveis de grande potencial devido à baixa emissão de gases de efeito estufa (GEE).

A lignocelulose refere-se à estrutura da biomassa que consiste de material contido nas paredes celulares e com um composto natural contendo três principais biopolímeros, a celulose

(40-50%), hemicelulose (15-25%) e lignina (15-35%) (SINGH, RAWEL *et al.*, 2014). Estima-se que cerca de 70 milhões de toneladas de lignina são geradas por ano em todo o mundo. Somente na indústria de papel e celulose, foi contabilizada a extração de 50 milhões de toneladas deste biopolímero em 2010 (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

Uma das possibilidades estratégicas de valorização deste polímero natural está focada em processos baseados na sua despolimerização, reduzindo o tamanho médio de suas cadeias carbônicas (MORTENSEN *et al.*, 2011).

1.1.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar o que torna o bagaço de cana-de-açúcar uma classe de matéria-prima promissora para a geração de energia podendo ser produzido competitivamente em uma indústria de biocombustíveis e insumos químicos. A produção brasileira de cana-de-açúcar, estimada para a safra 2019/2020, é de 622,3 milhões de toneladas. Produz-se, por ano, 135 a 315 kg de bagaço por tonelada de cana-de-açúcar produzida, dependendo do teor de fibra da cana-de-açúcar processada e da variabilidade da safra, o que gera de 90-270 milhões de toneladas de bagaço por ano (CONAB, 2015).

O bagaço é o resíduo fibroso da cana-de-açúcar gerado após trituração e extração do caldo, sendo um dos mais representativos resíduos de agricultura do mundo. Os resíduos do bagaço são matérias-primas ideais no manufaturamento de novos produtos por causa de seu baixo custo de fabricação, gerando materiais finais verdes e de alta qualidade e alta sustentabilidade. Isto é possível devido ao fato de ser facilmente obtido em larga escala a partir do cultivo de cana-de-açúcar, tornando-o um suprimento constante e estável (UNICAMP *et al.*, 2013).

Atualmente, o bagaço é utilizado em um sistema de co-geração de energia que tanto gera vapor em caldeiras que movimentam turbinas (bioeletricidade) e em menor escala, produz etanol de segunda geração (CARPIO; SIMONE DE SOUZA, 2017). Há uma sobra de energia elétrica que muitas vezes é vendida para a sociedade, mas devido à falta de infraestrutura de distribuição desta eletricidade, isso não acontece na sua totalidade, havendo sobra em alguns locais. Este excedente de biomassa poderia ser convertido em combustível líquido, como estudado nesta tese.

1.1.2.1.1 Celulose

O bagaço de cana-de-açúcar, quando recém moído, tem aproximadamente 50% de umidade. Esta biomassa lignocelulósica consiste de uma estrutura complexa, contendo como principais constituintes a celulose, a hemicelulose, a lignina e extrativos (CARPIO; SIMONE DE SOUZA, 2017). A celulose (Figura 1) constitui de 40 a 60% da biomassa e é um polímero linear de cadeia longa, formado pela repetição do dissacarídeo celobiose, o qual é composto por duas moléculas de D-glicose unidas por ligações β (1 \rightarrow 4) glicosídicas (ZHANG; CHAMPAGNE; (CHARLES) XU, 2011), resultando em um polímero de elevada massa molecular. A média da massa molar é em torno de 10^6 ou mais. Consiste de uma estrutura cristalina e amorfa que se formam aleatoriamente nas fibras da celulose.

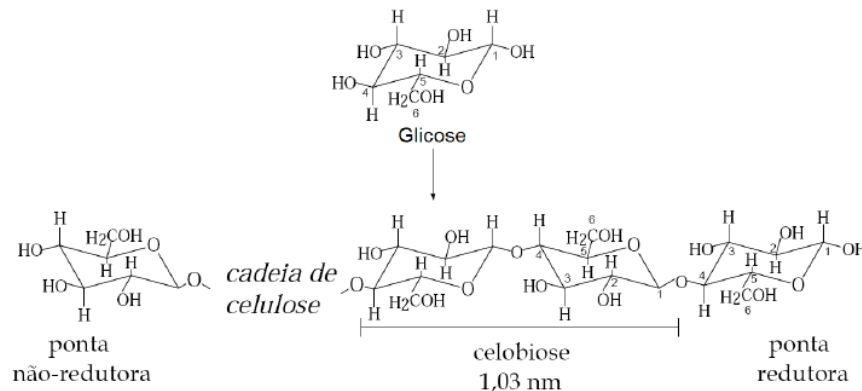


Figura 1- Representação de uma molécula de celulose (FENGEL; WEGENER, 2011).

A estrutura cristalina, principal componente da celulose, é ligada por forças de hidrogênio (intra e intermolecular) e Van der Waals (Figura 2), que resulta na forte interação das moléculas.

Como consequência das fortes ligações de hidrogênio, forma-se um agregado molecular de alta estabilidade denominado fibrila elementar, tendo assim uma alta resistência a ataques enzimáticos, à decomposição térmica e solubilidade na maioria dos solventes (incluindo a água) (FENGEL; WEGENER, 2011). Apresenta temperatura de degradação de 240-350 °C para produzir anidrocélulose e levoglucosan.

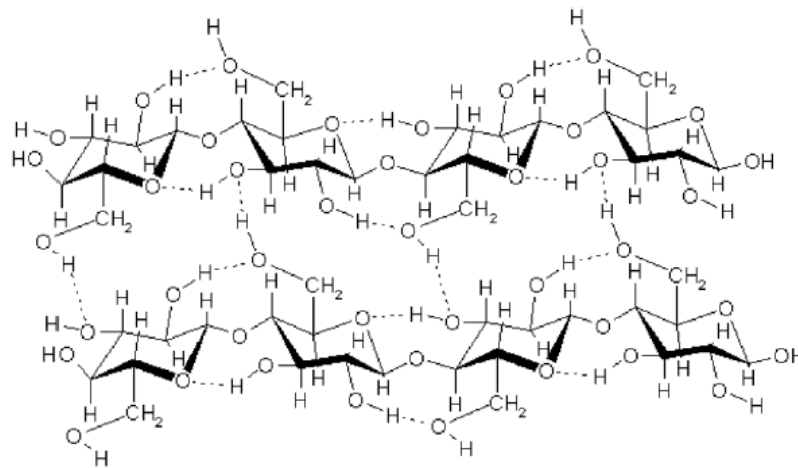


Figura 2- Representação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular da celulose (FENGEL; WEGENER, 2011).

1.1.2.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses ou polioses (Figura 3) representam de 20 a 40% da biomassa e constituem de um polissacarídeo heterogêneo ramificado, composto por diferentes açúcares liberados via hidrólise ácida, tais como D-xilose (4), D-glicose (1), arabinose, D-manose (5), D-galactose (2), L-arabinose (3) e pequenas quantidades de D-ramnose (7) e de ácido α -4-O-metil-D-glucurônico (SJÖTRÖM, 1993).

A abundância dos grupos laterais e a estrutura menos uniforme faz a hemicelulose ser menos cristalina do que a celulose, tornando-a mais solúvel em água em temperaturas acima de 180 °C. Comparado à celulose, as hemiceluloses são facilmente hidrolisáveis em meio ácido, pois oferecem uma maior susceptibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores (FENGEL; WEGENER, 2011).

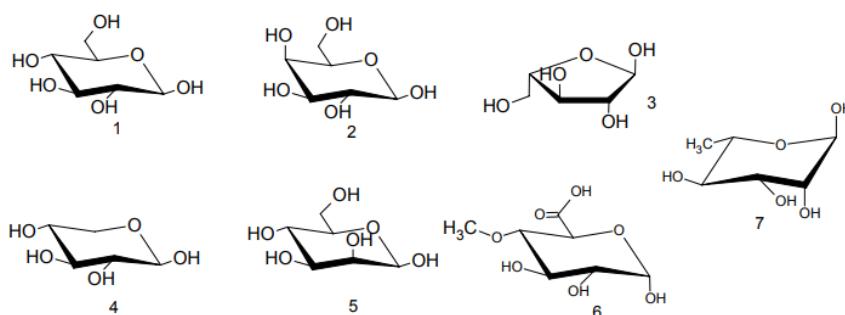


Figura 3- Monossacarídeos constituintes das polioses (SJÖTRÖM, 1993).

1.1.2.1.3 Lignina

A lignina, Figura 4, é um componente da parede celular de vegetais, sendo um oligômero fenólico altamente complexo que confere rigidez a toda a estrutura da planta. É o segundo maior biopolímero terrestre, sendo a celulose o primeiro, representando cerca de 25-30% do carbono orgânico existente na biosfera. É derivado da polimerização desidrogenativa de três unidades fenil-propanóis, p-hidroxil-fenil propanol, guaiacil-propanol e siringil-propanol.

As unidades fenil-propanol estão ligadas principalmente por dois tipos de ligações: ligações condensadas (5-5- e β -1) e ligações éter (α -O-4 e β -O-4), sendo que as ligações éter são predominantes entre as três principais unidades construtoras dos blocos da lignina. Sob certas condições, a lignina pode ser degradada ou despolimerizada para os respectivos monômeros mono-fenólicos (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003; YUAN *et al.*, 2010).

As plantas se mantêm eretas devido à presença de lignina nos tecidos vasculares, principalmente no xilema, que é responsável pelo transporte de água que mantém a planta viva. Ela também apresenta um papel importante no controle de patógenos vegetais por conta da natureza tóxica dos compostos fenólicos polimerizados (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

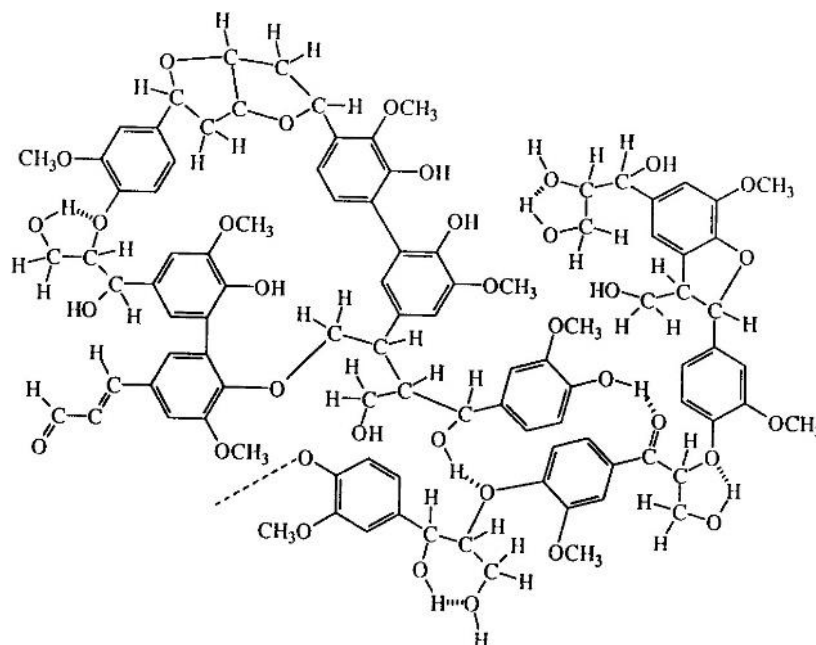


Figura 4- Esquema estrutural da lignina (RAMSURN, 2013).

A temperatura de decomposição da lignina está em torno de 280-500 °C e os processos como a liquefação ou pirólise geram compostos fenólicos via clivagem das ligações éter e carbono-carbono. Entretanto, a lignina desidrata-se com dificuldade em comparação a celulose e hemicelulose, podendo gerar mais carvão após estes processos (RAMSURN, 2013).

1.1.3 Rotas de Conversão de Biomassas Lignocelulósicas para Produção de Biocombustíveis

Para um maior adensamento energético destes resíduos, pode-se utilizar tratamentos termoquímicos que apresentam considerável potencial para a conversão de biomassa em produtos químicos de alto valor e combustíveis, dentre os quais incluem os bioprocessos (reação de fermentação e enzimática) e os processos termoquímicos (gaseificação, pirólise, hidrólise, solvólise, hidrogenação, desoxigenação, esterificação, entre outras). A ideia de despolimerizar uma biomassa lignocelulósica é para quebrar as moléculas biopoliméricas complexas em moléculas menores e mais fáceis de serem utilizadas (DOS SANTOS *et al.*, 2011). Geralmente, a pirólise e a liquefação são os processos mais comuns utilizados.

A pirólise da biomassa, um dos processos mais comumente utilizado, é um processo de decomposição térmica de compostos orgânicos na ausência de oxigênio para se obter carvão, gás e bio-óleo. O rendimento do bio-óleo a partir da pirólise rápida é de 60-70%, contendo de 15-30% em água (BOULLOSA-EIRAS *et al.*, 2014). Este tem sido atualmente considerado como um potencial para substituição de combustíveis a base de petróleo e também para produção de produtos químicos, após os tratamentos de desoxigenação, também chamado de refino. Como exemplos, podem ser citadas a produção de compostos fenólicos e cetonas cíclicas para a geração de resinas e solventes; a produção de levoglucosano e levoglucoseno para síntese de polímeros e a geração de hidrocarbonetos aromáticos para formulação de combustíveis e solventes (BU *et al.*, 2012).

Durante a pirólise, a competição das reações de hidrólise, fragmentação e repolimerização ocorre baseada na temperatura do processo. A despolimerização ocorre nos estágios iniciais da pirólise, em menores temperaturas. A repolimerização torna-se ativa nos estágios posteriores que levam à formação de materiais carbonosos (ZHONG; WEI, 2004). Se o tempo de reação for elevado, a repolimerização é favorecida.

O bio-óleo de pirólise é uma mistura altamente oxigenada, podendo chegar a 50% de oxigênio, o que lhe confere grande reatividade. Dentre os compostos oxigenados encontrados em maior quantidade estão os fenóis, além dos furanos. Podem ser encontrados também ésteres, ácidos carboxílicos, álcoois, aromáticos, alifáticos, cetonas e aldeídos (BU *et al.*, 2012).

Dentre os parâmetros essenciais para um projeto de pirólise incluem uma alta taxa de aquecimento e transferência de calor (com o uso de biomassa moída e seca), temperaturas controladas (450 °C-550 °C) e rápido resfriamento dos vapores de pirólise. É importante que haja também um separador de resíduo sólido para impedir sua coleta com os produtos líquidos. Diante das características citadas acima, a liquefação torna-se um processo mais competitivo do que a pirólise, pois necessita-se de apenas um vaso reacional para inserção da biomassa juntamente com o solvente (água ou solventes orgânicos), sendo a inserção de catalisador e gases de redução não obrigatória (RAMSURN, 2013).

Além disso, os produtos líquidos obtidos a partir da pirólise e liquefação (bio-óleo e biocrude, respectivamente) são misturas multicomponentes que apresentam potencial como

biocombustível em comparação ao óleo de petróleo, porém apresentam propriedades físico-químicas diferentes diante dos processos aplicados, conforme mostrado na Tabela 1.

A partir dos dados mostrados na Tabela 1, é possível inferir que o bio-óleo de pirólise apresenta alto conteúdo de água e alto teor de oxigênio em comparação ao biocrude de liquefação hidrotermal, causando a redução do seu calor de combustão e levando a uma maior instabilidade química e térmica, o que dificulta o seu uso direto em motores de combustão interna.

Com relação a viscosidade cinemática, que está diretamente relacionada à composição química, o biocrude apresenta menores valores em relação ao bio-óleo de pirólise. Uma alta viscosidade leva a um produto líquido que não será bem atomizado, que irá reduzir a capacidade de combustão, aumentando depósitos no motor e maior requerimento de energia para bombeamento do combustível. Por outro lado, baixa viscosidade leva a uma pobre lubrificidade das bombas de injeção de combustíveis, causando vazamentos e aumento do desgaste (RAMIREZ; BROWN; RAINEY, 2015).

O baixo pH dos biocrudes e bio-óleos decorre da presença de ácidos carboxílicos, tais como: ácido acético e fórmico, o que pode causar a corrosão de peças metálicas, especialmente em altas temperaturas. Estes ácidos devem ser retirados, minimizados ou convertidos em moléculas mais neutras.

Vale ressaltar que na liquefação, pode-se abster do tratamento prévio de secagem da biomassa, o que torna possível a conversão de qualquer matéria prima. Tipicamente, o produto liquefeito do processo de liquefação tem um menor conteúdo de oxigênio e água do que o bio-óleo de pirólise o que, conseqüentemente, confere maior calor de combustão ao biocrude (34 MJ.kg⁻¹). É prudente produzir biocombustíveis com calores de combustão semelhantes aos combustíveis convencionais para garantir modificações mínimas nos motores (RAMIREZ; BROWN; RAINEY, 2015).

No trabalho de Hognon *et al* (HOGNON *et al.*, 2015), no qual comparam-se a pirólise e a liquefação hidrotermal de *Chlamydomonas reinhardtii*, a liquefação hidrotermal (Hydrothermal Liquefaction-HTL) gerou um alto rendimento de biocrude (71,4%) em baixas

temperaturas (230 °C) enquanto que para o bio-óleo de pirólise, na maior temperatura utilizada no processo (550 °C), obteve-se um rendimento máximo de 59,8%.

Tabela 1- Comparação entre biocrude, bio-óleo e óleo de petróleo. Adaptado de (RAMSURN, 2013; SHAMSUL; KAMARUDIN; RAHMAN, 2017)

Característica	Biocrude Hidrotermal		Bio-óleo de pirólise rápida	Óleo de petróleo
	Úmido	Seco		
Conteúdo de água, % m/m	3,5	0	15-25	0,1
Sólidos insolúveis, % m/m		1	0,5-0,8	0,01
Carbono, % m/m	72,6-74,8	76,5-77,5	39,5-55,8	85,2
Hidrogênio, % m/m	8,0	7,8	6,1-7,5	11,1
Oxigênio, % m/m	16,3-16,6	12,5-14,1	37,9-52,6	1,0
Nitrogênio, % m/m	<0,1		<0,1	0,3
Enxofre, % m/m	<0,05		<0,05	2,3
Cinzas, % m/m	0,3-0,5		0,2-0,3	-
PCS, MJ.kg ⁻¹	21-34		16,5-17,5	40
Densidade, g.mL ⁻¹	1,10		1,23	0,94
Viscosidade, cP	3-17 à 60 °C		10 a 150 à 50 °C	180 à 50 °C
Resíduo de Destilação	50		50	1
pH	2-3		2-3	-

1.1.4 Liquefação Hidrotermal

Superior à tecnologia de pirólise, a tecnologia de liquefação direta em alta pressão tem um grande potencial para produzir óleos líquidos com um alto calor de combustão e uma gama de produtos químicos incluindo fenóis, aldeídos, ácidos orgânicos, ésteres, entre outros. Este processo é o mais aceitável para biomassas úmidas não necessitando do pré-tratamento de secagem, sendo a água usada como um dos reagentes do processo (SINGH, RAWEL *et al.*, 2014).

Este processo ocorre em temperatura moderadas (250-350 °C) e alta pressão (50-250 bar) (YOKOYAMA *et al.*, 1987). O uso de água como solvente de liquefação apresenta vantagens, tais como: baixo custo, formação de fortes ligações de hidrogênio e alta polaridade, agindo simultaneamente como reagente e catalisador (TOOR, SAQIB S. *et al.*, 2013).

Entretanto o uso de água apresenta algumas desvantagens como altas condições de operação (200-370 °C e 40-200 bar), baixo rendimento de biocrude pra biomassas lignocelulósicas (menos de 40%) com baixo calor de combustão em consequência do alto teor de água e oxigênio, além da maior dificuldade de extração dos compostos polares da fase aquosa após o processo, aumentando os custos com a extração em diferentes solventes (HUANG; YUAN, 2015).

Nesse processo ocorre a decomposição da biomassa levando à formação de biocrude, pode-se também usar álcoois (alcoólise) ou outros solventes orgânicos. Nos processos térmicos são produzidos hidrocarbonetos, fenóis, ácidos graxos, aldeídos, cetonas, ésteres, aminoácidos, entre outros, dependendo do tipo de biomassa utilizada (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). Portanto, além de biocombustíveis, outros insumos químicos para aplicações industriais diversas podem ser produzidos através desse processo, seguido de um fracionamento a vácuo. A Figura 5 descreve de forma geral as etapas de uma liquefação térmica.

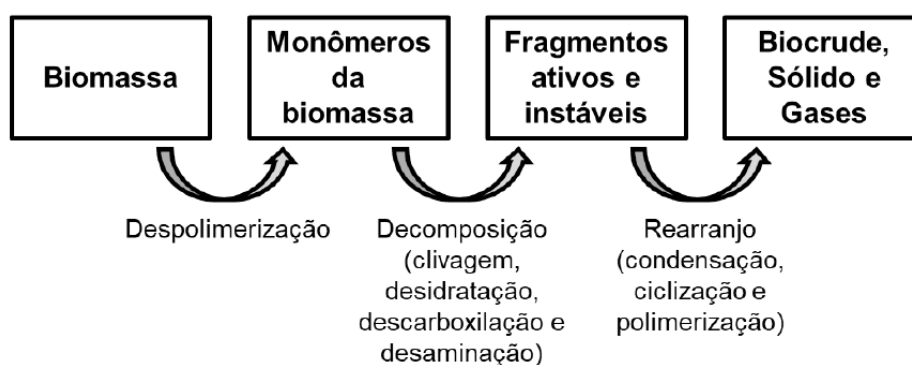


Figura 5- Etapas de uma liquefação térmica (HUANG; YUAN, 2015).

As condições de temperatura e pressão utilizadas na liquefação permitem que os fluidos se tornem sub ou supercríticos, adquirindo interessantes propriedades nestas condições como: baixa viscosidade, elevada permeabilidade e alta solubilidade de compostos orgânicos devido à diminuição significativa da constante dielétrica dos solventes, quando no estado supercrítico (acima da temperatura e pressão críticas) (TOOR, SAQIB SOHAIL; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011a).

A escolha dos solventes para a liquefação com diferentes propriedades, conforme mostra a **Tabela 2**, é extremamente importante, pois pode afetar a conversão e as propriedades

dos produtos obtidos, permitindo inibir a formação de resíduo sólido e promover a maior formação de líquido.

Tabela 2- Propriedades físico-químicas de diferentes solventes passíveis de serem usados na liquefação (AKHTAR; AMIN, 2011; USP, [S.d.]

Solventes	Temperatura crítica T _c / °C	Pressão Crítica/ bar	Densidade crítica/g.cm ⁻³	Polaridade/D ^a	Constante Dielétrica/ F.m ⁻¹ _{lb}
Água	374	220	0,322	100	78,0
Metanol	240	79	0,276	76,2	32,6
Etanol	241	61	0,274	65,4	22,4
Álcool isobutílico	275	45	0,271	55,20	17,7
Álcool isoamílico	313	38	-	56,8	13,9

^a Água definida como 100; ^b Determinada à 20 °C.

Dentre os solventes orgânicos, propostos neste trabalho para serem usados no estado supercrítico, álcoois como o etanol e o óleo fúsel são mais promissores para a liquefação de biomassa, porque não só são eficazes para a liquefação, mas também por serem derivados de fontes renováveis, como a cana-de-açúcar, e serem combustíveis. Também estão disponíveis em abundância e apresentam temperatura e pressão críticas relativamente baixas, favorecendo seu uso em comparação à água.

O óleo fúsel é um subproduto produzido a partir da fermentação da glicose, advinda da sacarose presente no caldo de cana, para produção do etanol e obtido, como resíduo, após a destilação deste álcool. Este consiste de uma mistura de álcoois superiores, tais como: álcoois isoamílico e isobutílico, além dos álcoois n-amílico, n-butílico e isopropanol em menores quantidades. A sua composição varia conforme as condições e materiais utilizados na fermentação, sendo descrito como um líquido oleoso de odor desagradável contendo aproximadamente 60% em massa de álcoois e faixa de destilação entre 122 e 138 °C. No óleo fúsel também se encontram o álcool etílico, propílico, butílico, hexílico, heptílico, além de ácidos, ésteres e aldeídos, sendo considerado como a fração menos volátil obtida durante o processo de destilação do álcool combustível. A produção de álcool em uma usina de porte médio pode alcançar 1,5 milhões de litros por dia sendo que a proporção média de óleo fúsel é estimada em 2.5 litros para cada 1000 litros de álcool produzidos (FERREIRA; MEIRELLES;

BATISTA, 2013; PATIL; KOOLWAL; BUTALA, 2002). Isto equivale a uma produção diária de 3750 litros de óleo fúsel por dia, ou 112 mil litros/mês.

O óleo fúsel é comumente utilizado como solvente em processos de desnaturação de álcool ou como antiespumante para o melão durante a produção de açúcar. Outros estudos sugerem alternativas de reaproveitamento do álcool isoamílico, principal componente do óleo fúsel, para promover a formação de ésteres, que são utilizados como solventes industriais, flavorizantes e plastificantes (FERREIRA; MEIRELLES; BATISTA, 2013).

Brand *et al* (BRAND; KIM, 2015) fez a liquefação dos principais constituintes da biomassa (α -celulose, D-xilose e lignina) na presença de etanol supercrítico. Quando a celulose foi utilizada, o máximo de rendimento de biocombustível líquido obtido foi de 48,4 %m/m na temperatura de 350 °C, levando a um biocrude cujo calor de combustão foi equivalente a 31,4 MJ.kg⁻¹. Já os rendimentos de biocrudes obtidos a partir da xilose e da lignina foram de 42,0% (26,51 MJ.kg⁻¹) e 28,8%, respectivamente, na mesma temperatura. O artigo não descreve o poder calorífico superior da lignina e do seu biocrude obtido. As espécies químicas nos biocrudes liquefeitos incluíram longas cadeias de éteres/ésteres (C5-C10), longas cadeias de ácidos (C4-C9) e tetrahydrofuranos. O autor afirma que reações de esterificação entre intermediários decompostos com etanol supercrítico podem ser responsáveis pela formação de ésteres de longas cadeias alquílicas. Neste trabalho, a liquefação foi conduzida usando-se 6 g de amostra e 60 mL de etanol, pressurizado com 2 MPa de N₂ e mantendo-se uma agitação de 400 rpm e tempo de residência de 30 min.

1.1.5 Catalisadores alternativos

Os catalisadores mais comumente utilizados nos processos de despolimerização de biomassa através da pirólise ou liquefação térmica são os metais alcalinos e catalisadores heterogêneos de Ni/Ru. No Trabalho de Moniwa *et al* (1998)(MINOWA; ZHEN; OGI, 1998), a decomposição da celulose em um processo de liquefação hidrotermal usando um catalisador alcalino de carbonato de sódio ou catalisador de níquel reduzido em diferentes temperaturas (200-350 °C) mostra que houve atividade de inibição da formação de carvão pela ação do catalisador.

Já no trabalho de Karagoz *et al* (2004)(KARAGÖZ *et al.*, 2004) foi explorado o uso de carbonato de rubídio e cézio em processamento de madeira (280 °C por 15 minutos), onde o tratamento hidrotermal produziu, principalmente, compostos fenólicos e derivados de benzenodiol, mostrando que os carbonatos também apresentaram atividade de redução da formação de carvão.

O carbonato de cálcio, após sua calcinação, tem sido fonte de catalisador para a produção de biodiesel, mas não tem sido estudado para a liquefação hidrotermal sendo, portanto, inédito o trabalho aqui apresentado. As fontes de origem natural do carbonato de cálcio disponíveis como resíduo têm despertado o interesse de nosso grupo, visando aproveitar as riquezas minerais dando-lhes um uso complementar que contribuirá para redução dos custos dos catalisadores e dos biocombustíveis. Estudos com casca de ovo, crustáceos e moluscos bivalves foram desenvolvidos com sucesso em nosso laboratório de pesquisa para a síntese de biodiesel (CARDOSO *et al.*, 2019; LARISSA NOEMÍ SILVA, 2016).

Os crustáceos (caranguejo, camarão, etc) e os moluscos bivalves (mexilhões, ostras, vieiras, etc.) são animais marinhos compostos basicamente por carbonato de cálcio, moléculas orgânicas voláteis e biopolímeros, principalmente quitina (e seu principal derivado, a quitosana), Figura 6, além de moléculas de água impregnadas por fisissorção e quimissorção (BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008; HU, SHENGYANG; WANG; HAN, 2011; MATHUR; NARANG, 1990; PERCOT; VITON; DOMARD, 2003).

Objetivando avaliar as possíveis diferenças catalíticas entre os diferentes crustáceos e bivalves, foram estudados, neste trabalho de doutorado, os resíduos das carapaças brutas do caranguejo-uçá (*U. cordatus*) e dos moluscos bivalves sururu (*M. falcata*). Comparar o processamento e ação catalítica entre os crustáceos e os moluscos bivalves se faz necessário uma vez que as composições de suas carapaças são distintas. Essa diferença se dá não somente pela proporção entre compostos orgânicos e inorgânicos, onde os crustáceos são compostos basicamente por 50% de orgânicos e 50% de inorgânicos, enquanto os moluscos bivalves são compostos em mais de 90% de inorgânicos, mas também pelos diferentes metais pesados presentes nessas espécies. A presença desses metais, que se dá pela sua ação marinha filtrante, pode apresentar diferença significativa dependendo do *habitat* em que eles vivem e da poluição desse meio.

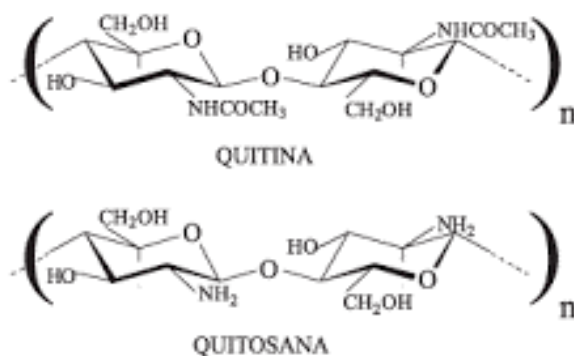


Figura 6- Representação das estruturas primárias de quitina e quitosana, onde n é o grau de polimerização.

Na literatura encontram-se trabalhos que mostram o uso de catalisadores a base de carbonato para reações de liquefação, como é o caso Qian *et al* (2007) (QIAN, YEJIAN *et al.*, 2007), que usou Na_2CO_3 como catalisador em liquefação hidrotermal de madeira, obtendo-se um biocrude contendo hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, hidroxibenzenos e ésteres.

Em outros trabalhos, como o de Xu e Lancaster (2008)(XU, CHUNBAO; LANCASTER, 2008) e Yokoyama *et al* (1987)(YOKOYAMA *et al.*, 1987), observaram-se que o uso de carbonatos de metais alcalinos, como K_2CO_3 e Na_2CO_3 , respectivamente, aumentaram o rendimento em biocrude no processo de liquefação direta. Como já mencionado, não foram encontrados estudos que utilizassem CaCO_3 como catalisador para liquefação térmica, o que estimulou esta pesquisa, onde serão testados CaCO_3 advindos de resíduos de crustáceos e moluscos bivalves.

1.1.6 Biocarvões

O biocarvão é um resíduo sólido carbonáceo, com estrutura tipicamente aromática, Figura 7, produzido como um co-produto do processo de conversão termoquímica de biomassas. Após o processo de conversão termoquímica, compostos orgânicos polares que não foram extraídos e/ou degradados podem ficar retidos nas superfícies dos biocarvões, conferindo a eles características que podem ser ácidas ou básicas, dependendo dos grupos funcionais (LUQUE; CAMPELO; CLARK, 2011; PENG *et al.*, 2014).

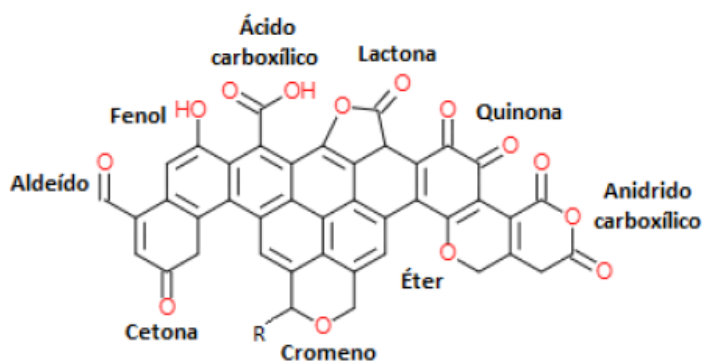


Figura 7- Principais grupos funcionais presentes na superfície dos biocarvões. Smízek e Cerny (1970) apud (GUILHEN, 2018).

Os grupos oxigenados são os mais importantes grupos superficiais presentes nos biocarvões, devido à abundância de oxigênio na constituição elementar das biomassas lignocelulósicas. O oxigênio pode estar presente em várias formas, tais como: ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, anidridos carboxílicos e éteres. Alguns desses grupos como as carboxilas, lactonas e as hidroxilas fenólicas conferem caráter ácido aos biocarvões. Pironas, quinonas, carbonilas, cromenos e éteres são considerados de natureza básica (LUQUE; CAMPELO; CLARK, 2011; PENG *et al.*, 2014).

Apesar das áreas superficiais e os volumes de poros dos biocarvões produzidos via liquefação térmica de biomassas serem baixos, a alta presença de grupos funcionais oxigenados nas superfícies conferem a eles potenciais para diversas aplicações, tais como: uso como adsorventes para o tratamento de resíduos aquosos, condicionadores do solo, catalisadores, como suportes catalíticos e como não poderia deixar de ser, fontes de geração de calor (CHEN *et al.*, 2015a; LUQUE; CAMPELO; CLARK, 2011; PENG *et al.*, 2014).

Neste contexto de bioenergia, o biocarvão pode ajudar a melhorar o desempenho ambiental, tornando-se um produto para diversas aplicações, muitas ainda pouco exploradas, ao contrário do que acontece com os carvões advindos de pirólise clássica.

1.1.7 Diesel marítimo

Os combustíveis marítimos são classificados em dois tipos principais: *bunker oil* ou óleo combustível marítimo (OCM) e o diesel marítimo (DMA) ou *marine gas oil* (MGO). O DMA

é utilizado em motores principais de propulsão, em embarcações de médio e pequeno porte como, por exemplo: barcos de passeio e de transporte de passageiros. Este combustível apresenta requisitos de qualidade diferentes do *bunker oil*, em particular possui menor viscosidade cinemática e menor massa específica (EMPRESA DE PEQUISA ENERGÉTICA, 2019).

O DMA é responsável por 33% de todas as emissões de GEEs através da queima de combustíveis fósseis, incluindo 3,3% de emissões de CO₂ na atmosfera. Em 2007, 1,8; 15 e 25 milhões de toneladas de material particulado, SO_x e CO_x, respectivamente, foram emitidos somente pela indústria marítima (WALKER *et al.*, 2019).

Destacando o mercado brasileiro, a demanda por DMA entre 2019 e 2020 deve aumentar em 630 milhões de litros. Essa demanda, projetada em 1,8 bilhão de litros em 2020 frente a uma demanda total de diesel, equivale a 3% da demanda total de diesel brasileiro, projetada em 60 bilhões de litros. As 5,3 milhões de toneladas de combustíveis marítimos vendidos no Brasil em 2018 representam cerca de 2% da demanda mundial. Isso mostra a crescente demanda por combustíveis marítimos em portos brasileiros (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2019).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) é a responsável pela especificação da qualidade dos combustíveis marítimos através da Resolução n°52/2010 e estabelece o limite máximo do teor de enxofre de 0,5 % (m/m) para o diesel marítimo (Apêndice F, página 150). Apesar do DMA atender à nova regulamentação da IMO (*International Maritime Organization* ou Organização Marítima Internacional) 2020, mantendo o limite de emissão de 0,5%, ainda se apresenta como um combustível de alto custo (EMPRESA DE PEQUISA ENERGÉTICA, 2019).

Um estudo sobre os impactos na saúde humana das emissões, caso não haja a redução do limite de SO_x para navios a partir de 2020, a poluição do ar destes contribuiria para mais de 570.000 mortes prematuras adicionais em todo o mundo entre 2020-2025. Outro estudo envolvendo a poluição atmosférica mostrou que cerca de 70% das emissões deste setor foram detectadas até 400 Km afastados da costa, contribuindo significativamente para a degradação da qualidade do ar em áreas próximas a portos e a grandes cidades (EMPRESA DE PEQUISA ENERGÉTICA, 2019; VAN *et al.*, 2019).

Em consequência, a busca de alternativas ao DMA, através do uso de combustíveis renováveis e de baixo impacto ambiental, com ciclo fechado de carbono e baixo custo para o setor marítimo, visando maior descarbonização deste setor, é um desafio novo para o Brasil.

Dentro deste conceito, este trabalho propõe o estudo de uma blenda do biocrude de bagaço de cana-de-açúcar com o diesel marítimo, a fim de contribuir para a redução das emissões de GEEs na atmosfera causados pelos navios, sem comprometer a sua qualidade energética. Apresenta-se, assim, uma nova oportunidade para a geração e reaproveitamento de biocombustíveis em misturas com combustíveis fósseis.

1.2 Objetivos

Esta tese tem como objetivo estudar a conversão do bagaço de cana de açúcar a partir da liquefação térmica de bagaço de cana-de-açúcar para obter biocombustíveis, com e sem o uso de catalisadores alternativos a base de carbonato de cálcio advindos de resíduos pesqueiros.

Os objetivos específicos são:

- 1- Investigar melhores condições de liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar usando-se diferentes solventes a fim de determinar qual a rota que permitirá obter um produto menos viscoso e com menor padrão de oxigenação, bem como com maior poder calorífico.
- 2- Estudar o processo de liquefação do bagaço de cana-de-açúcar usando dois catalisadores a base de carbonato de cálcio oriundos de resíduos pesqueiros (sururu e caranguejo), considerados problemas ambientais da cidade de Recife, Pernambuco, e demais cidades costeiras brasileiras com esta atividade comercial em nível mundial.
- 3- Diferenciar os catalisadores a base de casca de caranguejo e sururu usados nas liquefações por difração de raios X, fluorescência de raios X e análise térmica.
- 4- Caracterizar os biocrudes obtidos no que tange à sua composição química por espectroscopia na região do infravermelho, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e poder calorífico superior.
- 5- Elucidar a composição dos biocarvões por análise elementar, poder calorífico superior, difração de raios X e análise térmica.

6- Estudar a potencial aplicação do biocrude em uma blenda com o diesel marítimo.

1.3 Relevância do trabalho

Significantes esforços têm sido dedicados para o desenvolvimento de processos de conversão de biomassa, uma abundante e sustentável fonte de energia, a fim de substituir a dependência de combustíveis fósseis, sendo o diesel o combustível de maior uso no Brasil. Sua importância é devido ao seu uso no transporte de passageiros e da produção industrial, seja no modal rodoviário ou marítimo.

O diesel rodoviário já tem sido misturado ao biodiesel, com sucesso. No caso do diesel marítimo, apenas recentemente tem-se preconizado o desejo de se ter um combustível mais ambientalmente correto. Mudanças como redução do teor de enxofre neste derivado fóssil e a descarbonização com o uso de biocombustível devem ser implantadas a partir de 2020. Devido às longas distâncias percorridas e às restrições de custos, estão sendo demandados biocombustíveis de baixos preços, como os residuais, desenvolvidos nesta tese.

Além disto, o estudo permite agregar valor a um resíduo da indústria do etanol, gerando um combustível que também poderá ser utilizado nas máquinas de plantio e colheita da cana, reduzindo custos e aumentando a sustentabilidade da atividade como um todo, o que deverá refletir em maior valorização do Crédito de Descarbonização (CBio), que é um ativo a ser comercializado com a implantação do RENOVABIO. A grande relevância consiste em usar solventes gerados dentro da própria usina, como o etanol e o óleo fúsel, dentro do conceito de energia circular. O uso de catalisadores residuais é também interessante, devido aos ganhos econômicos e ambientais, podendo até gerar mais renda aos pescadores do país.

Esta tese também pode apresentar relevância na área de insumos químicos, tendo em vista que gera compostos fenólicos e ésteres que podem ser usados na indústria farmacêutica e de resinas, além de outros.

Sendo assim, existem várias possibilidades concretas de uso em escala industrial dos biocombustíveis produzidos, o que ratifica o potencial inovador deste trabalho, especialmente

pelo caráter sustentável da rota como um todo e pela simplicidade do processo, o que refletirá em baixos custos.

CAPÍTULO 2- PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

2.1 Introdução

O bagaço de cana-de-açúcar, Figura 8, mostra-se como uma fonte promissora na geração de bioenergia devido à alta disponibilidade e baixo preço, estando a sua liquefação térmica para a geração de biocrude, ainda em fase inicial de pesquisas.



Figura 8- Bagaço de cana-de-açúcar.

Destacam-se também os resíduos pesqueiros, gerados em grande escala em atividade pesqueira nas cidades litorâneas. No presente trabalho, estes serão usados como fontes de catalisadores alcalinos a base de CaCO_3 . As carapaças brutas do caranguejo-uçá (*U. cordatus*) e dos moluscos bivalves sururu (*M. falcata*), por serem filtradores marinhos, além do cálcio, esses resíduos pesqueiros costumam apresentar outros metais, que também podem contribuir na atividade catalítica. No caso dos crustáceos, além da presença de carbonatos, há moléculas orgânicas voláteis e biopolímeros nitrogenados, principalmente quitina e quitosana (MATHUR; NARANG, 1990), que ao se degradarem se tornam fontes de nitrogênio e hidrogênio, podendo interferir na qualidade do biocombustível produzido.

Adicionalmente, as cascas de crustáceos e moluscos são consideradas problemas ambientais devido ao elevado volume descartado no próprio local da pesca, bem como em aterros sanitários, sem tratamento prévio, o que merece uma atenção especial.

2.2 Materiais e métodos

2.2.1 Caracterização do bagaço de cana

O bagaço de cana-de-açúcar foi gentilmente cedido por estabelecimentos comerciais, localizado em Belo Horizonte/MG/Brasil logo após a extração do caldo em moenda. O bagaço foi seco em estufa à temperatura de 105 °C e suas fibras desidratadas foram cortadas, trituradas em moinho de martelo e peneiradas. O bagaço pré-processado foi analisado medindo-se o seu teor de umidade e cinzas, de acordo com as normas ASTM E1756-08 e ASTM E1755-01, respectivamente. A partir desses dados fez-se uma avaliação do percentual de matéria orgânica presente na biomassa, através da Equação 1 (SANTANA, 2017).

$$(\%) \text{ Matéria Orgânica} = 100 - [(\% \text{ Umidade}) + (\% \text{ Cinzas})] \quad (1)$$

A avaliação da estabilidade térmica via de TG/DTG do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada em atmosfera inerte (N₂) fazendo-se uso de uma termobalança da TA Instruments, modelo TGA Q50, na faixa de temperatura de 25 a 800 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ com vazão de N₂ de 60 mL.min⁻¹. Realizou-se a caracterização de seus grupos funcionais por espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e caracterização dos compostos inorgânicos por Fluorescência de Raios X. Realizou-se a análise elementar em equipamento CHN Perkin Elmer PE2400, sendo que o teor de oxigênio é dado por subtração.

O poder calorífico superior da biomassa foi determinado de acordo com o método ASTM D240, usando-se a bomba calorimétrica de marca IKA modelo C200, em que a amostra foi queimada em presença de oxigênio em excesso.

2.2.2 Caracterização dos catalisadores a base de carbonato de cálcio

As carapaças do crustáceo “caranguejo-uçá” (*Ucides cordatus*) e do molusco bivalve “sururu” (*Mytella falcata*) foram lavadas em água corrente, seguida de água destilada, secas em estufa a 110 °C por 1 h, trituradas em moinho de facas e peneiradas com peneira de malhas de 70 Tyler/Mesh. A composição química dos catalisadores calcinados, expressa em óxidos, foi determinada por fluorescência de raios-X por energia dispersiva usando o equipamento Rigaku NEX DE VS spectrometer 60 kV. As difrações de raios X usando-se equipamento da marca SHIMADZU modelo XRD-7000 X-RAY a fim de determinar os minerais contidos nas amostras. As polimorfos do carbonato de cálcio foram distinguidas também por espectroscopia na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier, usando-se acessório de ATR (Reflectância total atenuada), modelo Frontier da marca Perkin Elmer nas seguintes condições: intervalo de varredura 4000 a 550 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} e 16 scans de acumulação. As análises térmicas foram realizadas conforme citado no item 2.2.1 (página 42) até a temperatura de 900 °C.

2.3 Resultados e discussões

2.3.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

A composição química do bagaço de cana-de-açúcar pode variar em função do tipo de cana cultivada, dos fertilizantes e herbicidas utilizados no seu cultivo, além de fatores naturais, tais como: água, clima e solo. O teor de minerais depende do tipo de biomassa e compreende um valor de 2-25% em massa do total de sólidos. Comumente são constituídos por Na, K, Ca, Mg, Mn, Co, Zn e Cu, expressos na forma de óxidos ou sais como cloretos, carbonatos, fosfatos e sulfatos (CORDEIRO; TOLEDO FILHO; FAIRBAIRN, 2009). No caso da cana estudada, a composição química é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3- Caracterização físico-química de bagaço de cana-de-açúcar estudado após lavagem e secagem

Propriedades	Bagaço de cana-de-açúcar
Teor de água (% m/m)	0,07
Teor de Cinzas (% m/m)	3,8
Teor de Matéria orgânica (% m/m)	96,2
Composição elementar (%)	
C	45,2
H	4,9
N	0,4
O*	45,8
Razão elementar	
H/C	1,3
O/C	0,8
Composição das cinzas (%)	
K ₂ O	43,0
CaO	12,1
SO ₃	3,8
Fe ₂ O ₃	17,8
SiO ₂	7,3

*Calculado por diferença (100- [%C + %H + %N + % cinzas])

Em consequência do processo de secagem da biomassa, foi encontrado um baixo teor de umidade (Tab. 3). O teor de cinzas encontra-se dentro do esperado já que no trabalho de Rafiqul *et al* (2000)(RAFIQUL *et al.*, 2000) foi apresentado um valor equivalente a 2,3%. A quantidade de matéria orgânica do bagaço de cana de 96,2% (Tab. 1) foi medida de acordo com a equação 1, a partir dos teores de cinzas e umidade. Esse dado nos dá a informação que há uma alta quantidade de biopolímeros (celulose, hemicelulose, lignina, etc) presentes na amostra que poderão ser convertidos em biocrude com bom rendimento.

2.3.2 Caracterização dos Catalisadores

A Tabela 4 mostra a composição dos catalisadores à base de casca de caranguejo e sururu na forma de óxidos, obtidos por análise das cinzas por fluorescência de raios X. As análises destes resíduos pesqueiros mostram uma alta quantidade de CaO, equivalente a 98,3% m/m e 88,4% m/m para o sururu e caranguejo, respectivamente. Além disso, a presença de menores quantidades de outros óxidos metálicos (MgO, SrO, Fe₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅ e SiO_s) e do enxofre é perceptível. A análise de fluorescência foi determinada após calcinação dos catalisadores com o objetivo de obter espécies em termos de óxidos a fim de homogeneizar as fases presentes e ter uma análise mais real de sua composição.

Tabela 4- Composição elementar, expressa em óxidos e enxofre, das cinzas dos catalisadores a base de casca de sururu e caranguejo

Catalisador	Ca O (%)	MgO (%)	SrO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	S (%)
CaO-sururu	98,6	ND	0,39	0,02	0,60	ND	0,24	0,15
CaO-caranguejo	88,4	4,69	0,84	0,05	0,68	4,59	0,45	0,26

As pequenas diferenças nas composições destes catalisadores devem-se aos diferentes *habitats* em que estas espécies se desenvolvem. Na forma bruta, como os crustáceos foram usados, estes metais devem estar na forma de carbonatos, embora a composição foi expressa em óxidos, por limitação desta técnica. Dados de difração de raios x (Figura 9) confirmam a predominância de carbonatos, conforme já reportado pela literatura (CHAKRABARTY; MAHAPATRA, 1999; GOPI; SUBRAMANIAN; PALANISAMY, 2013). O sururu tem como fase predominante a aragonita, logo é um sistema romboédrico e tem densidade de 2,944 g/cm³. No caranguejo, a fase predominante é a calcita, com estrutura cristalina trigonal e densidade de 2,711 g/cm³ (BESSLER; RODRIGUES, 2008).

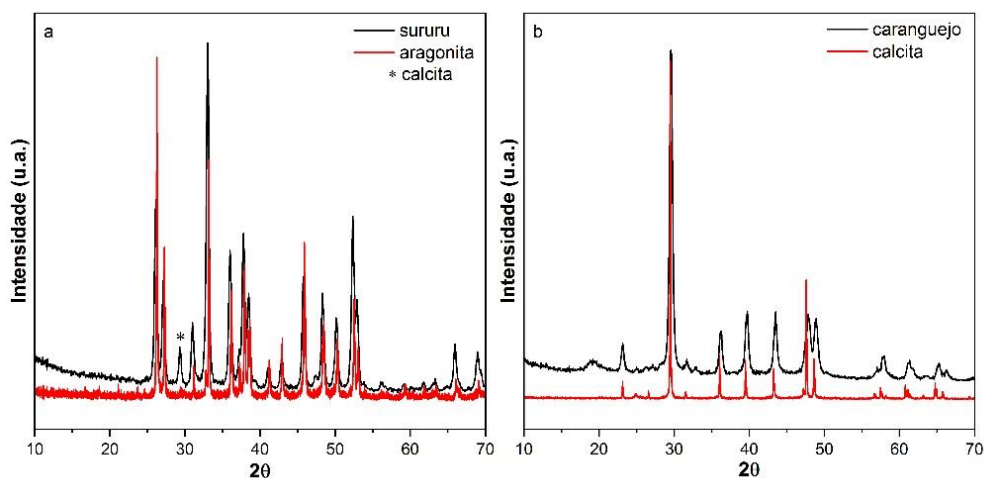


Figura 9- Difratoograma dos catalisadores a base de carbonato de cálcio advindos de cascas de sururu a) e caranguejo b).

Nota-se que no carbonato de cálcio advindo de sururu há também a presença da fase cristalina calcita em $2\theta=29,4^\circ$.

2.3.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho médio por ATR (Reflectância Total Atenuada) dos catalisadores a base de carbonato de cálcio

Como mostrado nos dados FTIR-ATR, na Figura 10, a calcita e a aragonita podem ser facilmente distinguidas pelos seus espectros de absorção. As principais mudanças encontradas nos espectros referem-se às diferentes simetrias do íon carbonato nos retículos cristalinos da aragonita e da calcita.

As atribuições dos modos vibracionais observados no infravermelho do catalisador a base de sururu, com estrutura cristalina do tipo aragonita, foram as seguintes: em 1454 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico de $\text{C}=\text{O}$; em 1082 cm^{-1} , observa-se uma banda fina referente ao estiramento simétrico CO presente na aragonita. Em 858 cm^{-1} mostra-se uma banda de deformação angular fora do plano de CO_3^{2-} . Em 711 cm^{-1} e 700 cm^{-1} a banda aparece desdobrada em dois componentes, referentes à deformação angular fora do plano OCO .

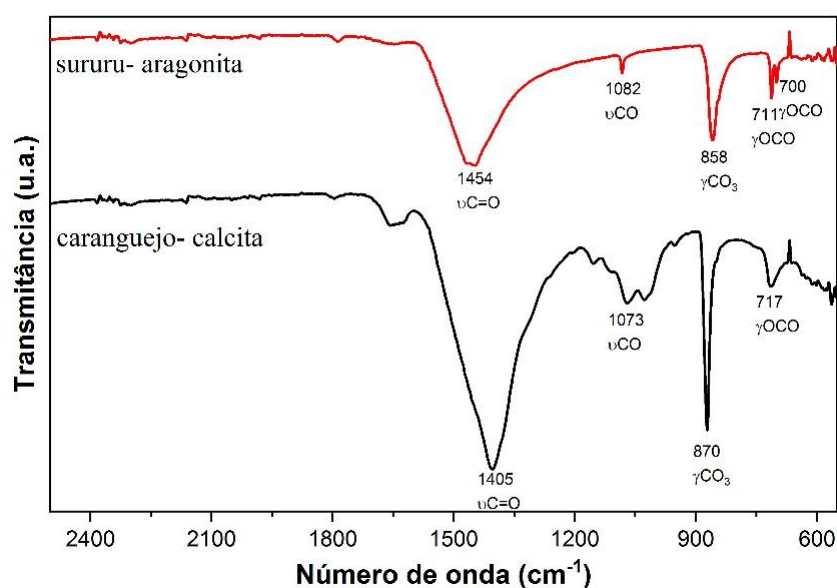


Figura 10- Espectros de infravermelho (ATR) do carbonato de cálcio advindo de sururu e caranguejo.

As atribuições vibracionais do espectro do CaCO_3 -caranguejo, com estrutura cristalina do tipo calcita, são similares às bandas encontradas no sururu-aragonita, porém com deslocamentos das bandas. O espectro de infravermelho do catalisador de caranguejo-calcita apresenta as seguintes vibrações: em 1405 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico de $\text{C}=\text{O}$;

em 870 cm^{-1} apresenta uma banda referente à deformação angular fora do plano de CO_3 ; em 717 cm^{-1} refere-se à deformação angular no plano de OCO (BESSLER; RODRIGUES, 2008; CHENG, MENG; SUN; WU, 2019). Modos vibracionais entre $1090\text{-}1045\text{ cm}^{-1}$ estão associados à polimorfa aragonita, devido à menor simetria local dos íons CO_3^{2-} , fazendo-se surgir uma banda simétrica referente a este grupo no espectro de infravermelho. Sendo assim, é possível detectar a presença de aragonita no carbonato de cálcio do tipo calcita (JOVANOVSKI *et al.*, 2002).

2.3.2.2 Análise térmica dos catalisadores a base de carbonato de cálcio

A análise termogravimétrica dos catalisadores a base de casca de caranguejo e sururu são mostrados na **Figura 11** (a e b). Da mesma forma, como destacado na literatura (HU, SHENGYANG; WANG; HAN, 2011; TAUFIQ-YAP; LEE; LAU, 2012), as curvas termogravimétricas das amostras brutas de carapaças dos bivalves (sururu) e do crustáceo (caranguejo) apresentaram basicamente dois e três estágios principais, respectivamente. O primeiro estágio (que vai até cerca de $250\text{ }^\circ\text{C}$) evidencia a eliminação de moléculas de água e de materiais orgânicos voláteis presos por fisissorção e quimissorção nas carapaças (CORREIA *et al.*, 2014; HU, SHENGYANG; WANG; HAN, 2011; ROHIM *et al.*, 2014). Conforme pode ser verificado, essas espécies estavam presentes em baixa quantidade na carapaça do sururu, porém na amostra de CaCO_3 caranguejo houve uma perda de massa mais significativa, assim como observado no trabalho de Madhu *et al* (2016) (MADHU *et al.*, 2016).

O segundo estágio, compreendido entre $250\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$ refere-se à remoção de moléculas de água de rede e à decomposição de compostos orgânicos presentes nas carapaças do caranguejo (EL-GENDY; HAMDY; ABU AMR, 2014; HU, SHENGYANG; WANG; HAN, 2011; MADHU *et al.*, 2016; TAUFIQ-YAP; LEE; LAU, 2012). De acordo com Hu *et al* (2011) (HU, SHENGYANG; WANG; HAN, 2011), nessa faixa de temperatura a fase cristalina do CaCO_3 é transformada de aragonita para calcita, o que implica afirmar que a elevação da temperatura estabiliza ainda mais o mineral, uma vez que sua polimorfa calcita é mais estável termodinamicamente, além de ser um pouco menos solúvel em água (CHAKRABARTY; MAHAPATRA, 1999; ISLAM, KH NURUL *et al.*, 2011; VAGENAS; GATSOULI; KONTOYANNIS, 2003).

Esses dois primeiros eventos, em especial o segundo, foram mais significativos nas carapaças do caranguejo por se tratar de um crustáceo, contendo biopolímeros, tais como quitina e quitosana, com perda equivalente a 20,2 %m/m. Destacam-se que as amostras de carapaças de sururu apresentam baixo teor de materiais orgânicos, evidenciado uma perda de massa de apenas 6,8 %m/m na faixa de decomposição até 450 °C. Abdulkarim *et al* (2013) (ABDULKARIM *et al.*, 2013) extraíram e caracterizaram quitina e quitosana presentes nos mexilhões (*M. falcata* também é uma espécie de mexilhão) com rendimento de 23,3% e 15,1 %m/m, respectivamente.

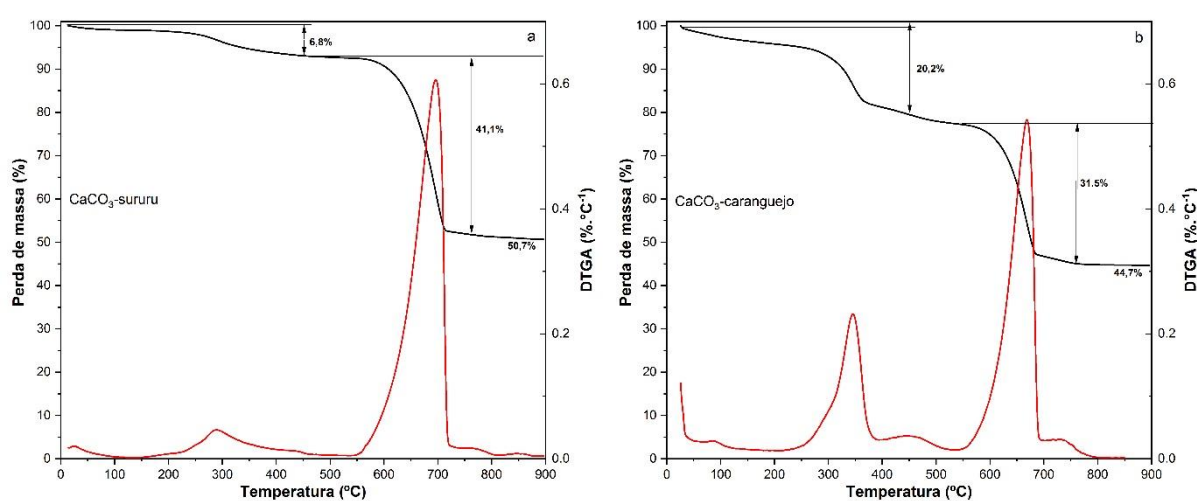


Figura 11- Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das amostras de casca de sururu a) e de caranguejo b).

Silva *et al* (2017) (SILVA *et al.*, 2017) avaliaram detalhadamente a perda de massa do CaCO_3 de sururu e evidenciaram a maior perda de massa entre 650–800 °C (num total de cerca de 43% devido à descarbonatação do CaCO_3 e a formação do CaO). A DTG evidenciou o pico em aproximadamente 780 °C, que indicou a formação do CaO . Ao se comparar as Figuras 11a e 11b observa-se que o caranguejo apresenta maior teor de compostos orgânicos (20,2%) em relação ao sururu (6,8%), com conseqüente menor teor de carbonato de cálcio.

2.4 Conclusões parciais

A caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e dos catalisadores de CaCO_3 -caranguejo e CaCO_3 -sururu, matérias-primas utilizadas no decorrer da tese, foram fundamentais para o conhecimento de suas composições químicas, em especial em termos de presença de cinzas, carbonatos e matéria orgânica. Os resultados da composição evidenciaram que, no caso do bagaço de cana, apresenta um baixo teor de cinzas (3,8%), tendo um alto teor de matéria orgânica (96,2%) capaz de ser liquefeita. O catalisador a base de sururu apresentou em sua composição majoritária o carbonato de cálcio de estrutura cristalina aragonita—contendo, também, 6,8% de biopolímeros quitina e quitosana em sua composição. Já o catalisador a base de caranguejo contém carbonato de cálcio na forma de calcita e 20,2% de sua composição apresenta os biopolímeros anteriormente citados.

CAPÍTULO III- PRODUÇÃO DE BIOCRUDE E BIOCÁRVÃO A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR USANDO DIFERENTES SOLVENTES E CATALISADORES VERDES

3.1 Introdução

Este trabalho objetiva investigar o efeito dos diferentes solventes (água, etanol hidratado e etanol anidro) nos rendimentos da liquefação do bagaço de cana-de-açúcar, nas propriedades e composições químicas dos biocrudes, com e sem o uso dos catalisadores residuais a base de CaCO_3 (resíduos pesqueiros de sururu e caranguejo). Os resultados mostram ser possível dar um destino aos resíduos, minimizando seu impacto ambiental através da geração de novos tipos de combustíveis líquidos advindos do bagaço de cana. O processo gerou também biocárvoes e compostos biocárvo-Ca com elevada funcionalidade, agregando valor à indústria do etanol.

De acordo com resultados apresentados na literatura (AKHTAR; AMIN, 2011; CHUMPOO; PRASASSARAKICH, 2010; KARAGÖZ *et al.*, 2004; MAZAHERI *et al.*, 2010a; YIN *et al.*, 2010; YOKOYAMA *et al.*, 1987), estudos sobre a liquefação têm sido feitos a 300 °C. Sendo assim, todas as liquefações apresentadas neste capítulo foram realizadas nesta temperatura (AKHTAR; AMIN, 2011). Trabalhos preliminares realizados durante esta tese permitiram o teste da liquefação utilizando-se etanol hidratado nas temperaturas de 250 °C e 350 °C. O uso da temperatura inferior não possibilitou uma liquefação com eficiência a matéria-prima e a temperatura de 350 °C não foi alcançada, pois o reator conseguiu chegar até a temperatura máxima de 310 °C, alcançando-se a pressão limite do sistema (134 bar). Isto tornou o processo de liquefação inviável em temperaturas acima de 310 °C.

A água apresenta vantagem como um meio de reação por ser ambientalmente segura, barata, facilmente disponível e por possuir propriedades únicas quando submetidas a altas temperaturas e pressões. Nestas condições, as ligações de hidrogênio são enfraquecidas, resultando em uma alteração de sua constante dielétrica, acidez e polaridade, fazendo com que a água comporte-se simultaneamente como reagente e catalisador do processo de conversão. O

ponto crítico da água é de 374 °C e 220 bar, abaixo deste ponto considera-se como o estado subcrítico da água, sendo esta condição operacional mais comumente utilizada em processos hidrotermais (LUQUE; CAMPELO; CLARK, 2011; TOOR, SAQIB SOHAIL; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011b). A constante dielétrica da água na condição subcrítica diminui de 78 F.m⁻¹ (25 °C e 1 bar) para 14,07 F.m⁻¹ (350 °C e 200 bar). Isto reduz a sua polaridade e, conseqüentemente, aumenta a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos. Além disso, aumenta-se o produto iônico da água nestas condições (10⁻¹² comparado a 10⁻¹⁴ sob condições ambientais), liberando mais íons H⁺ e OH⁻ e promovendo reações catalisadas em meio ácido e básico, tais como: hidrólise da celulose, hemicelulose e lignina além da desidratação de carboidratos (LUQUE; CAMPELO; CLARK, 2011; TOOR, SAQIB SOHAIL; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011a).

A biomassa, após o processo de HTL, pode ser convertida em biocrude, fração solúvel em água (FSA), fração insolúvel em água (hidrofóbica), biocarvão e gases não condensáveis. As características e rendimentos dos produtos dependem das condições de operação da HTL, tais como: tipo de biomassa, proporção biomassa:água e presença ou ausência de catalisadores.

Deve-se ressaltar que não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a liquefação hidrotermal de bagaço usando como catalisadores resíduos pesqueiros. Esta rota é importante também porque pode dar destino a esta riqueza mineral, que é gerada em grandes quantidades nas cidades costeiras e que não possui uma aplicação adequada, causando impacto ambiental indesejável.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar

Os processos de liquefação foram realizados em duplicata usando-se água, etanol anidro e hidratado (96%) como solventes e catalisadores residuais. A liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar foi processada em reator (Parr Instruments, Figura 12) de aço inox 316L com capacidade de 600 mL. O reator foi primeiramente preenchido com aproximadamente 10 g de

bagaço de cana-de-açúcar processado e misturado com 100 mL do solvente e cerca de 1 g do catalisador a base de casca de caranguejo ou sururu. Posteriormente, o reator foi fechado, purgado por três vezes com N₂ e pressurizado com esse mesmo gás até 10 bar, à temperatura ambiente. O processo aconteceu sob agitação mecânica constante de 100 rpm e, ao atingir 300 °C, foi mantido por 30 min. Após o término, o reator foi resfriado e despressurizado.



Figura 12- Reator Parr.

Os biocarvões do bagaço de cana-de-açúcar foram produzidos por liquefação térmica com etanol anidro e hidratado, sem uso de catalisadores. As liquefações do bagaço que foram catalisadas por catalisadores residuais à base de CaCO₃ advindos de resíduos pesqueiros (cascas de caranguejo e sururu), geraram como sólidos materiais compostos biocarvão-Ca.

O biocrude do processo de HTL, após a elaboração, é a somatória das frações solúveis em acetato de etila (Ac), acetona (A) e éter etílico (E).

O rendimento do biocrude (W_B%), o rendimento do biocarvão (W_{biocarvão}%) obtido sem o uso dos catalisadores, a conversão do bagaço de cana (X%) e a energia recuperada foram calculados de acordo com as equações 2, 3, 4, 5, 6 e 7 (MAZAHERI *et al.*, 2010a, b) que se seguem:

$$W_{\text{Biocrude}} (\%) = (m_{\text{biocrude}} \times 100) / m_{\text{SB}} \quad (2)$$

$$W_{\text{biocarvão}} (\%) = [(m_{\text{biocarvão}} - m_{\text{cat}}) / m_{\text{bag}}] \times 100 \quad (3)$$

$$X(\%) = ((m_{\text{bag}} - m_{\text{biocarvão}}) / m_{\text{bag}}) \times 100 \quad (4)$$

$$ER (\%) = (\text{PCS do biocrude} \times m_{\text{biocrude}}) / (\text{PCS do bagaço} \times m_{\text{bag}}) \quad (5)$$

$$\text{Rendimento dos extratos (\%)} = (m_A \text{ ou } m_E \text{ ou } m_{Ac} * 100) / m_{\text{Bag}} \quad (6)$$

$$\text{FSA} + \text{perdas} + \text{gás} = 100 - W_{\text{biocrude}} - W_{\text{biocarvão}} \quad (7)$$

onde

m_{biocrude} = biocrude após elaboração

m_{Bag} = massa da biomassa/g

m_E = massa do extrato de éter etílico após evaporação (óleo 1)/g

m_{Ac} = massa do extrato de acetato de etila após evaporação (óleo 2)/g

m_A = massa do extrato de acetona após evaporação (óleo 3)/g

FSA = fração solúvel em água

W_{biocrude} = rendimento percentual de biocrude;

$W_{\text{biocarvão}}$ o percentual de biocarvão, obtido como sólido, subtraindo-se a matéria inorgânica (cinzas) advinda do catalisador e aderida à estrutura carbonácea;

$X(\%)$ é a conversão do bagaço em líquido e gás;

$m_{\text{biocarvão}}$ é a massa do biocarvão (g);

m_{cat} é a massa do catalisador adicionado ao processo;

ER (%) é a energia recuperada percentual e

PCS (MJ.kg^{-1}) é o poder calorífico superior.

3.2.1.1 Separação dos produtos de liquefação hidrotermal

O produto líquido obtido ao final do processo foi separado do sólido através de filtração a vácuo e o excesso do etanol foi removido por rotaevaporação à temperatura de 40 °C sob

pressão reduzida. O resíduo sólido (tanto o biocarvão quanto o compósito), resultante da filtração, foi ultrassonificado em acetona e seco em estufa. A acetona usada na lavagem do resíduo sólido foi rotaevaporada de modo a quantificar o teor de biocrude aderido. No caso do processo feito com água (liquefação hidrotermal- HTL) o produto líquido foi submetido à extração líquido-líquido usando-se éter etílico e acetato de etila, por 4 contactações. Os extratos foram posteriormente reunidos e rotaevaporados, conforme mostrado na Figura 13. O resíduo sólido foi tratado com acetona conforme citado anteriormente. A fração orgânica foi posteriormente rotaevaporada, obtendo-se o biocrude recuperado.

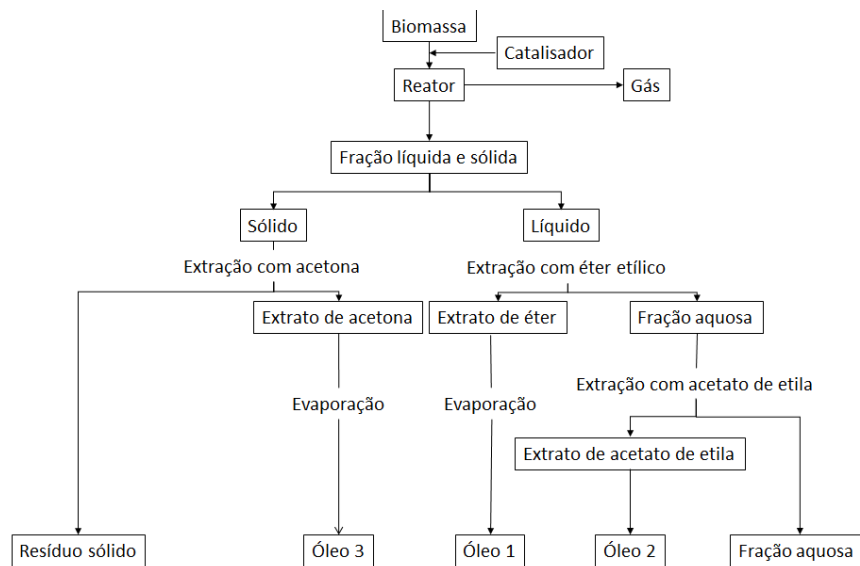


Figura 13- Esquema das etapas de conversão termoquímica via liquefação hidrotermal do bagaço de cana, além da purificação e separação de fases.

Os produtos gasosos não foram analisados neste trabalho, pois nosso principal interesse está nas frações líquidas, também não dispomos de sistemas para coleta de gases. O líquido aquoso obtido (biocrude) foi extraído com éter etílico e acetato de etila e o sólido foi lavado com acetona, conforme sugerido na literatura (KARAGÖZ *et al.*, 2006; NAZARI *et al.*, 2015). Após a extração, os extratos de éter, acetato e acetona foram secos com sulfato de sódio anidro, filtrados e os solventes foram evaporados em rotaevaporador, recuperando-se as frações liquefeitas a partir do bagaço de cana. O resíduo sólido, resultante da filtração, foi ultrassonificado com 150 mL de acetona e seco em estufa, sendo constituído de biocarvão, que é o resíduo carbonáceo e o material inorgânico residual advindo do catalisador. A acetona usada

na lavagem do resíduo sólido foi rotaevaporada de modo a quantificar o teor de biocrude aderido no carvão.

3.2.1.2 Identificação dos compostos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

A identificação dos compostos constituintes do biocrude foi realizada utilizando-se um equipamento CG-EM da marca Shimadzu, modelo QP5050 com autoinjeter AOC-20i-Shimadzu. As amostras foram analisadas em uma coluna Petrocol (fase:apolar 100% poli(dimetilsiloxana)) (97 m x 0,25 mm x 0,5 µm), usou-se fluxo de He de 0.8 mL/min; volume de injeção de 1 µL no modo Split (1:10); temperatura do injetor e da interface de 280 °C e 260 °C, respectivamente. A programação da temperatura do forno foi de: 30 °C (10 min) até 185°C a uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min, posteriormente o forno foi aquecido a uma taxa de 5 °C/min até 260 °C, mantido por 170 min. No espectrômetro de massas a energia de ionização foi de 70 eV em sistema de ionização por elétrons, faixa de m/z 45-500 de 12 a 170 min. A tentativa de identificação dos compostos foi feita pela comparação dos espectros de massas dos constituintes observados com os espectros da biblioteca WILEY 229 e NIST 05, considerando similaridades acima de 85%; utilizando o software GCMS Solution da Shimadzu. A porcentagem do composto foi reportada como área de cada composto baseado na área total, sendo, portanto, uma análise semi-quantitativa.

3.2.2 Caracterização dos biocarvões e compósitos biocarvão-Ca

Os biocarvões e os compósitos biocarvão-Ca foram analisados por difração de raios X conforme citado no item 2.3 (página 43). A TGA/DTGA foi realizada conforme citado no item 2.2, página 42. Caracterizou-se por análise elementar conforme mencionado do Capítulo II para o bagaço de cana, item 2.2.1 (página 42). O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi medido de acordo com o método reportado por Castilla *et al* (MORENO-CASTILLA; LÓPEZ-RAMÓN; CARRASCO-MARÍN, 2000). Brevemente, uma massa correspondente a 1,00 g de biocarvão ou compósito biocarvão-Ca e um volume de 20 mL de água isenta de CO₂ foram armazenados em erlenmeyer e agitados em uma mesa agitadora da marca TECNAL (modelo TE-140), a temperatura ambiente, por 24h. Nesta metodologia, o sólido fica livre para inferir seu

comportamento ácido ou básico, conferindo acidez ou basicidade para a água. Esta fração aquosa também foi utilizada para determinação de sua condutividade elétrica.

3.2.3 Testes dos Compósitos para Uso Catalítico

3.2.3.1 Pré-tratamento dos compósitos biocarvão-Ca

Os compósitos biocarvão-TL-S e biocarvão-TLh-S (realizados em etanol anidro e hidratado, respectivamente, na presença do catalisador de sururu) foram pré-tratados termicamente com o objetivo de converter o carbonato de cálcio suportado nos sólidos em óxido de cálcio. Realizou-se essa decomposição térmica em um forno horizontal tubular com retorta de quartzo (Marca Analógica, modelo AN1080), sob fluxo de N₂ de 0,5 L.min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até atingir a temperatura de patamar de 850 °C, na qual o sistema manteve-se por 3 h. Os catalisadores compósitos básicos obtidos a partir dos sólidos TLh-S e TL-S foram nomeados como biocarvão-TLh-S-Ca e biocarvão-TL-S-Ca, respectivamente.

3.2.3.2 Caracterização dos catalisadores compósitos

A fim de avaliar a composição dos sólidos após o tratamento térmico, estes foram caracterizados por difração de raios x, de acordo com procedimento descrito no item 2.3 (página 43), e por microscopia eletrônica de varredura com detector de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS), realizado em equipamento Quanta FEG 3D FEI. A amostra, na forma de pó, foi afixada em fita de carbono dupla face e, posteriormente, sobre a amostra, depositou-se um filme de carbono de aproximadamente 10 nm de espessura, usando-se Evaporadora de Carbono Leica- SCD 500.

3.2.3.3 Testes Catalíticos do compósito biocarvão-Ca em Reações de Desoxigenação

Os compósitos produzidos biocarvão-TLh-S-Ca e biocarvão-TL-S-Ca foram testados como catalisadores para reação de desoxigenação do ácido oléico (composto modelo do óleo vegetal). Para isso, utilizou-se um reator batelada da marca Parr, modelo 4560, com vaso de reação de 600 mL, conectado a um controlador também da marca Parr Instrument modelo 4848. Para o teste do catalisador biocarvão-TLh-S-Ca, cerca de 40 g de ácido oleico foi adicionado

ao vaso reacional juntamente com 2 g de catalisador (5 %m/m). Em seguida, o reator foi fechado, purgado com N₂ e pressurizado com 10 bar de N₂. Aqueceu-se o sistema reacional até atingir a temperatura de 400 °C, na qual o sistema foi mantido por 6 h e 300 rpm de agitação. Após o término da reação, aguardou-se resfriamento do reator até a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) e anotou-se a pressão final do sistema. Separou-se o catalisador do produto líquido por centrifugação a 7000 rpm por 30 min e secou-se o produto utilizando sulfato de sódio como agente secante. O mesmo procedimento foi realizado para o catalisador TL-S-Ca. Além dessas reações, realizou-se uma reação sob as mesmas condições, porém na ausência do catalisador, denominada branco. Os produtos das reações a partir dos compósitos biocarvão-TL-S-Ca e biocarvão-TLh-S-Ca foram nomeados como R1 e R2, respectivamente. A reação sem catalisador foi nomeada por RB.

3.2.3.4 Caracterização dos Produtos das Reações de Desoxigenação

A extensão das reações de desoxigenação foi avaliada qualitativa e quantitativamente por FTIR. O reagente, ácido oleico, e os produtos sintetizados, foram analisados em espectrômetro modelo Nicolet iS5 FTIR da marca ThermoFisher. Realizaram-se 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹ em acessório de diamante por ATR. Os backgrounds foram obtidos na ausência de amostra. Para a análise quantitativa, construiu-se uma curva de calibração de acordo com a norma ASTM D7371, utilizando-se padrões com concentrações definidas em %m/m de ácido oleico em diesel (mistura de hidrocarbonetos). A curva foi construída relacionando-se a concentração em %m/m de ácido oleico dos padrões com a absorbância obtida para a banda na região de 1710 cm⁻¹, relacionada à deformação axial da ligação C=O de ácidos carboxílicos (ver APÊNDICE C, pág. 146). Para determinar sua composição, os produtos formados foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), em equipamento da marca Shimadzu, modelo QP5050 com injetor automático AOC-5000. O procedimento e a identificação dos compostos foram realizados exatamente como descrito por SCALDAFERRI *et al.* (2019) (ver APÊNDICE C, pág. 146).

3.3 Resultados e Discussão

A proposta deste presente trabalho foi realizar a liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar usando-se etanol combustível, anidro e água como solventes do processo e catalisador residual a base de carbonato de cálcio.

3.3.1 Liquefação Térmica do Bagaço de Cana-de-Açúcar

A transformação do bagaço de cana em biocrude foi realizada usando sistema pressurizado, em atmosfera inerte de N_2 , e aquecimento a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Foram realizados ao todo 11 experimentos, em duplicata, variando-se o solvente (etanol anidro, etanol hidratado e água) e os catalisadores a base de $CaCO_3$ (sururu), a base de $CaCO_3$ (caranguejo) e $CaCO_3$ puro, conforme condições e codificações apresentadas na Tabela 5. Os rendimentos dos óleos 1, 2 e 3, obtidos por HTL, não foram inseridos nas discussões abaixo (ver no APÊNDICE A, pág. 140).

Tabela 5- Condições de síntese do biocrude via liquefação térmica a $300\text{ }^\circ\text{C}$, pressão inicial de N_2 (10 bar), tempo reacional de 30 min e sob agitação (100 rpm)

Código	Solvente	Catalisador %(m/m)	Pressão máxima (bar)	Pressão após resfriamento (bar)
TL	Etanol anidro	nenhum	100	13
TLp	Etanol anidro	10% puro	107	12
TL-S	Etanol anidro	10% Sururu	100	13
TL-C	Etanol anidro	10% Caranguejo	98	14
TLh	Etanol hidratado	nenhum	115	12
TLh-p	Etanol hidratado	10% puro	107	12
TLh-S	Etanol hidratado	10% Sururu	108	14
TLh-C	Etanol hidratado	10% Caranguejo	112	13
HTL	Água	nenhum	102	15
HTL-S	Água	10 Sururu	102	14
HTL-C	Água	10% Caranguejo	102	14

Durante a liquefação da biomassa, observou-se a formação de gases e vapores uma vez que a pressão inicial do sistema era de 10 bar e a pressão final do sistema, ao atingir a temperatura ambiente, variou de 2 a 5 bar acima da pressão de N_2 (Tab. 5). Esta pressão inicial adicionada é importante para manter os solventes no estado líquido, favorecendo a catálise. É

possível afirmar que esta pressão adicional é proveniente da degradação da biomassa e formação de gases não condensáveis como CO, CO₂, CH₄ e H₂ (BRAND *et al.*, 2013).

Além desses compostos gasosos formados durante a reação, entende-se que também houve perdas de compostos voláteis presentes no biocrude ao rotaevaporá-lo, durante a remoção do etanol em excesso. O cálculo de conversão do bagaço de cana (Equação 4) levou em consideração essas perdas ao partir dos valores da massa da biomassa inicial e do biocarvão final. Considerou-se que os produtos constituem-se de biocrude líquido e de uma fração gasosa não condensada e os resultados para os diferentes solventes e catalisadores são mostrados na Figura 14.

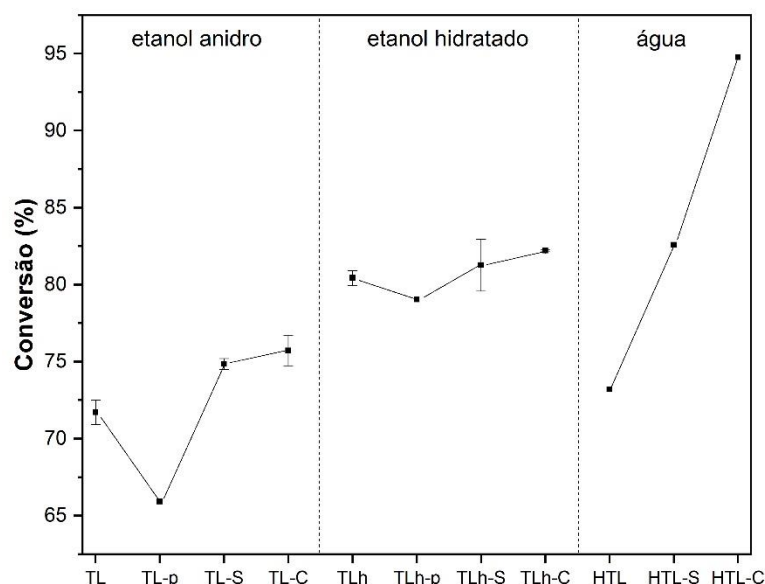


Figura 14- Conversão do bagaço de cana-de-açúcar (em biocrude e gases) obtido a partir do processo de liquefação em presença de etanol anidro (TL), hidratado (TLh) e água (HTL) com e sem o uso dos catalisadores (C=caranguejo, S= sururu e p=puro) a base de CaCO₃.

Dentre os três solventes e catalisadores testados, é possível observar que as reações catalisadas com as cascas de sururu (S) e caranguejo (C) apresentaram maior conversão do bagaço em comparação às reações não catalisadas. Para as reações catalisadas com CaCO₃-sururu usando-se o etanol anidro (TL-S), hidratado (TLh-S) e a água pura (HTL-S), foram obtidas conversões de 75%, 81% e 83%, respectivamente. Já para os processos utilizando CaCO₃-caranguejo como catalisador, foram encontrados os rendimentos de conversão

equivalentes a 76%, 82% e 95% para TL-C, TLh-C e HTL-C, respectivamente. O efeito do catalisador de caranguejo foi mais acentuado para a água, provavelmente por ser um catalisador mais complexo, com mais metais que podem ser mais ativos em meio aquoso, especialmente se sofrerem solubilização parcial.

É possível observar também que o uso dos catalisadores a base de CaCO_3 em meio aquoso (HTL-S e HTL-C) intensificaram reações de formação de produtos líquidos e gasosos. Estes catalisadores básicos devem solubilizar os derivados de celulose, que também são polares. E, neste caso, o CaCO_3 em meio aquoso forma $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que solubiliza os compostos aromáticos fenólicos, oriundos da lignina e que constituem o biocarvão, aumentando a liquefação.

Adicionalmente, esta variação da taxa de conversão na presença de diferentes solventes e catalisadores podem ser compreendidos a partir das diferenças das polaridades dos solventes nas mesmas condições. De acordo com Liu *et al.* (LIU, ZHENGANG; ZHANG, 2008), uma maior taxa de conversão de uma biomassa lignocelulósica é alcançada com um solvente de alta polaridade e o momento dipolo da água e etanol, em temperaturas abaixo de $350\text{ }^\circ\text{C}$, equivale a 1,8 e 1,7 D, o que intensificaria as reações de hidrólise da celulose/hemicelulose. Este fato justifica a maior conversão alcançada nos processos em que foi utilizada a água pura como solvente.

A maior parte dos produtos advindos do processo de HTL foi contabilizada na fração solúvel em água (FSA) (ver APÊNDICE A, pág. 140), que agrega também as perdas do processo e formação de gases, com valores de 55,4%, 64,4% e 52,0%, para HTL, HTL-C e HTL-S, respectivamente. Os produtos solúveis em água são principalmente produzidos a partir da decomposição de celulose e hemicelulose (KARAGÖZ *et al.*, 2006). Os catalisadores à base de CaCO_3 advindos de casca de caranguejo (HTL-C) e sururu (HTL-S) promoveram a maior conversão ou liquefação em comparação ao processo sem catalisador (HTL). Estes resultados mostram que o uso dos catalisadores básicos, especialmente o caranguejo, promoveram maior degradação dos biopolímeros em pequenos fragmentos neste processo e, então, reduziram a formação de resíduo carbonáceo.

A Figura 15 mostra os resultados dos rendimentos em biocrude, biocarvão e gás/perdas com o uso do etanol anidro (TL), hidratado (TLh) e água (HTL) para as reações sem catalisador.

Foi observado que os rendimentos do biocrude em processo com etanol anidro e hidratado não apresentam diferenças significativas, mesmo com um baixo teor de água presente no álcool, encontrando rendimentos equivalentes a 59% e 60%, respectivamente. Porém, ao usar a água como solvente houve um decréscimo significativo, encontrando um valor de 18%. Este fato não significa que a liquefação foi baixa, comportamento que seria oposto ao esperado. Acredita-se que isto ocorreu devido à dificuldade da extração dos compostos na fase aquosa, diminuindo consideravelmente o rendimento do biocrude recuperado como produto líquido, ficando grande parte retida na fase aquosa, impedindo uma quantificação exata dos produtos líquidos formados. Dificuldades similares foram reportadas na literatura, em trabalhos de Nazari *et al* (NAZARI *et al.*, 2015) e Tekin *et al* (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2012) sobre o processamento de biomassas lignocelulósicas atingindo rendimentos de biocrudes equivalentes a 18,9% e 23,0%, respectivamente, para rota hidrotermal.

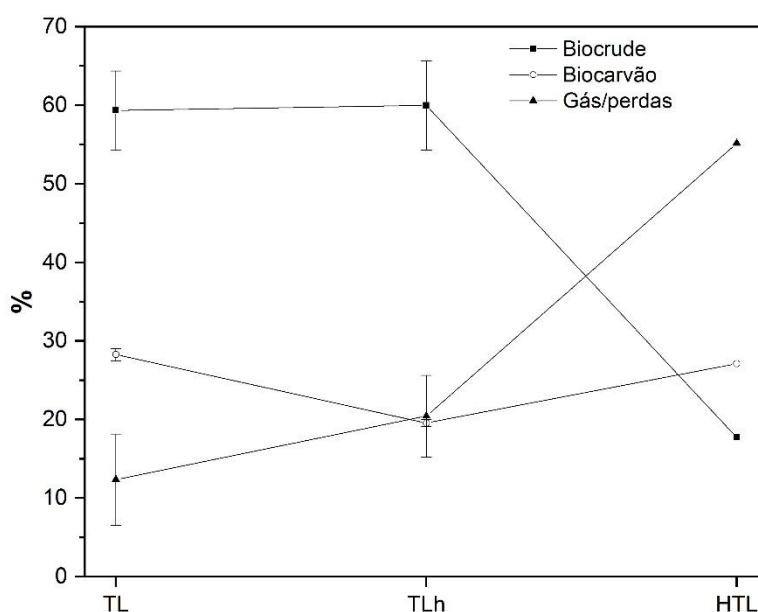


Figura 15- Efeito do tipo de solvente sobre os rendimentos em biocrude, biocarvão e gás/perdas após liquefação do bagaço de cana-de-açúcar.

Embora os rendimentos dos biocrudes nos processos realizados com etanol anidro e hidratado sejam similares, o rendimento em biocarvão foi menor para o processo em álcool hidratado (18%) quando comparado ao obtido para a rota com etanol anidro (28%). Isto ocorreu provavelmente devido à maior solubilidade dos catalisadores no etanol hidratado, gerando uma

solução mais alcalina, que promoveu a maior solubilização da lignina. Consequentemente, houve uma diminuição do conteúdo de biocarvão, levando à geração de uma maior quantidade de produtos leves (gases/perdas).

É mostrado no trabalho Cheng *et al* (2010)(CHENG, SHUNA *et al.*, 2010) que, com o aumento do teor de água, ocorre à intensificação das reações de hidrólise e gaseificação, gerando com isso maior teor de produtos solúveis em água, tais como ácidos carboxílicos, aldeídos, carboidratos, entre outros. Dados da Tabela 5 não mostraram aumento significativo da pressão final do reator, devido a uma maior geração de gases não condensáveis. Portanto, acredita-se ter havido formação de compostos mais voláteis, que provavelmente foram perdidos na rotaevaporação do excesso de etanol durante o processamento do biocrude produzido com etanol hidratado.

Os efeitos dos diferentes catalisadores podem ser avaliados na Figura 16. Considerando os resultados, constatou-se que o uso do sururu foi eficiente para o aumento do rendimento em biocrude apenas no processo em que se utilizou etanol anidro como solvente (TL-S). Nas demais liquefações, o uso da casca de caranguejo aumentou o rendimento em biocrude com o uso do etanol hidratado (TLh-C) e não houve diferença significativa na HTL-C, em que utilizou água como solvente. Conforme já discutido, o baixo rendimento de biocrude para o HTL pode ser atribuído ao fato de uma parte deste ter permanecido na fração solúvel em água durante o processo de extração líquido-líquido, impossibilitando a sua separação e contabilização.

Dentre os catalisadores alcalinos utilizados em liquefações térmicas e reportados na literatura, o K_2CO_3 tem sido utilizado frequentemente em HTL de biomassas provenientes de madeiras, mostrando eficiência quanto à supressão da formação de carvão (relacionado à reações de repolimerização e condensação de fragmentos) e aumento do rendimento de biocrude (KARAGOZ *et al.*, 2006; NAZARI *et al.*, 2015), sendo mais efetivos do que o uso de KOH. Isto se deve às reações do carbonato com a água formando bicarbonato e íons hidróxido. Os íons bicarbonatos podem agir como catalisadores secundários e promover a formação de biocrude através da hidrólise da celulose e hemicelulose, em pequenos fragmentos (DEMIRBAS, 2010). Resultados similares parecem ter ocorrido com o carbonato de cálcio usado no presente estudo, mostrando baixos rendimentos do compósito biocarvão-Ca quando se usou o solvente etanol hidratado e a água (Figura 16).

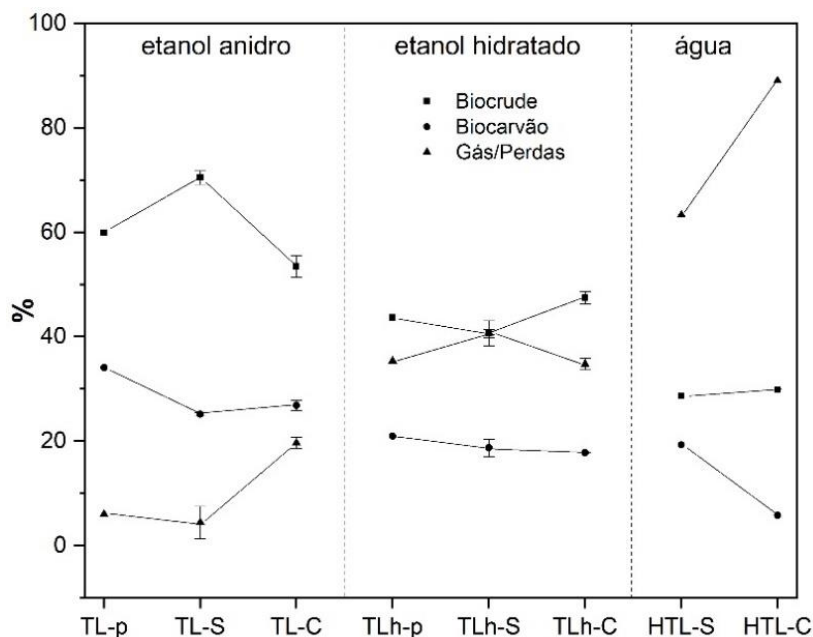


Figura 16- Efeito do tipo de catalisador sobre os rendimentos em biocrude, compósitos biocarvão-Ca e gás/perdas após liquefação do bagaço de cana-de-açúcar.

A literatura reporta que durante a liquefação, os principais componentes irão se decompor e despolimerizar, formando moléculas leves ou fragmentos, e então novos compostos irão ser formados através do rearranjo desses fragmentos instáveis por condensação, ciclização e polimerização. Existem algumas reações de competição que ocorrem durante o processo, como: os produtos líquidos podem ser ciclizados, condensados e repolimerizados, resultando na formação de um produto de fase sólida (biocarvão), ou serem degradados gerando gases. O produto de fase sólida também pode ser decomposto e os gases podem se agregar, levando à formação de produtos líquidos (biocrude) (LIU, ZHENGANG; ZHANG, 2008; PAN *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2014).

O uso do etanol hidratado não levou a um aumento do rendimento em biocrude em comparação ao etanol anidro. Este solvente, porém, levou a um menor rendimento de biocarvão, especialmente com o uso dos catalisadores de resíduos pesqueiros, mas devido ao seu menor custo e maior disponibilidade nas usinas de etanol, tem um bom potencial para ser utilizado. O uso dos catalisadores de carbonato de cálcio provenientes de casca de sururu e caranguejo também se mostrou vantajoso, permitindo o reaproveitamento de resíduos de baixo valor agregado, reduzindo assim impactos ambientais e os custos do processo.

Ressalta-se que o biocrude obtido a partir do processo com água (HTL) é de difícil produção, envolvendo extração líquido-líquido para sua recuperação, o que torna o processo oneroso para uso como biocombustível, especialmente para o bagaço de cana, rico em celulose e hemicelulose, gerando produtos muito polares e hidrofílicos. Acredita-se que sua utilização só se justifique para a produção de moléculas de maior valor agregado, para usos mais nobres como na área de cosméticos ou farmacêuticos. Diante deste cenário e do baixo rendimento do biocrude HTL, este não será utilizado nas demais etapas do trabalho, que visam explorar os biocrudes como biocombustíveis.

3.3.1.1 Caracterização físico-química do biocrude

Os biocrudes obtidos em todas as liquefações térmicas são produtos líquidos de coloração marrom escuro e odor característico de fumaça. O poder calorífico superior, teor de água e energia recuperada destes biocrudes a partir de liquefações catalíticas e não catalíticas, na presença de etanol anidro ou hidratado, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6- Poder Calorífico Superior, teor de água e recuperação energética para os biocrudes obtidos nas liquefações térmicas do bagaço de cana-de-açúcar com catalisadores a base de casca de sururu e caranguejo

Experimentos	PCS (MJ.kg ⁻¹)	Teor de água (%)	RE (%)
TL	21,0	2,2	69,2
TL-S	23,3	3,0	91,2
TL-C	22,5	6,9	66,8
TLh	24,6	2,6	81,5
TLh-S	22,7	11,5	51,2
TLh-C	22,9	13,8	60,4
Bagaçõ	18,0	-	-

Comparando-se as propriedades dos biocrudes obtidos por reações sem catalisadores usando-se etanol anidro (TL) e etanol hidratado (TLh), os teores de água foram similares, mas o produto TLh apresentou um maior poder calorífico, cerca de 17% superior em relação ao TL, provavelmente com maior formação de moléculas menos oxigenadas ou menos aromáticas.

Os catalisadores aumentaram menos o teor de água no biocrude, quando se usou o etanol anidro. Este aumento é explicado pelo fato do carbonato promover reações de desidratação,

gerando água no biocrude, o que foi mais intensivo para o caranguejo (6,9%) em comparação com o sururu (3,0%). Para o etanol anidro houve também maior aumento do poder calorífico com o uso de catalisadores, ou seja, 11% de aumento para o sururu (TL-S) e 7% para o caranguejo (TL-C) em relação ao TL. Este melhor resultado para o sururu levou a uma excelente eficiência da recuperação energética (ER), que atingiu 91%.

Analisando-se os produtos obtidos com etanol hidratado, os teores de água nos biocrudes foram bem maiores em presença de catalisadores, ou seja, 11,5% e 13,8% para TLh-S e TLh-C, respectivamente. Os catalisadores, além de promoverem a desidratação gerando água no meio, provavelmente absorvem água do solvente, que acaba ficando dissolvido no produto líquido, que é bastante polar. Estes valores elevados de água diminuíram o poder calorífico dos biocrudes, sendo que houve redução de 8% para TLh-S e 7% para TLh-C em relação ao TLh, o que também causou considerável redução do parâmetro ER.

Ressalta-se que todos os biocrudes, após retirada do excesso de solvente, apresentaram poder calorífico superior ao do bagaço de cana, que é de 18 MJ.kg^{-1} , sendo que estes valores variaram entre 17 a 37% maiores que o da biomassa, sendo o melhor resultado o obtido para o etanol hidratado sem catalisador (TLh).

3.3.1.2 Análise da composição dos biocrudes por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Os resultados obtidos por cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (CG-EM) para os biocrudes obtidos com etanol anidro e hidratado, com e sem catalisadores, são apresentados na Tabela 7 e são mostrados na Figura 17 a e b. As análises de CG-EM mostram que as composições dos produtos identificados no biocrude são misturas complexas contendo fenóis, aromáticos, ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, açúcares, furanos e menores quantidades de éteres, anidridos e cetonas, sendo estas três últimas classes de compostos classificados como outros. Os compostos identificados nos óleos 1, 2 e 3 via HTL estão no APÊNDICE B, 142).

As análises dos biocrudes obtidos confirmam que estão presentes, predominantemente, compostos fenólicos/aromáticos e ésteres (Figura 17 a e b), dentre outros compostos detectados em menor percentual.

Tabela 7- Resultado da análise por CG-EM da composição dos biocrudes obtidos a partir da liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar na presença de etanol anidro, com e sem o uso de catalisadores a base de crustáceos.

	TL (%)	TL-C (%)	TL-S (%)	TLh (%)	TLh-C (%)	TLh-S (%)	Formula	MM
Álcoois								
2-etoxi-1-propanol	2,4	0,0	1,4	0,0	2,4	0,0	C ₅ H ₁₂ O ₂	104,1
2-furan-metanol	1,3	0,0	0,0	2,4	3,2	3,3	C ₅ H ₆ O ₂	98,1
1-(1-metiletoxi)-2-propanol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,2
2-metil-1-butanol	0,0	0,0	0,0	4,3	0,0	0,0	C ₅ H ₁₂ O	88,1
3-metil-1-butanol	0,0	0,0	0,0	8,1	0,0	0,0	C ₅ H ₁₂ O	88,1
(S)-1,2-propanodiol	0,0	0,0	0,0	3,9	0,0	0,0	C ₃ H ₈ O ₂	76,1
2-metil-2-pentanol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	C ₆ H ₁₄ O	102,2
Subtotal	3,7	0,0	1,4	18,7	5,6	5,6		
Ésteres e ácidos								
2-hidroxi-propanoato de etila	1,8	2,7	3,5	5,0	18,9	17,6	C ₅ H ₁₀ O ₃	118,1
Levulinato de etila	3,3	1,7	2,2	0,0	2,5	2,9	C ₇ H ₁₂ O ₃	144,2
Butanodioato de dietila	5,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₈ H ₁₄ O ₄	174,2
2-metilsuccinato de dietila	1,7	2,0	2,3	0,0	0,0	0,0	C ₉ H ₁₆ O ₄	188,2
2-metil-propanoato de metila	7,4	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,1
Pentanedioato de dietila	3,8	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	C ₉ H ₁₆ O ₄	188,2
3-metil-4-propil-2,4-hexadienedioato de dimetila	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	226,3
4-hidroxi-benzeno propanoato de metila	5,7	4,5	5,5	0,0	0,0	0,0	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180,2
4-hidroxi-3-metoxi-benzeno propanoato de etila	3,4	3,1	3,7	0,0	0,0	0,0	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	224,2
Miristato de etila	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,4
3-(4-hidroxifenil)-propanoato de etila	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192,2
Butanodioato de dietila	0,0	2,6	3,7	0,0	0,0	0,0	C ₈ H ₁₄ O ₄	174,2
Octanoato de etila	0,0	0,0	0,0	3,2	0,0	0,0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172,3
Dodecanoato de etila	0,0	1,33	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,4
3-metil-4-propil-2,4-hexadienedioato de dimetila	0,0	3,8	3,5	0,0	0,0	0,0	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	226,3
2-hidroxi-butanoato de etila	0,0	1,8	1,7	0,0	5,4	3,4	C ₆ H ₁₂ O ₃	132,2
1-metil-2-oxo-ciclopentanocarboxilato de metila	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₇ H ₁₀ O ₃	142,2
Butanoato de 2-propenila	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,6	C ₇ H ₁₂ O ₂	128,2
2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadieno-1-carboxilato de etila	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	1,7	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194,3
Decanoato de etila	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,3
Hexadecanoato de etila	0,0	0,0	0,0	0,0	4,6	2,1	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,5
(Z)-9-octadecenoato de etila	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	1,6	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,5
(Z,Z)-3,4-dietil-2,4-hexadienedioato de dimetila	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	226,3
9-hexadecenoato de etila	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,5
2-furan-carboxilato de etila	0,0	0,0	0,0	6,4	0,0	0,0	C ₇ H ₈ O ₃	140,1
5-metil-3-propilhexanoato de metila	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186,3
Ácido 2-hidroxi-2-metil-propanóico	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	C ₄ H ₈ O ₃	104,1
Ácido 2-metil-propanóico	0,0	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	C ₄ H ₈ O ₂	88,1

	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	C ₂ H ₄ O ₂	60,0
Subtotal	41,6	30,0	31,6	20,4	40,8	55,8		
Fenóis e aromáticos								
Fenol	1,8	1,7	1,8	2,0	2,1	2,5	C ₆ H ₆ O	94,1
2-metoxifenol	3,0	3,6	3,6	0,0	2,6	3,2	C ₇ H ₈ O ₂	124,1
4-metoxifenol	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	C ₇ H ₈ O ₂	124,1
2-etilfenol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,5	C ₈ H ₁₀ O	122,2
3-etilfenol	17,8	15,9	15,5	25,6	0,0	0,0	C ₈ H ₁₀ O	122,2
4-etil-2-metoxifenol	5,8	6,2	5,8	3,6	5,0	5,1	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,2
4-etilfenol	0,0	0,0	0,0	2,9	19,5	0,0	C ₈ H ₁₀ O	122,2
2,6-dimetoxifenol	9,3	8,8	9,5	0,0	4,9	5,5	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,2
2-metoxi-4-propilfenol	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166,2
3,4-dimetilfenol	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0	C ₈ H ₁₀ O	122,2
1,2,4-trimetoxibenzeno	1,6	2,1	1,9	0,0	0,0	0,0	C ₉ H ₁₂ O ₃	168,2
1,2,3-trimetoxi-5-metilbenzeno	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182,2
5-tert-Butylpyrogallol	0,0	4,7	4,2	0,0	0,0	0,0	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182,2
Subtotal	39,4	44,6	42,4	37,4	35,3	37,7		
Furanos e açúcares								
2-etoxi-5-(hidroximetil)oxolano-3,4-diol	4,7	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₇ H ₁₄ O ₅	178,2
D-alose	1,4	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,2
(2S,3R,4S,5S,6R)-2-etoxi-6-(hidroximetil)tetrahidro-2H-pirano-3,4,5-triol	0,0	0,0	4,2	0,0	0,0	0,0	C ₈ H ₁₆ O ₆	208,2
2-(1-hidroxietil)-tetrahydrofuran	0,0	21,0	19,1	0,0	0,0	0,0	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,2
2-etoxitetrahydrofuran	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,2
2-etilfuran	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	0,0	C ₆ H ₈ O	96,1
Subtotal	6,1	24,1	24,6	4,0	0	0		
Cetona, éter e anidridos								
2-hidroxi-3-propil-2-ciclopenten-1-ona	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₈ H ₁₂ O ₂	140,2
3-etoxibutano	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	C ₈ H ₁₂ O ₂	140,2
2-etoxi-2-metilpentano	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	C ₈ H ₁₈ O	130,0
Anidrido de ácido butanóico	9,3	0,0	0,0	16,1	18,4	1,1	C ₈ H ₁₄ O ₃	158,2
Subtotal	9,3	1,5	0,0	19,4	18,4	1,1		

Comparando-se os resultados das liquefações não catalisadas realizadas com etanol anidro e hidratado, constatou-se que para a TL (etanol anidro) há uma predominância de ésteres (42%) e baixo teor de álcoois (4%). Com o uso do etanol hidratado, TLh, o teor dos ésteres reduziu a 17%, similar ao teor dos álcoois. Este resultado sugere que os álcoois gerados foram preferencialmente esterificados no processo com etanol anidro, já que a água causa hidrólise dos ésteres, pois a esterificação é uma reação reversível. Os teores de compostos fenólicos/aromáticos apresentaram valores próximos, equivalentes a 39% e 37%, para TL e TLh, respectivamente.

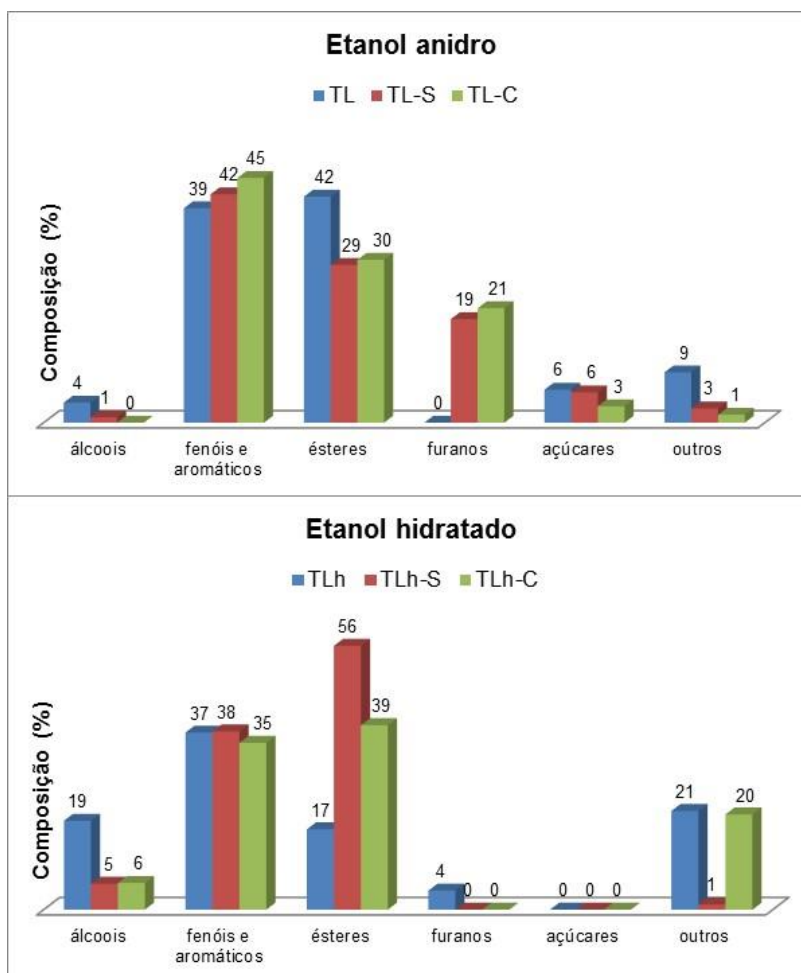


Figura 17- Resultados dos conteúdos relativos (em % da área total dos picos) das diferentes classes de produtos dos biocrudes a partir da liquefação térmica na presença de etanol anidro ou hidratado sem o uso de carbonato de cálcio e com CaCO_3 de sururu e de caranguejo.

Nas liquefações realizadas em etanol anidro e uso dos catalisadores a base de CaCO_3 advindos de resíduos pesqueiros (TL-S e TL-C), houve uma diminuição do teor de ésteres, com uma redução equivalente a 69% para TL-S e uma redução de 71% para TL-C em comparação ao processo sem catalisador que gerou biocrude com 42% de ésteres. Os derivados fenólicos/aromáticos não mostraram diferenças significativas, apresentando valores de 39%, 42% e 45% para TL, TL-S e TL-C, respectivamente. Os açúcares, detectados apenas nas liquefações em etanol anidro, também apresentaram redução quanto aos seus teores com o uso dos catalisadores, apresentando percentuais de 6%, 6% e 3% para TL, TL-S e TL-C, respectivamente.

Para as liquefações térmicas em etanol hidratado na presença dos catalisadores residuais, os teores de ésteres aumentaram para 56% e 39% em TLh-S e TLh-C, respectivamente, em comparação à TLh (17%). Isto sugere uma possível esterificação via catálise homogênea alcalina causada pela dissolução do CaCO_3 na água presente no etanol. Em consequência, os conteúdos de álcoois reduziram-se consideravelmente com rendimentos de 19%, 5% e 6% para TLh, TLh-S e TLh-C, respectivamente. Para os teores de fenólicos/aromáticos, não houve diferenças significativas nos resultados com os catalisadores, encontrando percentuais de 37%, 38% e 35% para TLh, TLh-S e TLh-C, respectivamente. Vale ressaltar que os ésteres detectados consistem majoritariamente por ésteres etílicos que são gerados pela esterificação dos ácidos carboxílicos com o etanol.

O segundo grupo dos principais compostos detectados é o grupo dos fenólicos/aromáticos e derivados incluindo grupos com baixos substituintes alquílicos -metil, -etil e -propil obtidos a partir da clivagem de $\text{C}\alpha/\text{C}\beta$ ou $\text{C}\beta/\text{C}\gamma$ ou clivagem redutora de $\alpha\text{-O-4}$ ou $\beta\text{-O-4}$ (CHENG, SHUNA *et al.*, 2012) e também a partir da aromatização da celulose e hemicelulose (LIN, YAN *et al.*, 2017).

Esta análise semi-quantitativa dada por CG-EM ilustra a influência do teor de água presente no solvente etanol e a interação dos catalisadores a base de carbonato de cálcio. É sabido que a água em temperatura próxima ao ponto crítico apresenta um aumento do produto iônico, gerando mais íons H^+ e OH^- , promovendo reações catalisadas em meio ácido e básico, tais como a hidrólise da celulose, hemicelulose e lignina (TOOR, SAQIB SOHAIL; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011a). O conteúdo de compostos oxigenados no biocrude é muito alto. Compostos oxigenados em alta quantidade apresentam algumas propriedades indesejáveis, como por exemplo, menor miscibilidade em hidrocarbonetos de origem fóssil, instabilidade química e menor calor de combustão (ELLIOTT *et al.*, 2015), o que sugere o seu uso direto como combustível de transporte na forma de blendas, como o etanol na gasolina ou o biodiesel no diesel.

3.3.1.3 Composição química dos extratos dos biocrudes recuperados (HTL)

A composição química dos extratos que compõem os biocrudes foi determinada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e os principais componentes encontrados foram agrupados por classes, como mostrado na Figura 18.

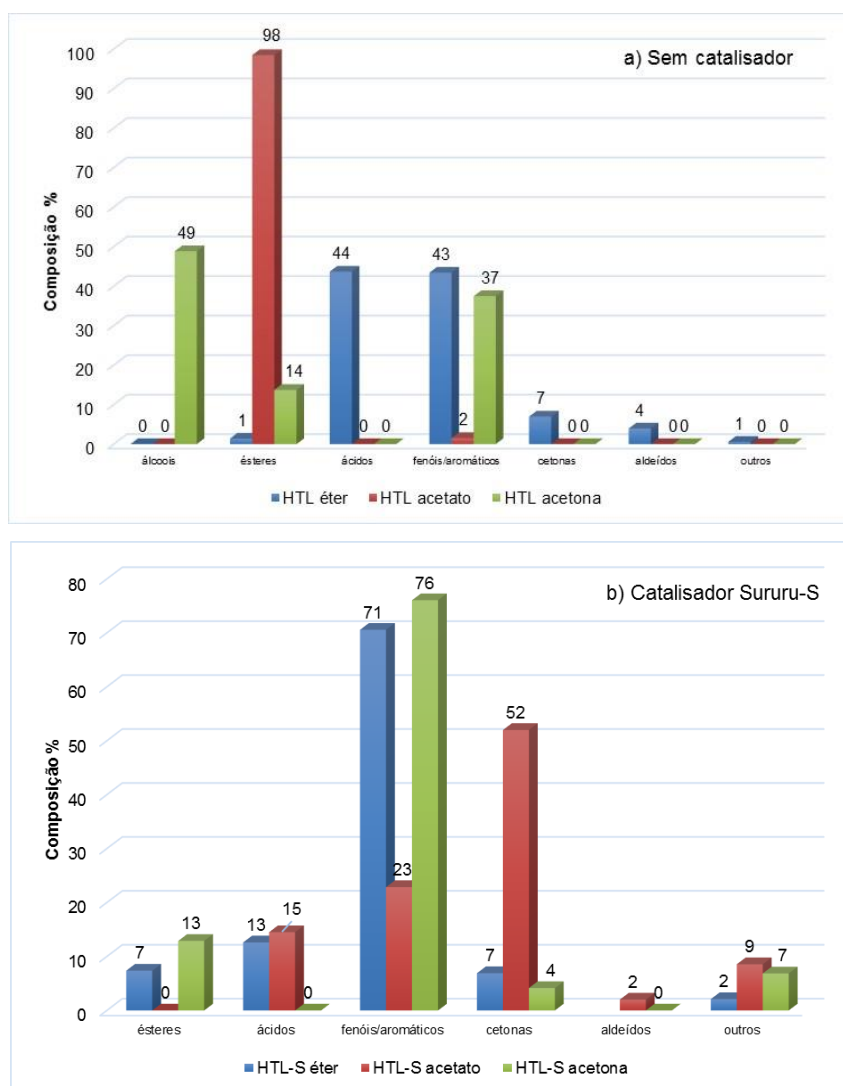
Nota-se que a caracterização dos extratos dos biocrudes por CG-EM tem uma limitação inerente, pois somente compostos voláteis com pontos de ebulição abaixo da temperatura de uso da coluna cromatográfica (300 °C) são volatilizados no injetor e arrastados pelo gás de arraste na coluna e, portanto, detectáveis pelo detector de espectrômetro de massas. Normalmente, somente 20-30% da composição do biocrude é volátil em temperaturas abaixo de 300 °C (KARAGOZ *et al.*, 2006). O injetor chega a uma temperatura máxima de 300 °C, só podendo analisar compostos que se volatilizam até esta faixa de temperatura.

A partir dos resultados de CG-EM, mostrados na Fig. 17, os principais compostos identificados foram: ésteres, fenóis/aromáticos, álcoois, ácidos e, em menor percentual, cetonas e aldeídos. Nos biocrudes obtidos nos processos catalíticos com o uso do catalisador a base de CaCO₃-sururu (HTL-S), os principais compostos identificados foram fenóis/aromáticos, cetonas e, em baixo teor, ésteres e álcoois. Já para os processos de liquefação hidrotermal realizados na presença de CaCO₃-caranguejo (HTL-C), somente os compostos fenólicos/aromáticos e cetonas foram identificados. Estes resultados mostram que o tipo de catalisador influenciou significativamente na composição dos constituintes do biocrude.

Avaliando somente os extratos na ausência de catalisadores (HTL), Fig 17 a, o principal éster encontrado no extrato em acetato foi o 9-octadecenoato de metila (40,6%). Dentre os compostos fenólicos/aromáticos, os principais compostos identificados foram: 2,6-dimetoxifenol e 4-etilfenol para os extratos em éter e acetona. Os compostos nas classes dos álcoois foram apenas identificados no extrato em acetona, sendo o 3-metil-1-butanol encontrado no percentual equivalente a 45,0%.

Comparando-se os resultados obtidos para os extratos na presença de casca de sururu (HTL-S), o maior percentual dos compostos concentra-se na classe de fenólicos/aromáticos, sendo encontrados com seguintes compostos majoritários: 4-etilfenol (26,9%) para o extrato em acetona e 2,6-dimetoxifenol nos percentuais de 20,7% e 10,59%, nos extratos em éter e

acetato, respectivamente, sendo todos derivados da lignina. Os compostos nas classes das cetonas também foram encontrados em alto percentual no extrato em acetato, sendo o 3-metil-2-ciclopenten-1-ona (13,1%) o composto majoritário. Dentre os ácidos, o ácido acético apresentou percentuais de 11,3% (acetato) e 12,6% (éter). Por fim, dentre os ésteres identificados, o composto 9,12-octadecadienoato de metila (4,8%) no extrato em acetona e o acetato de etila (6,5%) no extrato em éter foram encontrados em maiores percentuais.



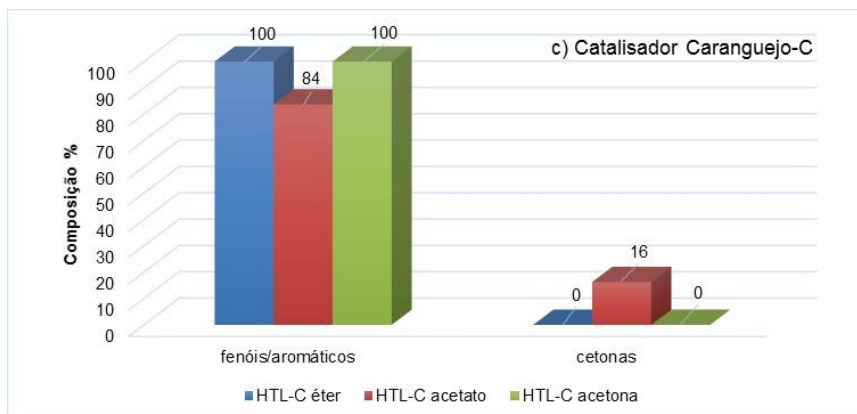


Figura 18- Resultados dos conteúdos relativos (em % da área total dos picos) das diferentes composições dos extratos em éter, acetato de etila e acetona dos biocrudes a partir da liquefação hidrotermal com e sem o uso de carbonato de cálcio.

Os extratos obtidos na presença do catalisador a base de casca de caranguejo (HTL-C), Fig. 17 c, tiveram uma predominância de 4-etilfenol (17,8%) no extrato em éter e 3-etilfenol (75,1%) no extrato em acetona. O correspondente extrato em acetato possui apenas dois compostos, o 2,6-dimetoxifenol (83,7%) e a cetona 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona (16,3%).

Os compostos fenólicos, tais como o 4-etilfenol e 2,6-dimetoxifenol são provenientes da despolimerização da lignina, sendo que esta reação pode ser intensificada com o uso de um catalisador alcalino. Sendo assim, a presença dos catalisadores à base de CaCO_3 -caranguejo e CaCO_3 -sururu são responsáveis pelo maior percentual de derivados fenólicos nos biocrudes obtidos no processo hidrotermal.

3.3.2 Caracterização dos biocarvões

As propriedades físico-químicas dos biocarvões e dos compósitos biocarvão-Ca obtidos nas diferentes liquefações térmicas do bagaço de cana, tanto na presença quanto na ausência de catalisadores usando etanol anidro, hidratado e água, são mostradas na Tabela 8. Os sólidos obtidos nos processos de liquefação apresentaram aspecto de um pó de coloração negra. Para comparação, também são apresentados dados do bagaço, usado como precursor.

A aromaticidade e o padrão de oxigenação de um biocarvão e compósito pode ser indicada a partir das razões H/C e O/C, respectivamente. Baixas razões H/C indicam alta aromaticidade, o que faz o sólido ser mais estável. Maiores razões O/C implicam elevada funcionalização e alta polaridade, além de forte habilidade adsortiva (CHEN *et al.*, 2015a). Os resultados da Tabela 8 mostram que o etanol hidratado produziu um biocarvão e compósitos muito diferentes do etanol anidro, com menores razões O/C e H/C. Isto indica um menor número de grupos funcionais, menor padrão de oxigenação e maior aromaticidade. Este comportamento, provavelmente, ocorreu porque a água presente no etanol hidratado causou maior extração/solubilização de moléculas contendo grupos polares que são oxigenados, deixando o sólido residual (biocarvão e compósitos) menos polar e mais aromático. Constatou-se também que os compósitos biocarvão-Ca produzidos com o catalisador de sururu apresentaram teores de cinzas bem superiores (11,1-12,4%) que os compósitos feitos com caranguejo (6,6- 7,1%). Isto porque o catalisador a base de sururu tem um teor mais elevado de carbonato de cálcio, se comparado com o catalisador a base de caranguejo (conforme discutido no item 2.4.2.2, página 47). Devido a isso, os materiais sólidos apresentaram menores calores de combustão na presença dos catalisadores residuais, já que foi impossível a retirada destes materiais inorgânicos. Os poderes caloríficos dos sólidos, liquefeitos em etanol, variaram-se de 21,1- 26,9 MJ. kg⁻¹, superiores a 18,0 MJ.kg⁻¹ do bagaço de cana.

Nos processos em meio aquoso (HTL), tanto na presença quanto na ausência dos catalisadores, houve um aumento no conteúdo de carbono comparando-se com o bagaço de cana (de 45,2% para 63,1-76,3%) e redução do conteúdo de oxigênio (de 45,8 para 17,2-24,2%). O poder calorífico superior dos compósitos (12,8-13,5 MJ.kg⁻¹) são consideravelmente baixos em relação ao bagaço de cana (18,0 MJ.kg⁻¹), exceto para o biocarvão sem a presença do catalisador HTL (18,6 MJ.kg⁻¹). Isto ocorre, conforme citado anteriormente, devido à presença dos catalisadores de origem inorgânica, impossíveis de serem retirados dos resíduos sólidos. Baixas razões H/C (0,5-0,8 para o biocarvão e os compósitos em comparação à 1,3 do bagaço) indicam maior aromaticidade e maior grau de condensação do material, o que faz estes sólidos serem mais estáveis. Processos tais como desidratação, descarboxilação e demetilação podem ter ocorrido, pois estes estão associados ao aumento do grau de aromaticidade (HUANG *et al.*, 2014). Altas razões O/C também sugerem a presença de grupos funcionais oxigenados que

enquadram-se nos grupos hidroxilíficos, carboxílicos e grupos carbonílicos (CHEN *et al.*, 2015a) (BATISTA *et al.*, 2018).

Tabela 8- Análise elementar, teor de cinzas, poder calorífico superior (PCS), pH_{PCZ} e condutividade elétrica (EC) para os biocarvões e compósitos biocarvão-Ca obtidos a partir da liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar em etanol anidro, hidratado e água, com e sem a presença de carbonatos de sururu (S) e caranguejo (C)

Propriedades	Bagaço	TL	TL-S	TL-C	TLh	TLh-S	TLh-C	HTL	HTL-S	HTL-C
C(%)	45,2	52,4	42,1	48,2	70,7	64,3	56,9	76,3	64,3	63,1
H(%)	4,9	5,8	3,5	5,2	4,6	4,5	4,0	3,1	4,5	4,4
N(%)	0,4	0,2	0,3	0,2	0,9	0,8	0,9	1,7	0,9	1,0
O*(%)	45,8	40,6	43,4	40	21,8	23,4	25,7	17,2	24,2	24,2
H/C	1,3	1,3	1,0	1,3	0,8	0,8	0,8	0,5	0,8	0,8
O/C	0,8	0,6	0,8	0,6	0,2	0,3	0,3	1,2	0,3	0,3
Cinzas (%)	3,7	1,3	11,1	6,6	2,0	12,4	7,1	1,8	6,2	7,4
PCS (MJ.kg ⁻¹)	18,0	26,9	22,8	21,3	26,8	19,8	21,1	18,6	13,5	12,8
pH _{PCZ}	4,2	5,9	7,7	8,1	6,6	7,7	7,6	-	-	-
CE (mS.cm ⁻¹)	24,2	19,6	103,8	97,0	18,2	121,8	99,0	-	-	-

*obtido por diferença. O % = 100 - Σ(C+H+N+cinzas)

O pH_{PCZ} é o parâmetro chave que descreve o comportamento eletrocinético de uma interface líquido-sólido e que se correlaciona com a presença de cargas elétricas superficiais. O acúmulo de grupos básicos acarreta em um aumento do pH dos biocarvões e compósitos biocarvão-Ca. Comparando os biocarvões e compósitos obtidos, os pontos de carga zero (pH_{PCZ}) aumentaram para os sólidos gerados nas liquefações ocorridas na presença de carbonato de cálcio, assumindo valores acima de 7,0, em comparação com os biocarvões de liquefações sem os catalisadores (5,9 e 6,6). Com isso, os compósitos de maiores pH_{PCZ} podem ser aplicados sem o necessário ajuste de pH em uso como corretor de acidez do solo, por exemplo. O pH_{PCZ} de 5,35 foi reportado por Hafshejani *et al* (DIVBAND HAFSHEJANI *et al.*, 2016) para o biocarvão derivado do bagaço de cana-de-açúcar obtido à 300 °C, valor semelhante ao encontrado no presente estudo (5,9) sem o uso dos catalisadores em etanol anidro. Com relação à condutividade elétrica (CE), o valor também aumentou significativamente para os sólidos que foram obtidos com o uso dos catalisadores em comparação com as liquefações sem o uso destes, devido à maior presença de íons solúveis, decorrente, majoritariamente, da presença de

carbonato de cálcio (ALVES *et al.*, 2016; MORADI-CHOGHAMARANI; MOOSAVI; BAGHERNEJAD, 2019).

3.3.2.1 *Análise termogravimétrica dos biocarvões e compósitos*

Os dados de estabilidade térmica via análise termogravimétrica para os biocarvões e compósitos biocarvão-Ca são apresentados na Figura 19. As estabilidades térmicas dos sólidos obtidos a partir das liquefações em etanol anidro e hidratado, na presença e ausência de cascas de caranguejo e sururu, foram analisadas em presença de nitrogênio.

Como esperado, as degradações térmicas dos biocarvões e dos compósitos biocarvão-Ca foram bem diferentes em comparação com o bagaço de cana-de-açúcar. Observou-se que em presença dos catalisadores houve maior estabilidade térmica devido ao caráter inorgânico destes, gerando curvas de perdas de massa muito distintas das curvas do produto da liquefação hidrotermal e do bagaço. O catalisador de caranguejo mostrou-se menos estável quando puro (**Figura 11**), o que refletiu na menor estabilidade dos carvões produzidos com este resíduo em comparação ao obtido com resíduo de sururu.

As temperaturas de degradação para os biocarvões e compósitos biocarvão-Ca foram superiores à do bagaço, como esperado, sendo a diferença devido à solubilização de moléculas constituintes dos biocrudes. Foram observadas perdas próximas de 200 °C e 300 °C, referentes à degradação da hemicelulose e celulose. Perdas de massa na faixa de 350 a 900 °C referem-se à degradação da lignina e dos materiais carbonosos gerados na degradação da celulose e hemicelulose.

Dados de análise elementar (Tabela 8, página 74) mostram que há compostos mais aromáticos e menos oxigenados em biocarvões obtidos na presença de etanol hidratado, devido ao efeito da água, gerando assim carvão com maior estabilidade térmica.

Observa-se que todos os biocarvões e compósitos apresentaram baixos teores de água, variando-se de 0,9% a 4,6%. Considerando os demais eventos de perda de massa encontrados, Órfão *et al.*(2001) (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001) e Kim *et al.* (2006) (KIM *et al.*, 2006) mostraram a presença de três principais eventos, ou seja, em temperaturas entre 150 °C e 350 °C, em que predomina a despolimerização da hemicelulose, o evento entre 275 °C e 350 °C

ocorre devido à clivagem das ligações glicosídicas da celulose e, entre 250 °C e 500 °C predomina a degradação da lignina, além de existir a formação de carbono fixo ou carvão secundário. Yang *et al* (2007) (YANG *et al.*, 2007) estudaram o comportamento de pirólise dos três componentes principais de biomassa lignocelulósica (lignina, celulose e hemicelulose) e descobriram que a perda de massa da lignina ocorre em numa ampla faixa de temperatura, que varia de 160 a 900 °C. Ambos estes eventos estão relacionados à degradação dos biopolímeros remanescentes no biocarvão após o processo de liquefação. De acordo com Gao *et al* (2014) (GAO *et al.*, 2014), perdas de massa na faixa de temperatura entre 550-800 °C são atribuídos às decomposições de matérias inorgânicos, tais como o CaCO_3 , que converte-se a CaO , conforme também observado no presente estudo.

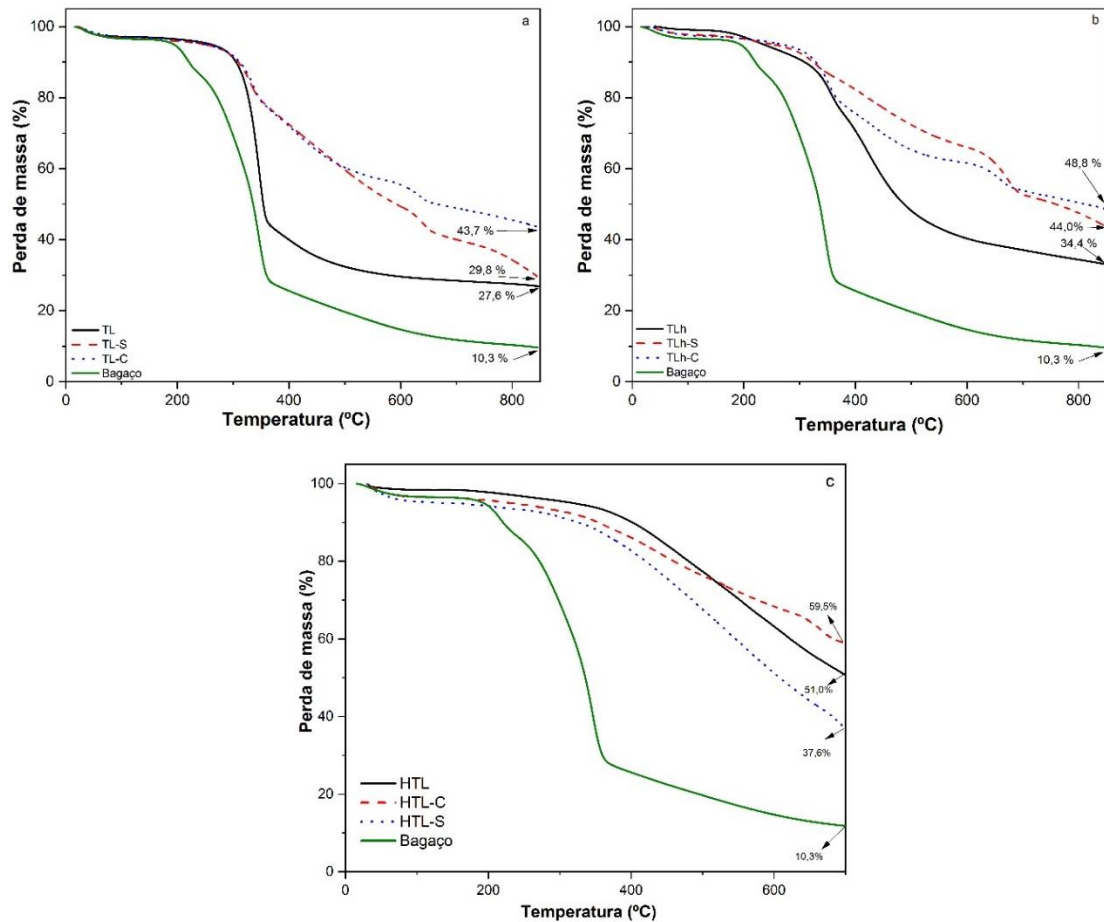


Figura 19- Curvas de análise termogravimétrica dos biocarvões e compósitos biocarvão-Ca obtidas a partir das diferentes liquefações térmicas na presença de etanol anidro, etanol hidratado e água, sem e com o uso de carbonato de cálcio (sururu e caranguejo).

Somente nos processos em etanol, a quantidade de resíduo sólido após 800 °C foi em torno de 10,3% para o bagaço de cana e, para os biocarvões e compósitos, os rendimentos variaram de 27,6-48,8%, mostrando que o material inorgânico dos catalisadores ficou incorporado ao resíduo carbonáceo do bagaço. Portanto, os resíduos sólidos de liquefação mostraram grande estabilidade térmica em relação à biomassa inicial.

No meio hidrotermal, cuja curva termogravimétrica foi obtida até 700 °C, até a temperatura de 300 °C as amostras de biocarvões e compósitos apresentaram-se razoavelmente estáveis, perdendo-se o equivalente a 3,0%, 3,7% e 3,7 %, para HTL, HTL-C e HTL-S, respectivamente, em comparação ao bagaço de cana que degradou 27,5% de sua massa inicial. A partir da temperatura de 300 °C até 700 °C, a perda de massa dos biocarvões e compósitos é contínua, perdendo-se o equivalente a 44,7%, 33,6% e 54,2%, para HTL, HTL-C e HTL-S, respectivamente. Esta faixa de temperatura é responsável pela maior perda de massa dos compósitos obtidos a partir da liquefação devido à degradação da lignina e também, à presença de CaCO_3 no resíduo sólido. Ao final do processo de decomposição, foram observados teores de resíduos carbonáceos equivalentes a 51,0%, 59,5%, 37,6% e 10,4 para HTL, HTL-C, HTL-S e para o bagaço de cana, respectivamente.

3.3.2.2 Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios-X dos biocarvões e compósitos biocarvão-Ca após liquefação em etanol anidro e hidratado na presença e ausência de catalisadores a base de CaCO_3 de resíduos pesqueiros são mostrados na Figura 20.

O difratograma do biocarvão obtido a partir da liquefação em etanol anidro, TL, Fig. 19a, apresenta uma banda de difração amorfa cuja intensidade é de $2\theta = 22.1^\circ$, equivale a estrutura de carbono amorfo com estrutura não cristalina (QIU *et al.*, 2019). Esta banda larga também está presente no difratograma do biocarvão de TLh, Fig. 19b, em $2\theta = 22.2^\circ$ e no biocarvão HTL, em $2\theta = 22,8^\circ$.

Os demais picos de difração encontrados nas amostras dos compósitos biocarbvão-Ca na presença dos catalisadores a base de CaCO_3 , em etanol, provenientes de casca de sururu e caranguejo, cujas estruturas cristalinas são a aragonita e a calcita, respectivamente, foram detectados nos sólidos.

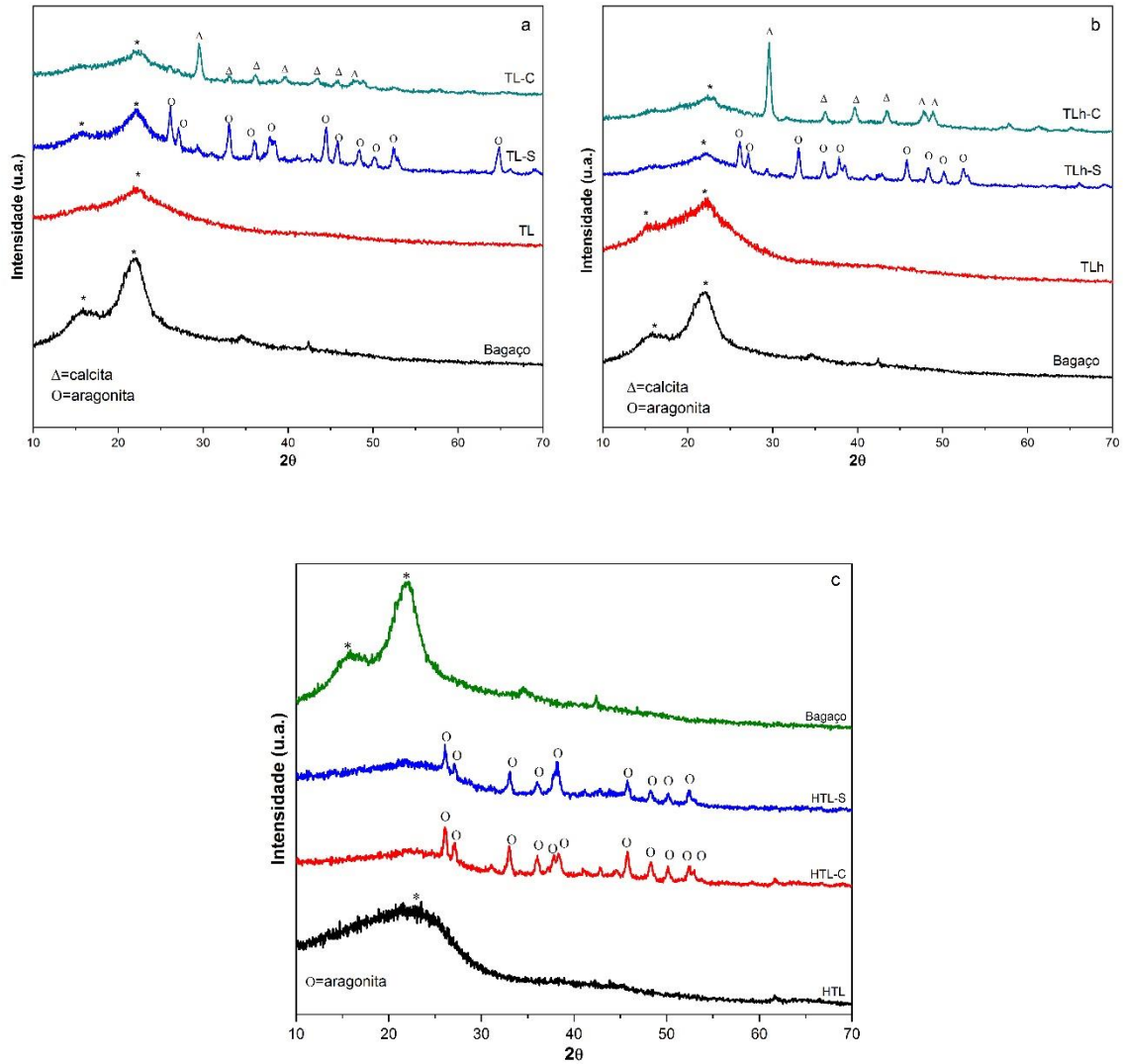


Figura 20- Difração de Raios X dos biocarbões e compósitos biocarbvão-Ca obtidos em diferentes condições de liquefação térmica em etanol anidro (a), hidratado (b) e água (c), utilizando catalisadores a base de carbonato de cálcio.*Material Carbonoso.

O difratograma do compósito obtido a partir da liquefação hidrotermal com o CaCO_3 advindo de caranguejo apresentou perfil de difração de raios X semelhante ao difratograma do compósito na presença de CaCO_3 advindo de sururu. Os picos no HTL-C (caranguejo, com

estrutura típica de calcita) estão relacionados ao padrão de estrutura cristalina da aragonita, comum para o compósito HTL-S (o sururu apresenta estrutura cristalina de aragonita). Ou seja, pode-se inferir que a liquefação hidrotermal na presença de casca de caranguejo mudou a polimorfa cristalina calcita para aragonita. De acordo com resultados apresentados na literatura, em altas pressões, a aragonita é termodinamicamente estável mesmo em baixas temperaturas. Além disso, quando há a inclusão de impurezas contendo cátions, como o Sr^{2+} (presente nos catalisadores residuais conforme mostrado no item 2.3.2), em um meio com alto pH, mesmo em baixas concentrações, induzem à formação de estrutura da aragonita (WRAY; DANIELS, 1957). Ou seja, a presença do íon estrôncio no catalisador de CaCO_3 caranguejo, em meio aquoso, nas condições do processo de liquefação, favoreceram a conversão da calcita em aragonita.

3.3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por ATR (Refletância Total Atenuada)

Como mostrado nos dados de FTIR-ATR, na Figura 21, sinais abundantes foram encontrados para o bagaço, sendo que muitos ainda permaneceram após a liquefação, o que confirma a elevada funcionalidade destes biocarvões/compósitos. Observaram-se que algumas bandas desapareceram e/ou se deslocaram, ou se tornaram fracas após a liquefação térmica.

Para o bagaço de cana-de-açúcar, a banda em 3342 cm^{-1} é devida à deformação axial do grupo O-H, resultante da associação polimérica de polissacarídeos. Em 2910 cm^{-1} observam-se as vibrações de deformação axial alifáticas do C-H de polissacarídeos, em 1730 cm^{-1} tem-se a banda característica de carbonila (C=O) não conjugada, atribuída à grupos da lignina e hemicelulose. Em 1631 cm^{-1} , tem-se sinais referentes à C=O de cetonas, em 1509 cm^{-1} a banda é atribuída à vibração C-H de anéis aromático e em 1428 cm^{-1} , a deformação simétrica de C-H é do grupo metoxila da celulose. A banda de estiramento das ligações C-O de grupamentos fenólicos da lignina aparece em 1242 cm^{-1} . A banda 1157 cm^{-1} é relativa ao estiramento das ligações O-C=O, e em 1032 cm^{-1} é relativo ao estiramento C-O-C. A banda em 820 cm^{-1} é relativa às ligações β -glicosídicas entre açúcares (GUO *et al.*, 2009; PEREIRA, PAULO H.FERNANDES *et al.*, 2011; XU, F. *et al.*, 2006).

Os resultados mostram que quando há a presença de catalisadores básicos no sistema reacional houve redução na intensidade das bandas OH, localizadas entre 3200-3500 cm^{-1} , na superfície do sólido, sugerindo que grupos funcionais contendo OH, tais como: grupos carboxílicos e fenólicos sofreram alterações durante o processo térmico, levando à liquefação destes. A decomposição destes grupos funcionais, assim como a presença de carbonatos, contribuíram para um aumento da basicidade deste resíduo carbonáceo, conforme mostrado pelos resultados de pH_{PCZ} na Tabela 8 (LIU, ZHENGANG; ZHANG; WU, 2010; WIBOWO *et al.*, 2007).

Não houve redução significativa nas bandas que aparecem entre 2700-3000 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H de grupos alifáticos. Nestas regiões aparecem vibrações em torno de 2930 cm^{-1} referentes à vibração assimétrica de $-\text{CH}_3$ e em 2875 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico de $-\text{CH}_2$. Significativas mudanças para os biocarvões/compósitos podem ser vistas nas regiões entre 1700-820 cm^{-1} . A intensidade de C=C de aromáticos (1698-1595 cm^{-1} e 1510-1505 cm^{-1}) aumentou em relação ao espectro da amostra do bagaço sem tratamento, indicando a presença da estrutura aromática do biocarvão/compósito.

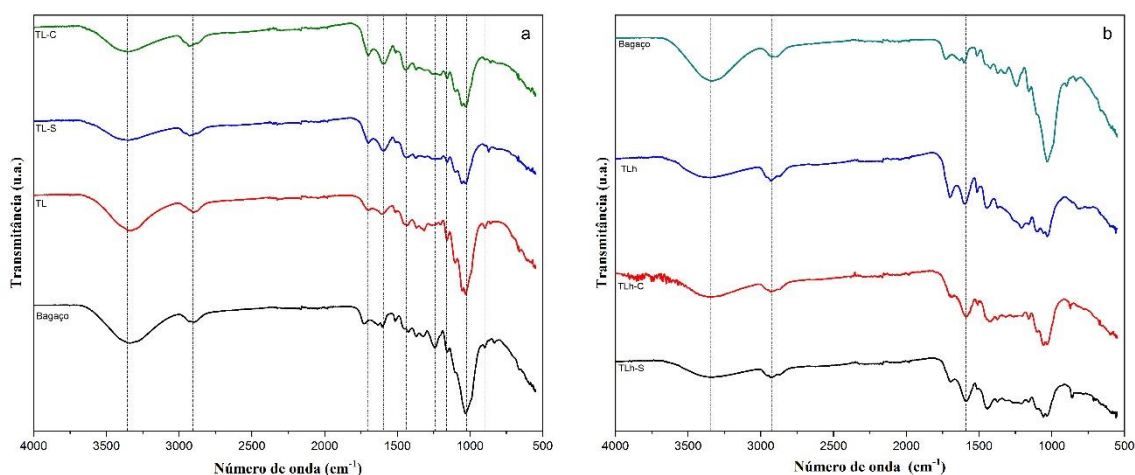


Figura 21- Espectros de infravermelho (ATR) dos biocarvões e compósitos biocarvão-Ca obtidos a partir da liquefação térmica em etanol anidro a) e hidratado b) com carbonato de cálcio advindo de sururu e caranguejo. Condições: proporção biomassa solvente 1:10, 300 °C, 30 min e pressão inicial de 10 bar de N_2 .

Vibrações de C-H são também visualizadas em 1470-1490 cm^{-1} (DIVBAND HAFSHEJANI *et al.*, 2016; GOMEZ-SERRANO *et al.*, 1996; STREZOV *et al.*, 2012). É possível observar que as bandas de estiramento referentes à ligação C-O localizadas entre 1000-1300 cm^{-1} (celulose, hemicelulose e lignina) e a de éteres alquílicos (1032 cm^{-1}) do espectro do bagaço diminuíram consideravelmente em comparação com os demais espectros dos biocarvões. Entre 1125-1000 cm^{-1} aparece uma pequena banda de dobramento C-O/C-C para éteres ou álcoois. Sinais em 1419 cm^{-1} e 878 cm^{-1} referem-se também à presença do grupo CO_3^{2-} devido à presença dos catalisadores residuais (RAMDANI *et al.*, 2014).

A banda referente à deformação fora do plano de C-H ocorreu na região entre 900-600 cm^{-1} (HU, YAMIN *et al.*, 2018; MORADI-CHOGHAMARANI; MOOSAVI; BAGHERNEJAD, 2019). Estas bandas indicam o padrão de substituição dos anéis aromáticos. A diminuição de grupos funcionais oxigenados e aumento de C=C estão em acordo com a perda de oxigênio e com redução das razões H/C e O/C para os compósitos tratados com carbonato de cálcio, tanto com etanol anidro quanto hidratado.

3.3.3 Testes catalíticos

Os compósitos obtidos após liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar obtidos na presença de catalisadores a base de carbonato de cálcio advindo de resíduos pesqueiros foram calcinados a fim de converter o carbonato de cálcio em óxido de cálcio e, posteriormente, foram aplicados como catalisadores no processo de desoxigenação de ácido oleico, visando avaliar uma potencial aplicação de interesse industrial.

3.3.3.1 Difração de Raios X dos compósitos após calcinação

Os difratogramas dos compósitos biocarvão-TL-S-Ca e biocarvão-TLh-S-Ca, após calcinação, são mostrados na Figura 22. Observa-se a presença de picos relativos às fases de CaO e de Ca(OH)_2 em ambos os materiais. Entretanto, é considerável a diferença entre a intensidade e número dos picos entre os dois. Há uma predominância de óxido de cálcio no compósito biochar-TL-M-Ca, enquanto o hidróxido de cálcio é predominante na superfície do TLh-M-Ca. A presença da forma Ca(OH)_2 nos compósitos pode ter ocorrido devido à presença

de umidade no ambiente, como produto da reação entre CaO com as moléculas de água (KALINKIN *et al.*, 2005; LIU, XIAONING; SHEN; QI, 2019; PRAIKAEW *et al.*, 2018), conforme mostrado pelas equações 1 e 2:

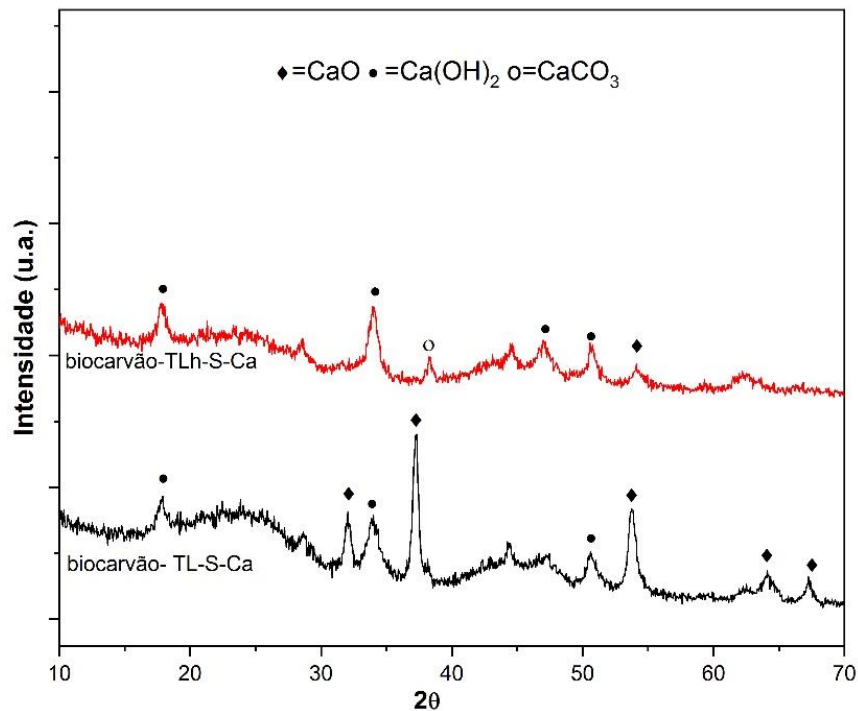
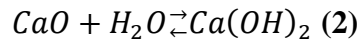
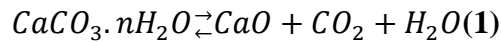


Figura 22- Difratomogramas de raios X dos compósitos obtidos em liquefações do bagaço de cana com etanol anidro e etanol hidratado catalisadas com resíduo de sururu após e calcinação.

3.3.3.2 MEV-EDS

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com detector de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS) para os compósitos biocarvão-TL-S-Ca e biocarvão-TLh-S-Ca revelam que a morfologia destes apresentam formas descontínuas e fibrosas típicas de superfícies carbonáceas, conforme mostradas nas Figuras 23-26.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) para os catalisadores compósitos biocarvão-TL-S-Ca e biocarvão-TLh-S-Ca, revelam que a morfologia destes apresentam heterogeneidade em tamanho e aspecto fibroso, típicos de carvão vegetal.

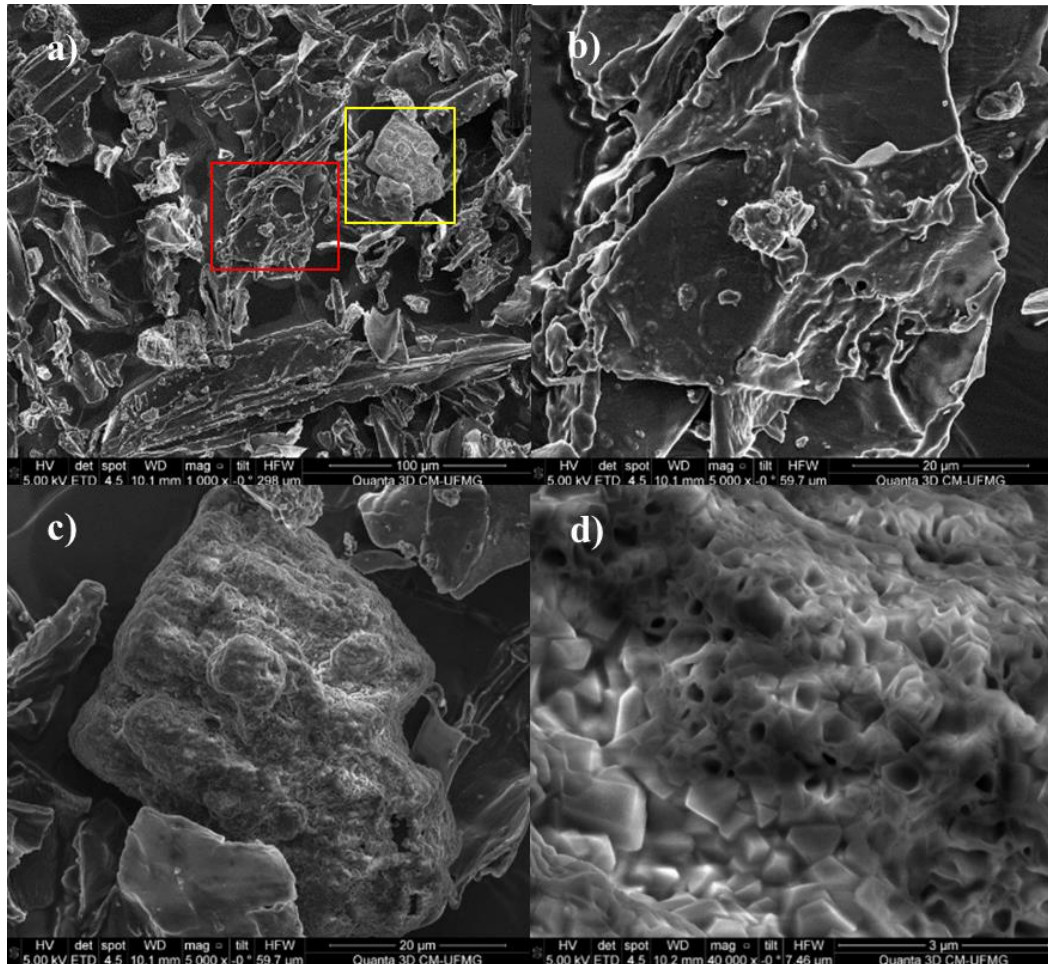
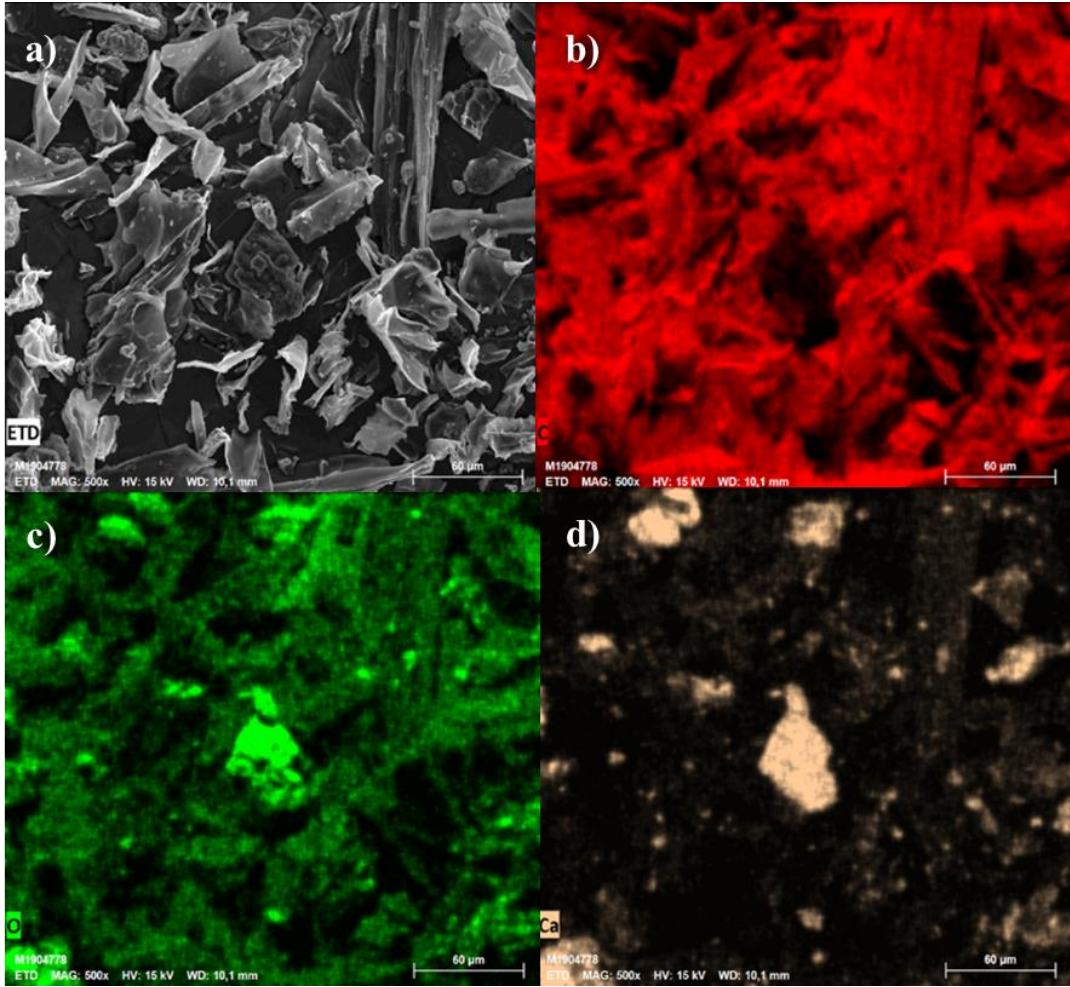


Figura 23- Microscopias do compósito obtido após calcinação do resíduo sólido biocarvão-TL-S-Ca em atmosfera de N_2 com predominância de CaO. a) 100 μm ; b) 20 μm ; c) 20 μm ; d) 3 μm .



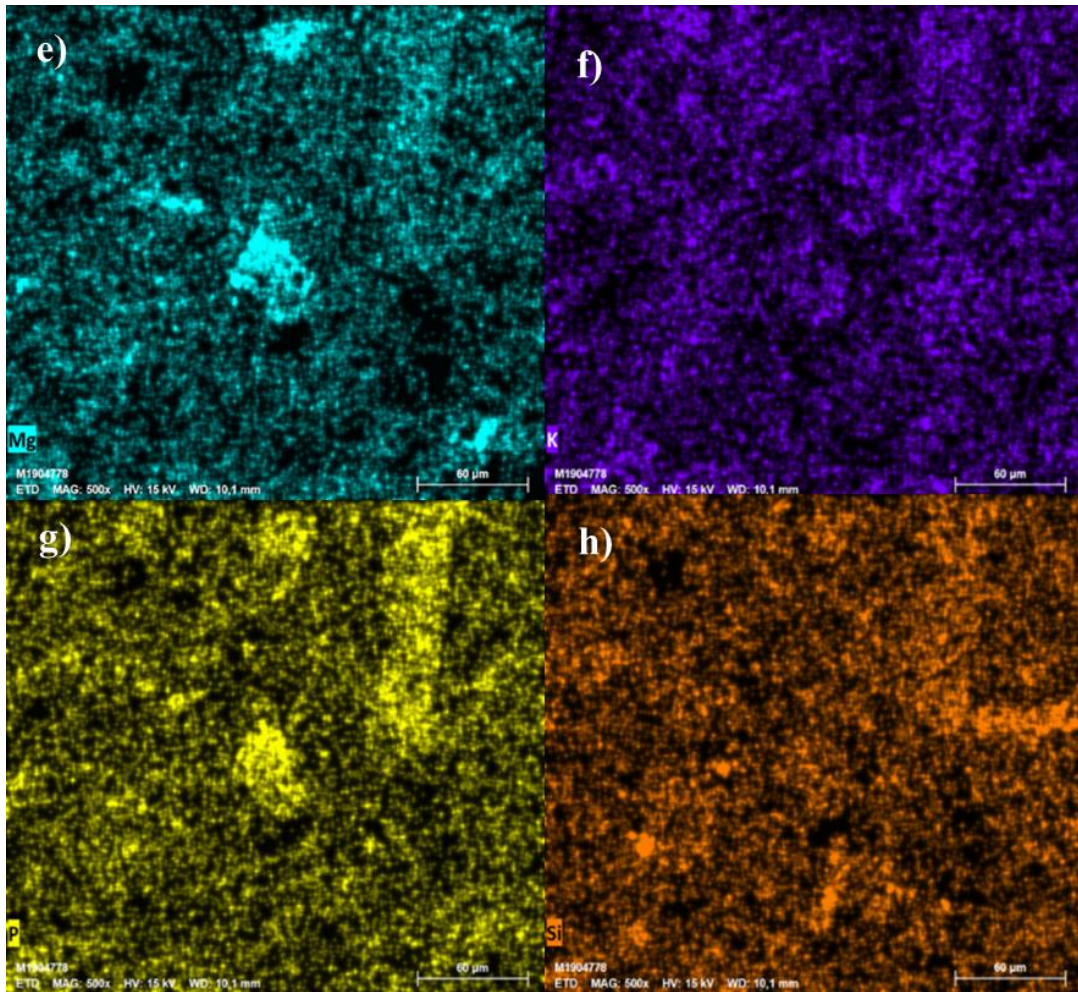


Figura 24- Mapa de distribuição química dos elementos encontrados no compósito biocarvão-TL-S-Ca. a) EDS; b) C; c) O; d) Ca; e) Mg ; f) K; g) P e h) Si.

O mapa químico mostrou distribuição de Ca mostra que este elemento não está homogeneamente distribuído, assim como o átomo de C. As imagens de EDS mostram também que o compósito biocarvão-TLh-S-Ca apresenta maior uniformidade de sua estrutura, já no compósito biocarvão-TL-S-Ca apresenta uma heterogeneidade de sua estrutura carbonácea.

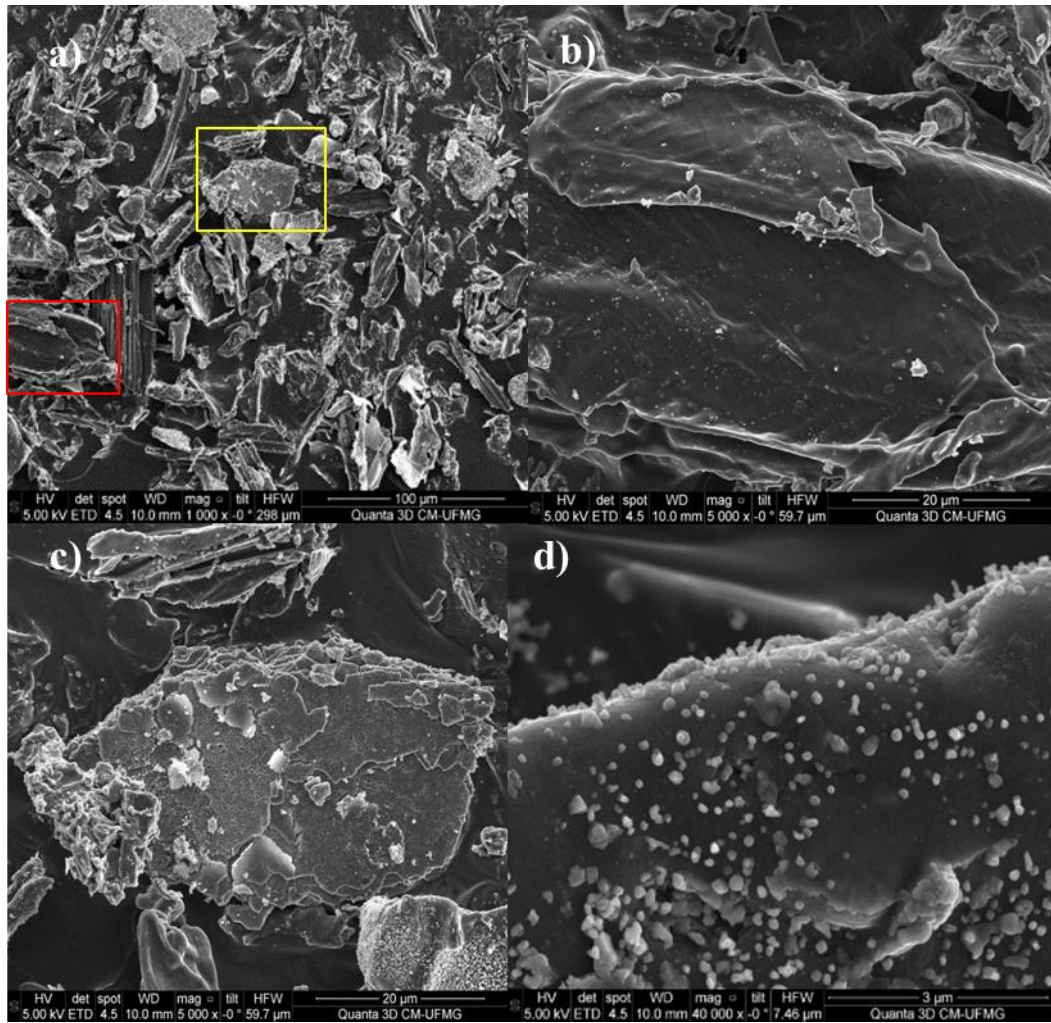
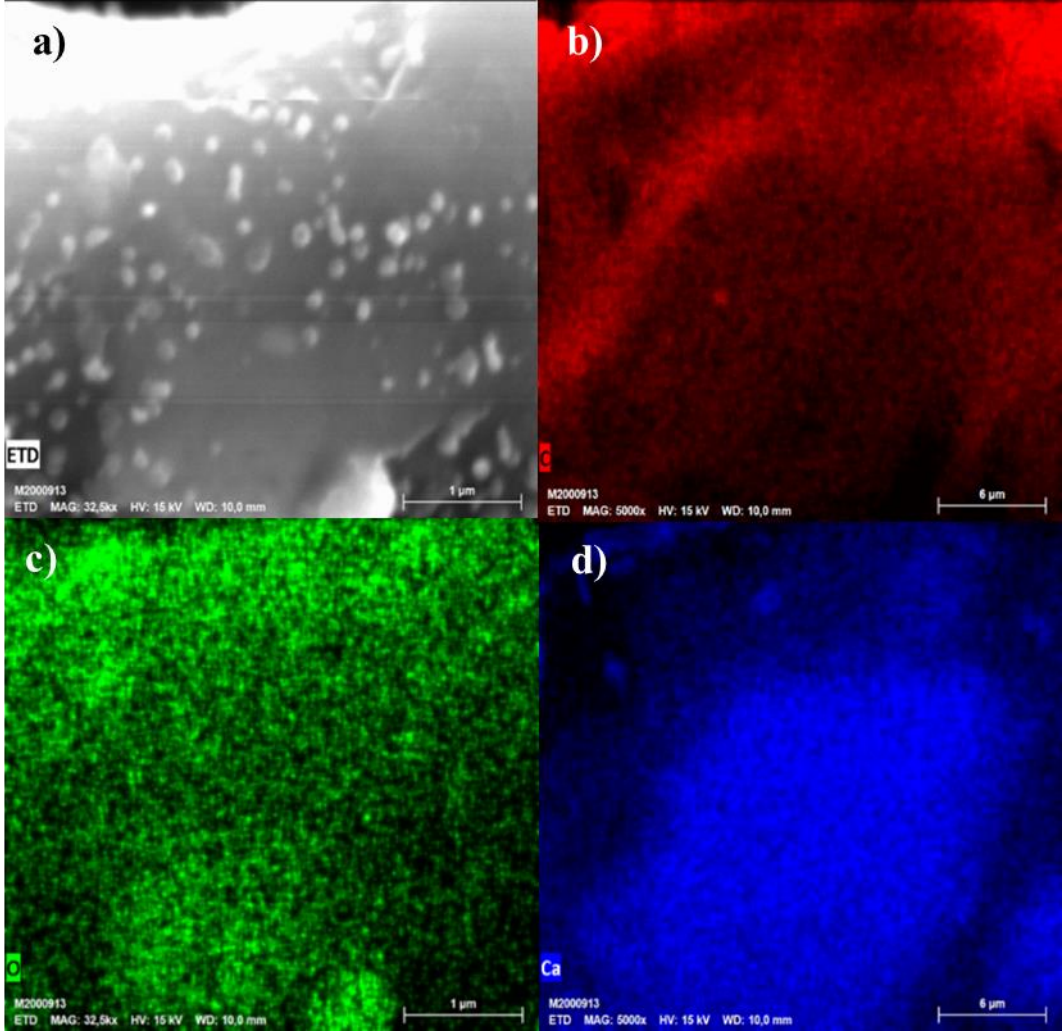


Figura 25- Microscopias do compósito obtido após calcinação do resíduo sólido biocarvão-TLh-S-Ca em atmosfera de N_2 com predominância de $Ca(OH)_2$. a) 100 μm ; b) 20 μm ; c) 20 μm e d) 3 μm .



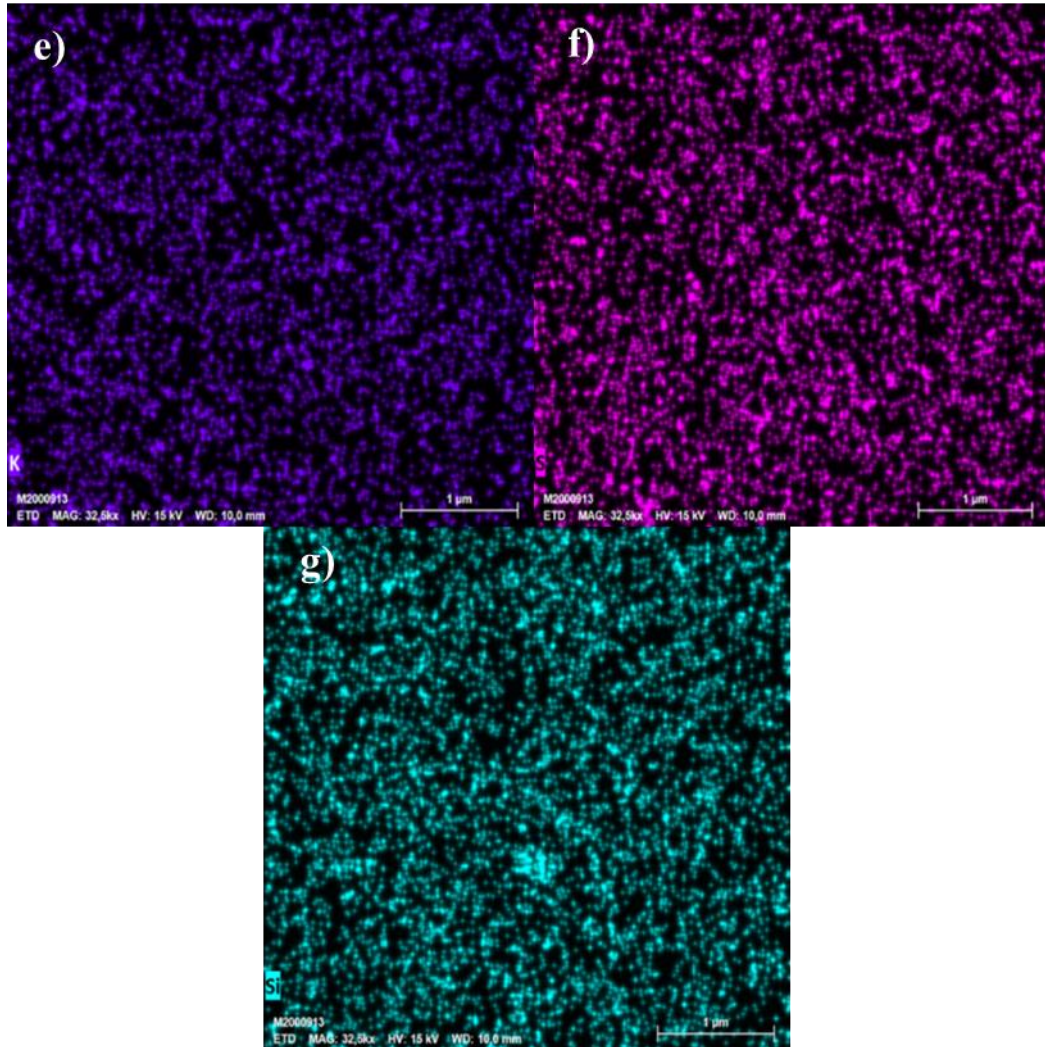


Figura 26- Mapa de distribuição química dos elementos C, Ca, O, K, S e Si encontrados no compósito biocarvão-TLh-S-Ca. a) EDT; b) C; c) O; d) Ca; e) K; f) S e g) Si.

3.3.3.3 Testes dos Compósitos como Catalisador de reação de desoxigenação de óleos vegetais

Realizou-se uma análise semi-qualitativa comparativa para avaliar se ocorreram as reações de desoxigenação a partir da comparação dos espectros de infravermelho médio do reagente e dos produtos, apresentados na **Figura 27**. Para os produtos das reações catalisadas, observou-se uma redução considerável da banda em 1710 cm^{-1} , relacionada à ligação C=O de ácidos carboxílicos, o que indica que houve a desoxigenação catalítica na presença dos catalisadores biocarvão-TL-S-Ca e biocarvão-TLh-S-Ca.

Pela análise do espectro de infravermelho do produto obtido na reação branco (sem catalisador) é possível também afirmar que a desoxigenação ocorre na ausência de catalisador nas condições reacionais utilizadas, entretanto a extensão da remoção dos oxigênios do ácido carboxílico é consideravelmente maior para as reações catalisadas, o que comprova a importância da utilização de catalisadores nesse tipo de processo. Além disso, a redução de outras bandas relacionadas a ligações envolvendo átomos de oxigênio foi observada para os produtos quando comparados aos reagentes. Dentre essas bandas estão bandas na região de 1300 a 1200 cm^{-1} , associadas à ligação C-O de ácidos carboxílicos, em 1413 cm^{-1} , relacionada à presença de grupos $-\text{CH}_2-$ adjacentes à carbonila, e em 934 cm^{-1} , relacionada ao grupo hidroxila.

Apesar da redução considerável das bandas associadas ao grupo carboxílico, foi possível observar, para o produto da reação com o catalisador biocarvão-TLh-S-Ca, o aparecimento de bandas em 1570 e 1527 cm^{-1} que são relacionadas à presença do grupo carboxilato (COO^-) (POULENAT; SENTENAC; MOULOINGUI, 2003). Nesse sentido, para essa reação com maior teor de água no meio, a desoxigenação foi menos efetiva quando comparada à reação utilizando o catalisador biocarvão-TL-S-Ca, já que os ácidos graxos livres (AGLs) foram em parte convertidos à carboxilatos, mantendo o oxigênio na mistura reacional, o que é um indício de que o mecanismo de desoxigenação quando se utilizam catalisadores com CaO tem como intermediários os sais graxos de cálcio, como já reportado anteriormente (FENG LONG *et al.*, 2019; XU, JUNMING *et al.*, 2019).

Pela análise do espectro de infravermelho do produto obtido na reação branco (RB) é possível também afirmar que a desoxigenação também ocorre na ausência de catalisador nas condições reacionais utilizadas. Entretanto, a extensão da remoção dos oxigênios do ácido carboxílico é consideravelmente maior para as reações catalisadas, o que comprova a importância da utilização de catalisadores nesse tipo de processo.

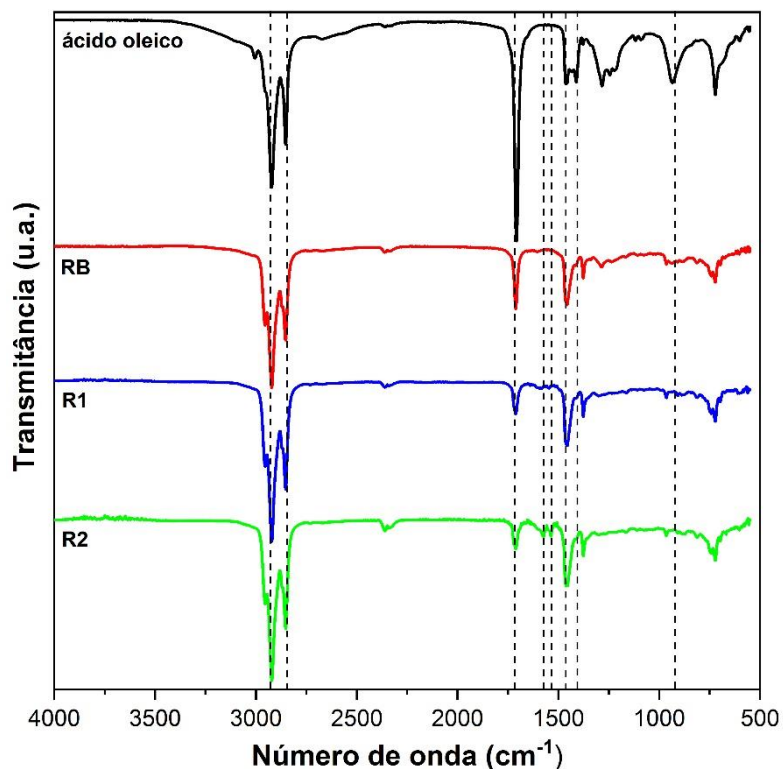


Figura 27- Espectros de Infravermelho do ácido oleico e dos produtos das reações de desoxigenação com e sem o uso dos catalisadores (10 bar de N₂, 400 °C, 300 rpm, 6 h de reação). RB= reação sem catalisador; R1= catalisada com biocarvão-TL-S-Ca e R2= catalisada com biocarvão-TLh-S-Ca.

A partir das curvas analíticas construídas foi possível determinar a composição dos produtos em relação ao teor de AGLs e, conseqüentemente, determinar a conversão obtida em cada reação. Esses resultados são apresentados na Tabela 9.

Nesse sentido, para a reação R2, a desoxigenação parece ter sido um pouco menos efetiva quando comparada à reação utilizando o catalisador biocarvão-TL-S-Ca, reação R1, já que os ácidos graxos livres (AGLs) foram em parte convertidos à carboxilatos, mantendo o oxigênio na mistura reacional. A presença desses carboxilatos indica que o mecanismo de desoxigenação, para o catalisador biocarvão-TLh-S-Ca, tem como intermediários os sais graxos de cálcio (FENG LONG *et al.*, 2019; XU, JUNMING *et al.*, 2019).

A partir da curva analítica construída (ver APÊNDICE C, pág. 146), determinou-se a composição dos produtos em relação ao teor de AGLs e, conseqüentemente, determinou-se a

conversão obtida em cada reação. A composição dos produtos e o rendimento de hidrocarbonetos foram obtidos semi-quantitativamente a partir das áreas relativas dos picos dos compostos identificados pela análise de CG-EM. Esses resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Percentual de AGLs e conversão dos AGLs nas reações de desoxigenação catalisados por compósitos biocarvão-TL-S-Ca (R1), biocarvão-TLh-S-Ca (R2) e reação branco (RB) (10 bar de N₂, 400 °C, 300 rpm, 6 h de reação)

Reações	AGLs (% m/m)	Conversão de AGLs (% m/m) ^a	Composição dos produtos ^b		Hidrocarbonetos (%)
			Hidrocarbonetos (%)	Oxigenados (%)	
RB	19,95	80,05	69,81	30,19	55,8
R1	6,18	93,82	90,31	9,69	84,7
R2	4,78	95,22	86,32	13,68	82,2

^a Determinado a partir dos resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho médio.

^b Determinado pelos resultados de CG-EM.

Foi possível confirmar as observações feitas a partir dos espectros de infravermelho, demonstrando que a presença dos catalisadores compósitos básicos resultou em um considerável aumento da conversão de AGLs, levando a um maior rendimento em biohidrocarbonetos. Além disso, é possível confirmar que a conversão foi um pouco maior para o catalisador obtido em processo com etanol hidratado (R2). Entretanto, como discutido anteriormente, a utilização deste catalisador resultou no aparecimento de bandas relacionadas a grupos oxigenados -COO⁻, referentes à presença de sais graxos de cálcio. Já a reação catalisada com compósito biocarvão-TL-S-Ca permitiu maior conversão do ácido oleico em hidrocarbonetos líquidos (90,31%) com um rendimento total estimado em biohidrocarbonetos de 84,7%, sendo esse catalisador mais eficaz considerando a produção de compostos desoxigenados.

A maior desoxigenação obtida para a reação com o catalisador biocarvão-TL-S-Ca pode ser justificada considerando a predominância do cálcio na forma de óxido nesse compósito. De acordo com (LIN, YUYU *et al.*, 2010), a desoxigenação de compostos ácidos sobre CaO ocorre com a fixação desses ácidos na superfície do óxido, com mecanismo semelhante à adsorção de

CO₂ em CaO e posterior decomposição térmica desse intermediário liberando CO₂ e hidrocarboneto. Entretanto, na presença de Ca(OH)₂, essa fixação ocorre com a saponificação do ácido oleico, que reage com o hidróxido formando um oleato de cálcio (PEREIRA, MARCOS ROBERTO DO NASCIMENTO *et al.*, 2018). Considerando a presença de banda característica de carboxilato no espectro de IV do produto R2, é possível inferir que a decomposição desse oleato não ocorreu totalmente nas condições reacionais, enquanto os intermediários formados sobre o CaO do compósito biocarvão-TL-S-Ca foram decompostos em maior extensão, gerando um produto com maior teor de hidrocarbonetos. Nesse sentido, além da forma presente do cálcio, a temperatura nesse processo é parâmetro crucial para obtenção de alto grau de desoxigenação, uma vez que tem papel importante na decomposição dos intermediários formados entre o substrato e catalisador. Liu *et al* (2010) reportaram que a formação dos intermediários acontece em temperaturas próximas a 350 °C, enquanto a decomposição térmica com formação de hidrocarbonetos ocorre por volta de 400 °C. Baixos rendimentos em hidrocarbonetos utilizando CaO como catalisador reportados por outros autores para reações em temperaturas abaixo de 400 °C corroboram com a relevância da temperatura no processo (ALSULTAN *et al.*, 2017; ASIKIN-MIJAN *et al.*, 2016, 2017).

Mesmo que a reação sem catalisador (branco) tenha apresentado uma alta conversão (80,05%), a reação apresentou uma menor eficiência de desoxigenação do ácido oleico, contendo 30,19% em produtos líquidos oxigenados, em relação às reações catalisadas. A alta conversão para a reação RB pode ser justificada pela ocorrência de reações de caráter térmico, considerando a alta temperatura empregada nas reações (ASIKIN-MIJAN *et al.*, 2017, 2018).

A partir dos resultados obtidos pela análise de CG-EM dos produtos das reações de desoxigenação, avaliou-se a composição dos hidrocarbonetos obtidos das reações de desoxigenação do ácido oleico com biocarvão-TL-S-Ca e biocarvão-TLh-S-Ca, conforme mostrado na Figura 28. Os componentes dos produtos líquidos foram classificados como compostos cíclicos, ramificados, olefinas, lineares e aromáticos, como apresentado na Figura 27-a. A Figura 28-b apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos sintetizados considerando o número de carbonos de cada composto identificado.

Foi possível observar, a partir do gráfico da Figura 28-a, que a composição dos produtos obtidos nas reações catalisadas é muito semelhante, sem diferenças relevantes, sendo

constituídos majoritariamente por compostos lineares, com 79% e 78% de área relativa, para as reações R1 e R2, respectivamente. Além disso, a considerável quantidade de compostos cíclicos nos produtos das reações R1 e R2 indica a ocorrência de reações de ciclização. Em menor quantidade, aparecem os hidrocarbonetos (HCs) insaturados (ou olefinas). A predominância de HCs lineares saturados e baixo teor de olefinas é desejável para aplicação desses compostos como biocombustíveis, uma vez que duplas ligações são responsáveis pela diminuição da estabilidade térmica desses HCs (MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020). Já a presença de compostos cíclicos pode resultar em diminuição do ponto de congelamento da mistura, o que é desejável para esses hidrocarbonetos serem utilizados como combustíveis de aviação (SCALDAFERRI; PASA, 2019a).

A composição dos HCs sintetizados pela reação na ausência de catalisador, RB, apresentou algumas diferenças em relação às reações catalisadas. Dentre essas diferenças, ressalta-se a presença, mesmo que em menor teor, de HCs aromáticos e ramificados. A presença de aromáticos pode ser justificada pela ocorrência de reações de craqueamento térmico e posterior aromatização. Em relação às reações R1 e R2, RB apresentou menor teor de HCs lineares e olefínicos e maior teor de HCs cíclicos. Entretanto, a reação RB foi a de menor conversão (80%), gerando apenas 56% de hidrocarbonetos a partir da matéria-prima, enquanto que para R1 o rendimento em hidrocarbonetos foi de 85% e para R2 foi de 82%, conforme mostrado na Tabela 9.

A partir da Figura 28-b pode-se observar uma tendência em relação ao tamanho das cadeias carbônicas produzidas na presença e ausência de catalisador. Observa-se que, para a reação RB há uma concentração maior de HCs de cadeia curta (7 a 9 carbonos) em comparação às reações R1 e R2. Também é possível observar que a concentração de HCs de cadeia maior (15 e 17 carbonos) é maior para as reações catalisadas, R1 e R2. Essas observações bem como as composições totais de cada produto, são importantes para avaliar os mecanismos ocorridos em cada reação.

A predominância de HCs e de AGLs de cadeia curta no produto de RB indica que o mecanismo de desoxigenação na ausência de catalisador é o craqueamento térmico, no qual uma molécula de AGL se quebra em duas, sendo uma um HC e outra um AGL de cadeia menor. Além disso, a grande concentração de heptadecano nos produtos das reações R1 e R2 é um

indício de que a desoxigenação na presença desses catalisadores ocorre via descarboxilação, com eliminação do oxigênio na forma de CO₂. A presença de quantidade considerável de pentadecano em ambas reações catalisadas indica que, na presença de catalisador, reações de craqueamento térmico ocorrem, mas em menor extensão (ALSULTAN *et al.*, 2017; MOREIRA; REZENDE; PASA, 2020).

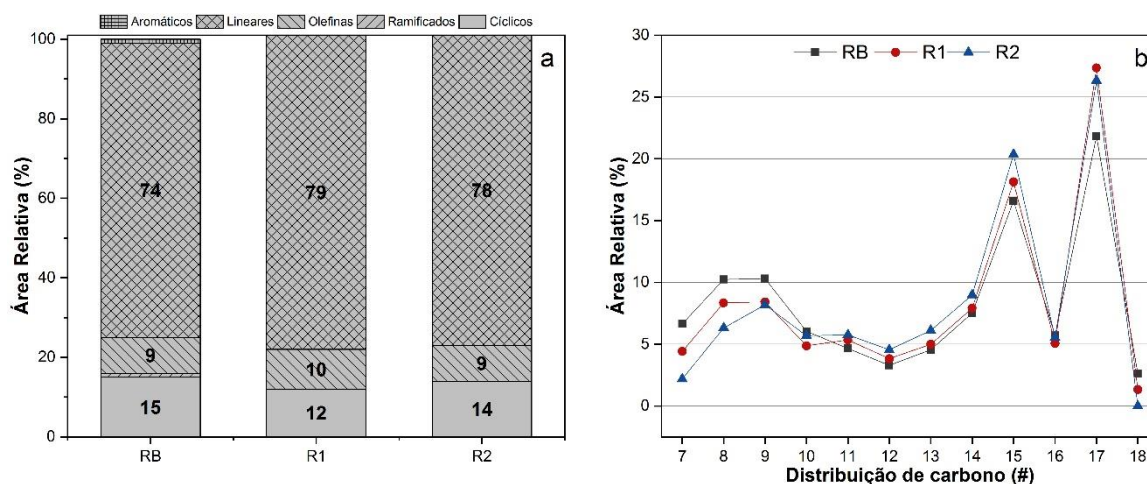


Figura 28- Percentual de hidrocarbonetos encontrados nos produtos obtidos a partir da reação de desoxigenação de ácido oleico com catalisadores residuais (RB= reação sem catalisador; R1 catalisada com biocarvão-TL-S-Ca e R2 catalisada com biocarvão-TLh-S-Ca, a) tipos de HCs e b) número de átomos de carbono dos HCs.

Estimou-se o percentual de hidrocarbonetos passíveis de serem aplicados na formulação de combustíveis, tais como: gasolina (C4-C12), bioquerosene (C8-C16) e diesel verde (C10-C22), conforme mostrando na Figura 29 (KARATZOS *et al.*, 2017). Os valores não somam 100% ao total porque há sobreposição de tamanhos de cadeias nas diferentes faixas de combustíveis.

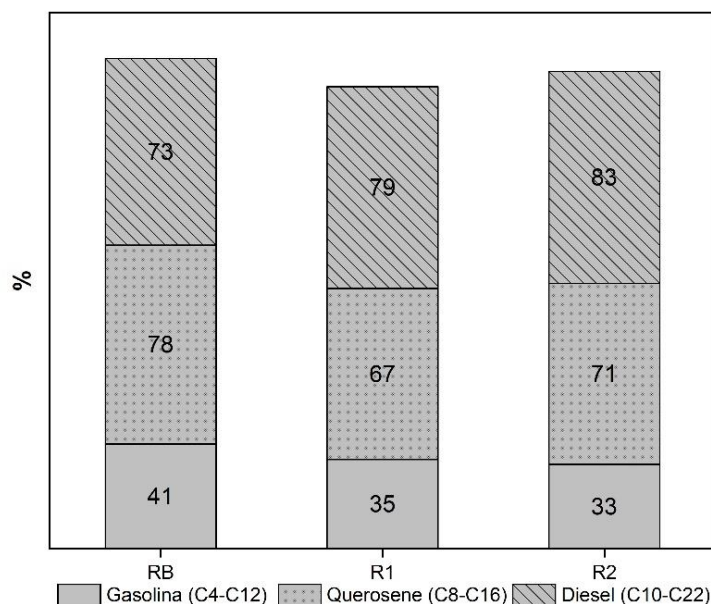


Figura 29- Percentual normalizado de hidrocarbonetos passíveis de serem usados na formulação da gasolina, querosene de aviação e diesel automotivo, considerando apenas o tamanho das cadeias carbônicas. RB= reação sem catalisador; R1= catalisada com biocarvão-TL-S-Ca e R2= catalisada com biocarvão-TLh-S-Ca.

Os dados apresentados na Figura 29 indicam a predominância de produtos com cadeias carbônicas na faixa do diesel e do querosene de aviação e, em menor extensão, da gasolina. Observa-se que nos produtos obtidos pelas reações catalisadas, R1 e R2, há maior percentual de HCs na faixa do diesel e menor percentual de HCs na faixa da gasolina, em comparação ao produto RB. Esse fato é justificado pela maior ocorrência de reações de craqueamento térmico na ausência de catalisador, com a consequente formação de compostos mais leves, conforme discutido anteriormente.

3.4 Conclusões parciais

O trabalho mostrou ser possível converter o bagaço de cana-de-açúcar em biocrude e biocarvão via liquefação a 300 °C, usando-se 10 bar de nitrogênio e 30 minutos de processamento, na presença de água, etanol anidro e hidratado, além de catalisadores obtidos

de carapaças de caranguejo e sururu, constituídos principalmente por CaCO_3 . As conversões usando etanol anidro e hidratado ficaram na faixa de 72 a 83%, sendo maiores em presença da água, o que é promissor devido ao menor custo do etanol hidratado.

Os resultados mostraram que tanto os solventes como os catalisadores influenciaram nas características dos produtos líquidos obtidos. O processo de liquefação térmica com etanol anidro produziu alto conteúdo de moléculas como ésteres, aromáticos/fenólicos e em menor quantidade furanos e açúcares. O etanol anidro favoreceu principalmente a formação de ésteres e aromáticos, sendo que os ésteres foram altamente influenciados pela presença dos catalisadores residuais alcalinos. Os ésteres foram gerados *in situ* por reações de ácidos advindos da degradação da celulose com o etanol, indicando que houve simultânea liquefação e *upgrading*. Este aspecto é muito vantajoso uma vez que com a esterificação o biocrude torna-se menos ácido, portanto menos corrosivo, e mais adequado ao uso como biocombustível.

O uso de etanol no processo se mostrou mais adequado que o da água por permitir a fácil retirada do etanol em excesso via destilação, gerando biocrude de aproximadamente 25 MJ.kg^{-1} , poder calorífico similar ao do etanol, considerado um consagrado biocombustível, substituto da gasolina. Os catalisadores promoveram maior liquefação e conseqüente menor formação de biocarvões.

Esta nova rota para obtenção de biocrude em larga escala com a utilização de um solvente de baixo custo (etanol hidratado), bagaço de cana-de-açúcar e catalisador de resíduo pesqueiro (CaCO_3 de caranguejo e sururu), apresenta importantes benefícios ambientais e econômicos. Assim, resíduos são reutilizados e novos biocombustíveis são produzidos, dentro do conceito de economia circular, utilizando processo simples e rápido, passível de uso em escala industrial.

O trabalho também mostrou que o catalisador à base de biocarvão-Ca, de grande disponibilidade e baixo custo, é altamente promissor para desoxigenação de ácido oleico para a geração de hidrocarbonetos, sendo capaz de realizar desoxigenação, majoritariamente, por descarboxilação deste composto. Evidenciou-se também a viabilidade de utilização de apenas 10 bar de N_2 , tanto para os processos de desoxigenação catalítica quanto para as liquefações

térmicas, um gás barato e que não oferece problemas de segurança, ao contrário do H₂, comumente utilizado.

Na liquefação do bagaço de cana-de-açúcar, foram observados maiores rendimentos para as liquefações HTL-C e HTL-S, utilizando-se catalisadores alcalinos a base de casca CaCO₃ advindos de caranguejo (C) e sururu (S), respectivamente, em relação ao processo de liquefação hidrotermal sem catalisador (HTL). Estes catalisadores propiciaram um aumento no rendimento de biocrude. Porém, ressalta-se que a maior parte dos compostos foram solúveis em água (FSA).

De acordo com os resultados de CG-EM, destaca-se que a utilização dos catalisadores favoreceu a degradação da lignina, já que nestas frações foram encontrados maiores teores de compostos fenólicos.

A difração de raios X para os compósitos apresentou resultados atípicos, onde no processo de HTL-C, na presença do catalisador a base de casca de caranguejo, uma vez que a estrutura cristalina calcita foi convertida em aragonita sob condições hidrotermais.

CAPÍTULO IV- ESTUDO DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO ÓLEO FÚSEL COMO SOLVENTE

Neste capítulo são apresentados resultados da liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar em presença de óleo fúsel, subproduto da produção de etanol de cana-de-açúcar, como solvente do processo. Otimizou-se o processo de liquefação a fim de obter maior quantidade de produtos líquidos (biocrude) e menor rendimento em biocarvão. Posteriormente, caracterizou-se o biocrude e o biocarvão e para o processo de maior conversão em biocrude, destilou-se o produto líquido e fez-se uma blenda usando-se 5% de biocrude com 95% de diesel marítimo. A escolha deste diesel deu-se devido à recente demanda por redução do teor de enxofre e das emissões de CO₂ para o setor marítimo, o que diminuiria o impacto da queima deste combustível sobre as mudanças climáticas.

4.1 Introdução

O óleo fúsel é um subproduto da produção de bioetanol, gerado como resíduo da destilação deste álcool. Este consiste de uma mistura de álcoois superiores, tais como: álcoois isoamílico e isobutílico, além dos álcoois n-amílico, n-butílico e isopropanol em menores quantidades, ácidos, ésteres e aldeídos (FERREIRA; MEIRELLES; BATISTA, 2013; PATIL; KOOLWAL; BUTALA, 2002).

Dentre as principais vantagens no uso do óleo fúsel como solvente estão que álcoois são excelentes solventes para o processo de liquefação e apresentam cadeias maiores que a do etanol, sendo menos volátil. Sendo assim, o óleo fúsel apresenta-se como uma mistura com alto ponto de ebulição e uma fração pouco volátil, importante para a eficiência de um processo de liquefação. Além disto, o óleo fúsel é um resíduo que também é disponível em uma usina de etanol, geradora do bagaço, e o uso simultâneo destes resíduos estão dentro do conceito de economia circular.

O objetivo deste trabalho é estudar a aplicação do óleo fúsel como solvente no processo de liquefação térmica do bagaço de cana para a síntese de biocrude, de importante interesse na geração de biocombustíveis a ser usado em mistura com diesel marítimo.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Caracterização do óleo fúsel

O óleo fúsel foi gentilmente cedido por usina sucroalcooleira no estado de Minas Gerais, obtido a partir de unidades de produção de bioetanol no estado de Minas Gerais/Brasil, e foi analisado para caracterização de sua composição.

4.2.1.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi expresso em mg KOH.g^{-1} para óleos e foi determinado através do método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz, no qual aproximadamente uma mistura de 2 g de amostra e 25 mL de solução éter-álcool (2:1) é titulada com solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ utilizando-se como indicador a fenolftaleína (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Através da Equação 8, calculou-se o índice de acidez do óleo fúsel.

$$IA=(v \times f \times 5,61)/m \quad (8)$$

onde v é o volume (mL) da solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ gasto na titulação da amostra, f é o fator de correção da padronização da solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 5,61 é o equivalente grama de KOH e m é a massa da amostra (g).

4.2.1.2 Teor de água

O método Karl Fischer foi utilizado para a determinação do teor de água do óleo fúsel em aparelho Coulômetro 831 KF da Metrohm, segundo a norma ASTM D6304.

4.2.1.3 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi realizada segundo a norma ASTM D445 em banho termoestático THERMO HAAKE-PHOENIX usando-se um viscosímetro Cannon Fenske. Relacionou-se o tempo T, de escoamento do líquido entre duas referências, a uma constante K. A viscosidade cinemática é dada em cSt (centiStoke) que é equivalente a mm²/s, dada pelo produto de K e T (Equação 9). A taxa de cisalhamento é normalmente menor do que 10 s⁻¹ [7]. As análises foram realizadas em triplicata.

$$v=K.T \tag{9}$$

onde k é a constante de calibração do capilar dada em mm².s⁻² e T é o tempo em segundos que a amostra gasta para percorrer a distância entre o menisco inicial e o final, a uma dada temperatura.

4.2.1.4 Massa específica

As análises de massa específica foram realizadas segundo a norma ASTM D4052 usando um Densímetro Automático da marca Anton Paar, modelo DMA 4500-Density Meter. A massa específica é a razão entre a massa de um líquido, a uma determinada temperatura, e o volume ocupado por ele.

4.2.1.5 Poder calorífico superior

O poder calorífico superior do óleo fúsel foi determinado conforme citado anteriormente para o bagaço de cana-de-açúcar, no item 2.2, página 42.

4.2.1.6 Destilação

Destilou-se a amostra de óleo fúsel de acordo com a norma ASTM D86, na qual foram vaporizados 100 mL de amostra, relacionando-se o volume do condensado recolhido à temperatura de ebulição da fração. A partir desses dados foi traçado um gráfico entre as porcentagens de destilação e as temperaturas correspondentes, obtendo-se a curva de destilação. O experimento foi realizado nas condições de destilação da gasolina utilizando-se o destilador automático modelo HDA 627 da marca Herzog e o software HDA 3.0C.

4.2.2 Liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar

A liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar foi processada em um reator (Parr Instruments) de aço inox 316L com capacidade de 600 mL. O reator foi primeiramente preenchido com cerca de 10 g de bagaço de cana-de-açúcar, processado e misturado com 100 mL de óleo fúsel. Posteriormente, o reator foi fechado, purgado por três vezes com N₂ e pressurizado com esse mesmo gás até 10 bar, à temperatura ambiente. A reação aconteceu sob agitação mecânica constante de 100 rpm, a 300 °C por 30 min. Após o término do processo, o reator foi resfriado e despressurizado. Os vapores gerados ao longo da reação não foram coletados. As liquefações foram feitas pelo menos em duplicata.

Tanto o rendimento do biocarvão ($W_{\text{biocarvão}}\%$) e a conversão do bagaço de cana ($X\%$) foram obtidos de acordo com as equações 10, 11 e 12 (MAZAHERI *et al.*, 2010a, b).

$$W_{\text{biocarvão}} (\%) = (m_{\text{biocarvão}} \times 100\%) / m_{\text{Bag}} \quad (10)$$

$$X(\%) = (m_{\text{bag}} - m_{\text{biocarvão}}) / m_{\text{bag}} \times 100\% \quad (11)$$

$$ER (\%) = (HHV_{\text{biocrude}} \times m_{\text{bag}}) / (HHV_{\text{biomassa}} \times m_{\text{bag}}) \quad (12)$$

onde $W_{\text{biocarvão}}$ é o percentual de rendimento do biocarvão, $X(\%)$ é a porcentagem de conversão dos experimentos, m_{bag} é a massa do bagaço de cana-de-açúcar (g) e $m_{\text{biocarvão}}$ é a massa do biocarvão (g), Para o cálculo da energia recuperada (ER %), HHV é o poder calorífico superior do biocrude e da biomassa. Realizaram-se cálculos para a efeito da liquefação térmica sobre o conteúdo energético do biocarvão gerado, de acordo com o item 3.5 na página 55.

4.2.2.1 Recuperação e análise do biocrude

O biocrude líquido obtido ao final do processo foi separado do sólido através da filtração a vácuo. O resíduo sólido resultante da filtração foi ultrassonificado com 150 mL de acetona e, posteriormente, filtrado e seco em estufa à 105 °C, sendo denominado de biocarvão. Já o produto líquido, apenas para o processo de maior conversão, foi separado em frações através de destilação fracionada realizada em bancada.

4.2.2.2 Caracterização das frações após destilação

As frações obtidas após destilação do biocrude bruto foram caracterizadas segundo ensaios físico-químicos como teor de água, pH, poder calorífico superior e a análise da presença de grupos funcionais oxigenados, bem como a sua desoxigenação, foi examinada qualitativamente com usando FTIR da marca Perkin Elmer do Departamento de Química da UFMG e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para identificação semi-quantitativa de sua composição química.

4.2.2.3 Identificação dos compostos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

A identificação dos compostos constituintes do biocrude foi realizada utilizando-se um equipamento CG-EM da Shimadzu, modelo QP5050 com autoinjeter AOC-20i-Shimadzu. As

amostras foram analisadas em uma coluna Elite 17HT Perkin Elmer 50% fenil (metilpolisiloxana) (30 m x 0,25 mm; 0,15 μ m), usou-se fluxo de He de 1,1 mL/min; volume de injeção de 1 μ L no modo Split (1:10); temperatura do injetor e da interface de 290°C e 260°C respectivamente. A programação da temperatura do forno foi de: 45 °C (1 min) até 185 °C a uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min, posteriormente o forno foi aquecido a uma taxa de 5 °C/min até 300°C, mantido por 10 min. No espectrômetro de massas a energia de ionização foi de 70 eV em sistema de ionização por elétrons, faixa de m/z 45 - 500 de 12 a 90 min. A identificação dos compostos foi feita pela comparação dos espectros de massas dos constituintes observados com os espectros da biblioteca WILEY 229 e NIST 05, considerando similaridades acima de 85%; utilizando o software GCMS solution da Shimadzu. A porcentagem do composto foi reportada como % área de cada composto baseado na área total, sendo, portanto, uma análise semi-quantitativa.

4.2.3 Caracterização dos biocarvões

Os biocarvões foram analisados por difração de raios X, TGA, análise elementar, ponto de carga zero e condutividade elétrica conforme citado anteriormente para os biocarvões do Capítulo III. Realizou-se também a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por energia dispersiva utilizando equipamento modelo Quanta 3D FEG.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Caracterização do óleo fúsel

Como já mencionado, o óleo fúsel é uma mistura de álcoois superiores obtidos da fermentação do caldo de cana, juntamente com o etanol, apresenta coloração amarela e odor característico. Os resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas do óleo fúsel são mostrados na Tabela 10. Realizaram-se as liquefações térmicas sem a prévia remoção da água deste solvente, a fim de otimizar os custos do processo e alcançar maior rendimento em biocrude e maior desoxigenação após a conversão do bagaço.

Tabela 10- Propriedades físico-químicas do óleo fúsel utilizado

Ensaio	Óleo fúsel	Referência
Índice de acidez (mgKOH.g ⁻¹)	4,9	-
Teor de água (% m/m)	12,5	3,5-20 (AWAD <i>et al.</i> , 2017)
Viscosidade cinemática à 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	2,1	4,2 (SOLMAZ, 2015)
Massa específica (kg.m ⁻³)	836,0	847 (AWAD <i>et al.</i> , 2017)
Poder calorífico superior (MJ.kg ⁻¹)	32,0	30 (SOLMAZ, 2015)

Obtiveram-se valores para o teor de água (12,5%) e a massa específica (836 kg.m⁻³) do óleo fúsel próximos aos valores encontrados na literatura. Considera-se que a amostra de óleo fúsel apresenta um alto teor de água, o que em um processo de liquefação térmica pode se tornar interessante devido à intensificação das reações de hidrólise e aumento do rendimento de produtos líquidos.

Já para a viscosidade cinemática encontrou-se o valor de 2,1 mm².s⁻¹ e, na literatura, o valor de 4,2 mm².s⁻¹. Esta variação pode ser devido à amostra de óleo fúsel ser de diferente origem, além dos diferentes métodos de ensaio utilizados.

O poder calorífico superior do óleo fúsel é consideravelmente alto (32,0 MJ.kg⁻¹) em comparação ao calor de combustão do etanol hidratado combustível (26,0 MJ.kg⁻¹). Isto ocorre devido à presença de compostos no óleo fúsel, tais como: álcoois superiores e ésteres de cadeias alquílicas longas.

4.3.1.1 Análise da composição do óleo fúsel por CG-EM

A **Figura 30** mostra o cromatograma total de íons e a Tabela 11 apresenta os principais compostos identificados através da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para o óleo fúsel utilizado neste estudo. Devido à complexidade deste óleo, foi difícil a perfeita separação de cada pico cromatográfico. Portanto, somente compostos com a área (%) do pico superior a 0,5% são mostrados na Tabela 11. Os valores percentuais (por integração do cromatograma total) representam a proporção da área do pico de cada composto na amostra, que é aplicado para indicar indiretamente as proporções dos componentes individuais no óleo fúsel, mas não sua concentração real (LAI *et al.*, 2018). Observam-se através destes resultados que os componentes majoritários identificados na composição do óleo fúsel foram o álcool isoamílico (69,8%) e ésteres etílicos de ácidos graxos como éster etílico de ácido decanóico (9,8%) e o éster etílico de ácido octanóico (3,9%). Apenas um ácido carboxílico, o ácido

octanóico, foi detectado na amostra (0,9%). De modo geral, 77% de sua composição é feita por álcoois com átomos de carbono na faixa de C3-C5 e 22% de sua composição é por ésteres pesados com átomos na faixa de C8-C18.

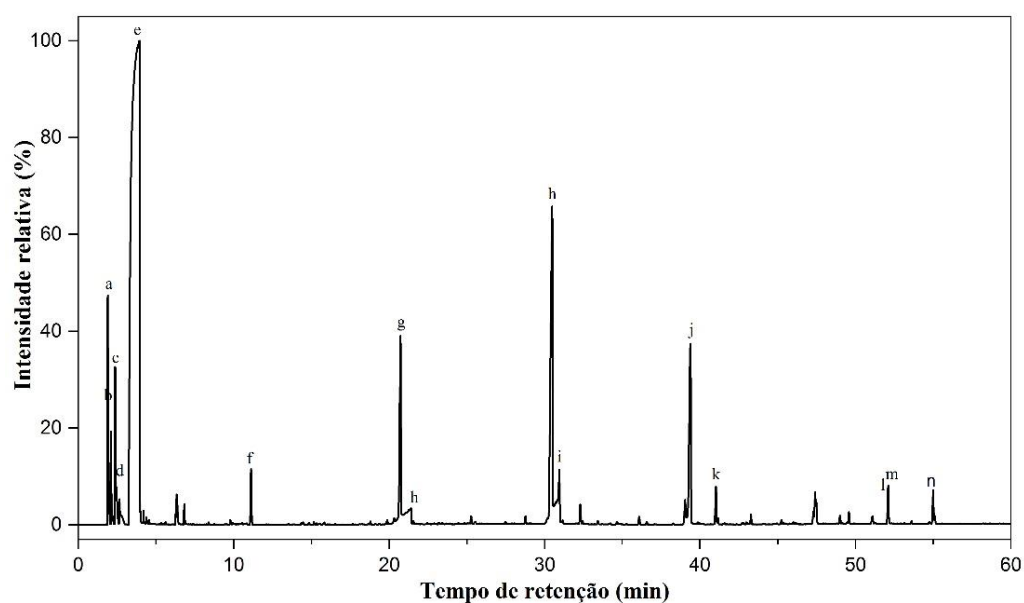


Figura 30- Cromatograma total do óleo fúsel e principais compostos identificados na amostra.

Estes álcoois possuem grande importância em aplicações como reagentes em sínteses orgânicas e os ésteres têm grande utilidade nas indústrias químicas. Estes resultados da composição química do óleo fúsel são compatíveis com dados da literatura (FERREIRA; MEIRELLES; BATISTA, 2013; PÉREZ; CARDOSO; FRANCO, 2001).

Tabela 11- Principais compostos detectados por CG-EM no óleo fúsel

Tempo de retenção (min)	Área (%)	Nome	Fórmula molecular	
Álcoois				
a	1,9	3,2	1-metoxi-2-propanol	$C_4H_{10}O_2$
b	2,1	0,9	Propanol	C_3H_8O
c	2,4	2,4	Isobutanol	$C_4H_{10}O$
d	2,6	0,7	Butanol	$C_4H_{10}O$
e	3,9	69,8	Álcool isoamílico	$C_5H_{12}O$
Ácido carboxílico				
h	21,4	0,9	Ácido octanóico	$C_8H_{16}O_2$
Ésteres				

f	11,1	0,9	Hexanoato de etila	$C_8H_{16}O_2$
g	20,7	3,9	Octanoato de etila	$C_{10}H_{20}O_2$
i	30,5	9,8	Decanoato de etila	$C_{12}H_{24}O_2$
j	31,0	0,6	9-decanoato de etila	$C_{12}H_{22}O_2$
k	39,4	5,0	Dodecanoato de etila	$C_{14}H_{28}O_2$
l	41,0	0,6	Decanoato de isoamila	$C_{15}H_{30}O_2$
m	52,1	0,7	Acetato de 2,6,10-dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-,	$C_{17}H_{28}O_2$
n	55,0	0,5	Hexadecanoato de etila	$C_{18}H_{36}O_2$
Soma		100		

4.3.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho para o óleo fúsel

Como mostrado nos dados de espectroscopia na região do infravermelho médio, Figura 31.

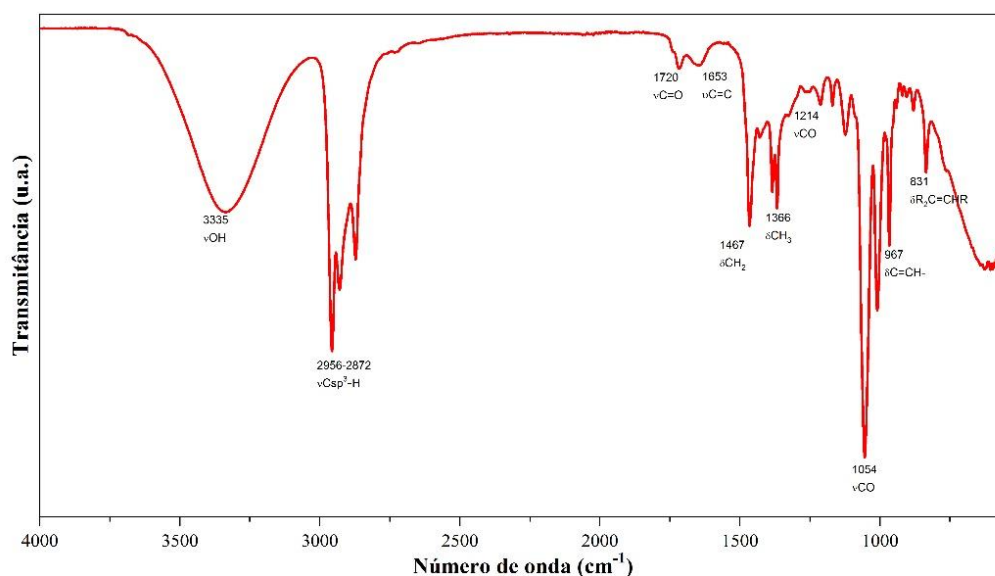


Figura 31- Espectro de infravermelho da amostra de óleo fúsel.

Para a amostra de óleo fúsel, a banda em 3335 cm^{-1} representa a deformação axial característica do grupo O-H presente em álcoois, ácidos e água. Entre $2956\text{-}2872\text{ cm}^{-1}$ os sinais referem-se à deformação axial dos grupos C-H sp^3 . Em 1720 cm^{-1} , é observado o estiramento C=O de ácidos carboxílicos. Já a banda fraca em 1653 cm^{-1} refere-se à deformação axial de C=C. Em 1467 cm^{-1} aparece uma banda intensa de deformação angular de $-(CH_2)_n$ referente às longas cadeias de álcoois, ésteres e ácidos encontradas no óleo fúsel. Em 1366 cm^{-1} surge uma banda fina referente à deformação angular do grupo CH_3 . Entre 1214 cm^{-1} - 1054 cm^{-1} aparecem

bandas de deformação axial referente a C-O de ésteres, ácidos e álcoois. Em 967 cm^{-1} tem-se uma banda de $-\text{C}=\text{CH}-$ e, em 831 cm^{-1} , surge uma banda de C-H fora do plano do grupo $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ referente ao éster insaturado presente no óleo fúsel (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

4.3.1.3 Curva de destilação do óleo fúsel

Realizou-se a destilação do óleo fúsel puro a fim de obter dados sobre o seu comportamento térmico em função do volume destilado, conforme mostrada na Figura 32.

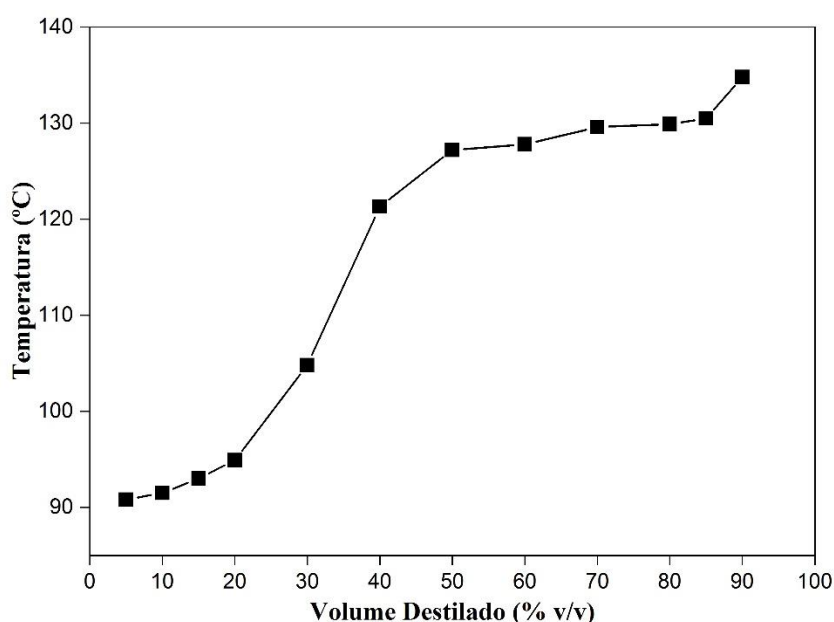


Figura 32- Curva de destilação para o óleo fúsel puro.

Analisando o perfil da curva de destilação, Figura 32, é possível observar que 50 % v/v de sua composição foi destilada na faixa de ebulição de 121-135 °C. Esta faixa de temperatura compreende, principalmente, o ponto de ebulição do álcool isoamílico (132 °C), componente majoritário do óleo fúsel, conforme Tabela 11. Ao final do processo, restaram-se 10 % v/v de resíduo que não foi destilado. Este pode ser atribuído a uma fração pesada não volatilizável obtida após o processo de destilação. O resíduo que ficou ao fundo do balão de destilação apresentou coloração âmbar escuro e uma alta viscosidade, impossibilitando a sua retirada do balão especialmente após o resfriamento do sistema.

4.3.2 Liquefação térmica do bagaço de cana

A transformação do bagaço de cana em biocrude foi realizada usando-se um sistema pressurizado, em atmosfera inerte de N₂ e aquecimento a 300 °C por 30 min. Realizaram-se ao todo 3 experimentos, no mínimo duas vezes, variando-se o solvente (óleo fúsel e mistura deste com o etanol anidro), conforme condições e codificações apresentadas na Tabela 12. Propôs-se a mistura do óleo fúsel com o etanol anidro já que, conforme discutido no Capítulo III, o etanol é um bom solvente para o processo de conversão de biomassa lignocelulósica, sem que haja intensa formação de compostos solúveis em água, como no caso do etanol hidratado. Álcoois podem reduzir a taxa de reação de decomposição (causada pela presença de água) bem como proteger monômeros (glicose) de se repolimerizarem e, eventualmente, geram ésteres como produtos estáveis ao final da reação (MURTI, 2017).

Tabela 12- Condições de síntese de biocrude via liquefação térmica a 300 °C, pressão inicial de N₂ (10 bar), tempo reacional de 30 min e sob agitação (100 rpm)

Experimento	Solvente	Proporção biomassa:solvente	Pressão máxima (bar)	Pressão após resfriamento (bar)
TLOF-1	Óleo fúsel	1:5	94	14
TLOF-2	Óleo fúsel	1:10	82	14
TLOF-3	Óleo fúsel:etanol anidro	1:5:5	94	12
TL	Etanol anidro	1: 10	100	13

Observa-se, a partir dos dados da Tabela 12, que o óleo fúsel apresentou menor pressão do sistema durante o processo de liquefação em comparação ao etanol anidro. Isto se deve porque o óleo fúsel apresenta menor volatilidade em comparação ao etanol, promovendo assim menor pressão do sistema. Conforme discutido por Zou *et al* (2009), solventes com maior ponto de ebulição conferem ao processo de liquefação maior contato da matéria-prima com o solvente, podendo-se encontrar maior eficiência de conversão em um processo térmico (ZOU *et al.*, 2009).

Os efeitos dos diferentes solventes sobre a conversão da biomassa em produtos líquidos (biocrudes) e gases são mostrados da Figura 33. Inseriu-se os dados de TL para fins comparativos.

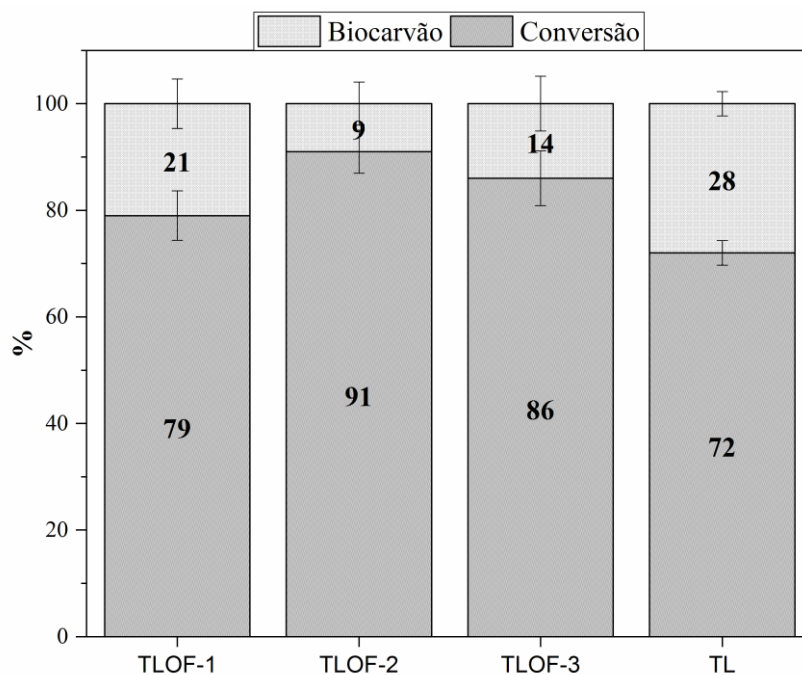


Figura 33- Conversão do bagaço de cana em produtos líquidos e gasosos para liquefações térmicas na presença de: óleo fúsel (TLOF-1 (1:5); TLOF-2 (1:10)), mistura de óleo fúsel e etanol (TLOF-3 (1:5:5)) e rendimentos de biocarvão.

Comparando-se as liquefações realizadas, Fig. 33, os processos com maiores proporções de álcoois (bagaço/álcool = 1/10), ou seja, TLOF-2 e TLOF-3, apresentaram maiores conversões que TLOF-1. O biocrude TLOF-2, com a maior proporção de apenas óleo fúsel, apresentou o maior rendimento de todos quanto à conversão da biomassa (91% em comparação aos processos TLOF-1 (79%) e TLOF-3 (86%). Isso mostra que o excesso do óleo fúsel (maior proporção) e o seu uso isolado favoreceu o processo de liquefação, propiciando maior degradação dos biopolímeros, estabilização dos fragmentos por hidrogenação/alquilação dos compostos e solubilização de compostos polares de alta massa molecular (YAMAZAKI; MINAMI; SAKA, 2006), aumentando o rendimento em produtos liquefeitos (BALAT, 2008; HUANG *et al.*, 2013; ZEB; RIAZ; KIM, 2017). A redução da conversão com a menor taxa biomassa:óleo fúsel de 1:10 para 1:5 pode ter ocorrido devido à falta de solvente necessária para uma despolimerização mais eficaz (ZEB; RIAZ; KIM, 2017).

Os rendimentos em biocarvão, que são complementares à conversão, para as liquefações térmicas na presença de diferentes solventes são mostrados na Figura 33. Constatou-se que a

liquefação realizada na proporção 1:10 (TLOF-2) apresentou o menor rendimento em biocarvão (9%) em relação às demais liquefações. Isso mostra que álcoois e ésteres de longas cadeias alquílicas do óleo fúsel impediram que reações de repolimerização dos fragmentos instáveis, formados pela degradação das biomoléculas do bagaço ocorram e aumentem o rendimento em produtos sólidos.

Vale ressaltar que o solvente apresenta um importante papel na liquefação de biomassas lignocelulósicas. Este inicia a degradação dos componentes das macromoléculas por hidrólise ou solvólise e, então, várias outras reações podem ocorrer, incluindo: craqueamento, desidratação, desidrogenação, hidrodessoxigenação, descarboxilação e/ou descarbonilação. As moléculas fragmentadas podem se rearranjar através da condensação, ciclização e/ou polimerização para gerarem diferentes tipos de compostos com uma variedade de massas moleculares. A presença de álcoois gera hidrogênio *in situ*, o que aumenta o rendimento de biocrude e reduz a formação de coque ou biocarvão. Uma vez que estas macromoléculas são decompostas em outras menores, normalmente espécies instáveis, o hidrogênio ativo produzido a partir dos álcoois pode estabilizar estes intermediários reativos, além da presença dos álcoois promoverem reações de esterificação (BALAT, 2008; LIU, ZHENGANG; ZHANG, 2008; PAN *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2014).

4.3.2.1 Caracterização físico-química do biocrude

A Tabela 13 apresenta os resultados do poder calorífico superior e teor de água dos três diferentes biocrudes brutos obtidos após liquefação térmica na presença de óleo fúsel e sua mistura com etanol anidro. Todas as amostras foram previamente secas com sulfato de sódio anidro. As amostras não foram rotaevaporados, visando constituir-se um biocombustível de menor custo.

O poder calorífico superior pode ser aplicado como uma medida indireta da presença de oxigenados na amostra já que, quanto maior o teor de compostos oxigenados, menor é o calor de combustão do biocrude, uma vez que é o carbono, e não o oxigênio, que é queimado.

Analisando a Tabela 13, observa-se um alto poder calorífico para todos biocrudes obtidos (TLOF-1, TLOF-2 E TLOF-3), variando-se de 29,7-32,1 MJ.kg⁻¹ em contraste com somente 18,0 MJ.kg⁻¹ do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 13- Resultados do poder calorífico superior e teor de água dos biocrudes brutos após liquefação térmica em óleo fúsel (TLOF-1 e TLOF-2) e em mistura de óleo fúsel e etanol (TLOF-3).

	PCS (MJ.kg ⁻¹)	Teor de água (%m/m)
TLOF-1 (1:5)	31,2	7,8
TLOF-2 (1:10)	32,1	8,4
TLOF-3 (1:5:5)	29,7	14,1
Óleo fúsel	32,0	12,5
Etanol anidro	37,9	-
Bagaço	18,0	-

Em contrapartida, os biocrudes apresentaram valores de poder calorífico inferiores aos dos solventes puros, provavelmente porque as moléculas solubilizadas do bagaço são bastante oxigenadas, pois há predomínio de celulose e hemicelulose. O biocrude TLOF-2 foi o que apresentou um maior PCS, equivalente a 32,1 MJ.kg⁻¹, idêntico ao calor de combustão do solvente puro, porém com baixo teor de água (8,4%).

4.3.2.2 Destilação do biocrude bruto

Para melhor caracterizar o produto líquido, realizou-se a destilação do biocrude bruto TLOF-2, que apresentou maior resultado de conversão (91%). A destilação é um processo viável quando são utilizados solventes orgânicos com alto ponto de ebulição, como o óleo fúsel (133 °C), que requer elevada temperatura para evaporação. A Tabela 14 sumariza os rendimentos de destilação para cada fração obtida. O processo resultou em duas frações destiladas, recuperando-se 77,9% até à temperatura de 128 °C. Obteve-se, ao final da destilação fracionada, um resíduo atmosférico (biocrude) equivalente a 33,3%. Este resíduo apresentou coloração marrom escuro, odor forte e alta viscosidade à temperatura ambiente, sendo provavelmente os produtos liquefeitos do bagaço de cana.

Tabela 14- Resultados da destilação fracionada do biocrude TLOF-2 (1:10).

Amostra	Faixa do ponto de ebulição (°C)	Rendimento (%m/m)
Fração-1	25-80	10,8±0.3
Fração-2	80-128	33,8±0.02
Resíduo	>128	33,3±5.0
Perdas	-	22,1±3.8%

Ademais, observa-se que houve uma perda de 22,1% do biocrude bruto, devendo-se este fato à limitação do equipamento, que permitiu perdas de compostos voláteis.

4.3.2.3 Caracterização das frações do biocrude

A análise elementar das frações 1, 2 e do resíduo atmosférico além do poder calorífico superior, pH e teor de água destas frações são mostradas na Tabela 15. O conteúdo de carbono da Fração-2 e do biocrude (63,2-69,8%) é maior do que o da Fração-1 (41,8%). O conteúdo de oxigênio da Fração-2 e do biocrude são equivalentes a 24,1% e 16,9%, valores menores do que o conteúdo de oxigênio da Fração-1 (44,4%). Isso resulta em um aumento do poder calorífico superior das frações com menor conteúdo de oxigênio.

Tabela 15- Análise elementar, poder calorífico superior, acidez e teor de água das frações 1, 2 e do resíduo atmosférico (biocrude) obtidos após destilação

	Fração-1	Fração-2	Resíduo Atmosférico (biocrude)
C	41,8±0,4	63,2±1,5	69,8±0,6
H	13,1±0,2	11,9±1,6	12,3±0,4
N	0,7±0,1	0,7±0,3	1,0±0,4
O^a	44,4±0,5	24,1±0,4	16,9±0,6
H/C	3,7	2,3	2,10
O/C	0,8	0,3	0,2
Poder Calorífico Superior (MJ.kg⁻¹)	20,8	26,6	30,6
pH	4,91	4,22	4,99
Teor de água (mg.kg⁻¹)	27,4	8,0	0,1

^aCalculado por diferença (100- [%C + %H + %N])

As razões molares H/C apresentaram valores próximos para a Fração-2 e para o biocrude (2,3 e 2,1, respectivamente) e um alto valor para a Fração-1 (3,7). Ressalta-se que, por serem frações destiladas, um alto conteúdo de água está presente na Fração-1, o que contribui para o aumento do conteúdo de oxigênio e, conseqüentemente, uma alta razão O/C (0,8) em comparação às outras amostras. Comparando os resultados do biocrude com o bagaço de cana (Tabela 3), este apresentou um alto poder calorífico superior (30,6 MJ.kg⁻¹) em relação ao bagaço de cana-de-açúcar (18,0 MJ.kg⁻¹). A razão H/C apresentou valor equivalente a 2,1 para o biocrude (resíduo atmosférico) e, para o bagaço, o valor encontrado foi de 1,3. Estes resultados sugerem a predominância de compostos aromáticos e compostos menos saturados no biocrude produzido em óleo fúsel. A razão O/C encontrada para o biocrude foi de 0,2 e, para o bagaço, 0,8. Isso sugere que ocorreram reações de desoxigenação, tais como: desidratação e descarboxilação dos intermediários durante a liquefação térmica.

4.3.2.4 Análise Cromatográfica CG-EM

A Tabela 16 mostra os principais compostos identificados por CG-EM nas frações F1, F2 e resíduo atmosférico (biocrude) obtidos após a destilação. A Fração-1, na faixa de destilação de 25-80 °C, apresentou alguns compostos que não foram identificados na amostra de óleo fúsel puro, tais como: 3-metil-butanal, 1,1-dietoxi-etano, éster etílico de ácido propanoico, éster 2-metilpropil de ácido acético, metanoato de isoamila e etanoato de isoamila. Já a Fração-2, obtida na faixa de 80-128 °C, todos os compostos identificados exceto o composto acetato de 3-metil-1-butanol, estão presentes na amostra do óleo fúsel.

Tabela 16- Principais compostos identificados nas frações destiladas e suas porcentagens de área.

Tempo de retenção (min)	Área %	Compostos	Fórmula molecular
Fração-1			
2,0	3,7	Etanol	C ₂ H ₆ O
2,2	2,8	1-propanol	C ₃ H ₈ O
2,4	7,2	Isobutanol	C ₄ H ₁₀ O
2,7	3,2	3-metil-butanal	C ₅ H ₁₀ O
3,0	3,5	1,1-dietoxietano	C ₆ H ₁₄ O ₂
3,1	0,7	Propanoato de etila	C ₅ H ₁₀ O ₂
3,5	49,8	3-metil-1-butanol (álcool isoamílico)	C ₅ H ₁₂ O
3,9	0,6	Acetato de isobutila	C ₆ H ₁₂ O ₂
4,1	0,9	Metanoato de isoamila	C ₆ H ₁₂ O ₂
6,3	7,5	Etanoato de isoamila	C ₇ H ₁₄ O ₂
Fração-2			
Tempo de retenção (min)	Área %	Compostos	
1,90	3,5	Etanol	C ₂ H ₆ O
2,4	2,5	Isobutanol	C ₄ H ₁₀ O
4,0	89,1	Álcool isoamílico	C ₅ H ₁₂ O
6,4	4,9	Acetato de 3-metil-1-butanol	C ₇ H ₁₄ O ₂
Resíduo atmosférico (biocrude)			
Tempo de retenção (min)	Área %	Compostos	
3,6	17,2	Álcool isoamílico	C ₅ H ₁₂ O
6,3	0,6	Acetato de isoamila	C ₇ H ₁₄ O ₂
20,7	2,3	Octanoato de etila	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
23,4	1,9	4-etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O
27,1	0,7	Decanoato de metila	C ₁₁ H ₂₂ O ₂

29,3	0,6	4-etil-2-metoxi-fenol	$C_9H_{12}O_2$
30,6	11,8	Decanoato de etila	$C_{12}H_{24}O_2$
31,8	1,3	Anidrido butanóico	$C_8H_{14}O_3$
32,6	7,7	Octanoato de 3-metilbutila	$C_{13}H_{26}O_2$
32,7	0,8	Octanoato de 2-metilbutila	$C_{13}H_{26}O_2$
36,4	0,6	Dodecanoato de metila	$C_{13}H_{26}O_2$
36,7	1,7	Decanoato de isobutila	$C_{14}H_{28}O_2$
39,5	7,2	Dodecanoato de etila	$C_{14}H_{28}O_2$
41,5	25,2	Decanoato de isoamila	$C_{15}H_{30}O_2$
41,8	0,8	10-undecenoato de isoamila	$C_{16}H_{30}O_2$
43,4	0,8	Octadecano	$C_{18}H_{38}$
45,0	0,6	Dodecanoato de isobutila	$C_{16}H_{32}O_2$
47,1	0,6	(Z,E) 3-metil-4-propil- 2,4-hexadienodioato de dimetila	$C_{12}H_{18}O_4$
47,4	1,3	Nonadecano	$C_{19}H_{40}$
49,3	11,8	Dodecanoato de 2-metilbutila	$C_{17}H_{34}O_2$
51,2	0,7	Eicosano	$C_{20}H_{42}$
55,1	1,2	Hexadecanoato de etila	$C_{18}H_{36}O_2$
56,4	0,7	Decanoato de isoamila	$C_{15}H_{30}O_2$
62,1	1,9	Dodecanoato de isoamila	$C_{17}H_{34}O_2$

Analisando-se a composição do resíduo atmosférico (>128 °C) após destilação fracionada do biocrude bruto, observa-se a presença de compostos, tais como: aromáticos oxigenados (4-etil-fenol) e ésteres com longas cadeias alquílicas (decanoato de 3-metil-butila), além dos compostos identificados no óleo fúsel. Este resíduo atmosférico (biocrude) apresentou muitos compostos passíveis de serem usados como biocombustíveis oxigenados em sua composição, sendo então utilizado para a realização de uma blenda com o diesel marítimo, similar ao uso de biodiesel.

As frações 1 e 2, que apresentam perfis cromatográficos idênticos (ver APÊNDICE E, pág. 149), cujos componentes são os componentes majoritários do óleo fúsel, poderiam ser reciclados e reutilizadas para um novo estágio de liquefação.

Um aspecto relevante a ser observado é que dentre as substâncias formadas tem-se produtos da reação de esterificação entre os ácidos carboxílicos e os álcoois presentes no óleo fúsel, gerando ésteres de longas cadeias alquílicas. Como exemplo, pode-se citar o ácido octanóico que deu origem ao octanoato de 2 metil butila, mostrando que a esterificação dos ácidos carboxílicos com o álcool isoamílico ocorreu nestas condições reacionais. Ressalta-se

que na literatura estas reações ocorrem em longos períodos de tempo (até 25 h) e utilizando catalisadores ácidos heterogêneos à base de sais metálicos multivalentes que incluem cloretos, nitratos, sulfatos, e acetatos de Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , ZrO^{2+} , HfO^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} e Cu^{2+} (IEDA *et al.*, 2008).

4.3.2.4.1 TGA do resíduo atmosférico - Biocrude

Realizou-se o ensaio de análise termogravimétrica para verificar a estabilidade térmica do biocrude. A curva TG e a faixa de volatilização/degradação térmica é mostrada na Figura 34. A curva TG do biocrude mostra que até a temperatura de 100 °C, ou primeiro pico da curva DTG, perde-se aproximadamente 20% da massa da amostra do resíduo atmosférico (biocrude), estando relacionada, principalmente, à evaporação de compostos leves voláteis.

Na faixa de temperatura entre 100 °C e 350 °C, evaporou-se mais 60% em massa da amostra de biocrude, conforme mostra a Figura 34. Observa-se que, após a temperatura de 350 °C, degradação dos compostos ocorre continuamente. Isso indica que o biocrude contém compostos de alto ponto de ebulição (alta massa molecular), que vão se degradando aos poucos. Na temperatura de 770 °C, ocorreu a completa decomposição de toda a amostra do biocrude, indicando não haver resíduos inorgânicos.

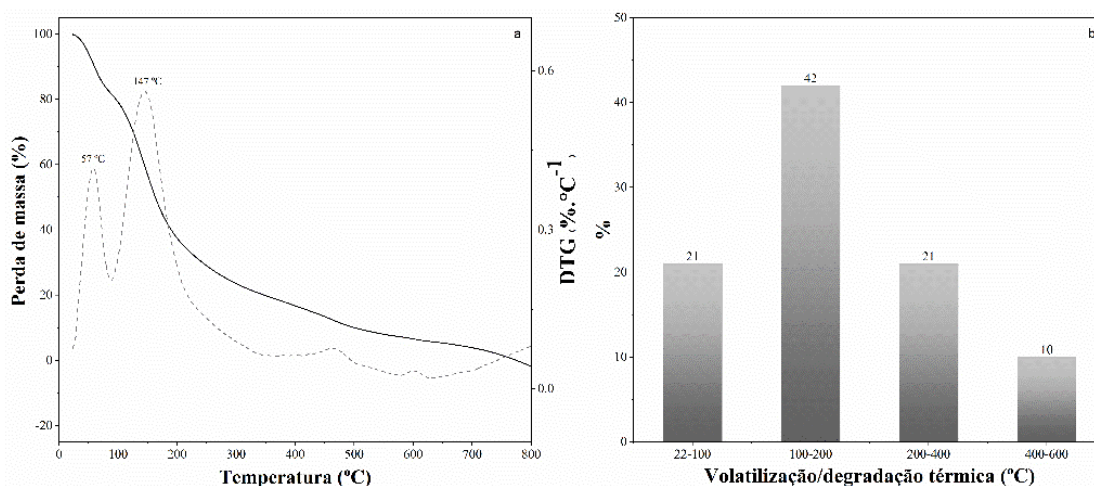


Figura 34- (a) curvas TG/DTG, em atmosfera de N_2 , do biocrude obtido após destilação e (b) percentual de distribuição de biocrude volatilizável/degradável com aquecimento.

A curva TG é usada para estimar a faixa de volatilização/degradação térmica do biocrude quando N₂ é usado como gás de arraste (LI *et al.*, 2018). Tipicamente, 37,6% do biocrude tem uma faixa de volatilização/degradação térmica de 200 °C para temperaturas maiores que 750 °C, consistindo por compostos de alta massa molecular. A curva TG mostra que todo o biocrude foi completamente decomposto em 800 °C, mostrando a ausência de materiais inorgânicos no produto, conforme mostrado na Figura 34b.

Os resultados obtidos por análise térmica são consistentes com os resultados obtidos por CG-EM, com a análise elementar e com o poder calorífico superior, mostrando a presença de compostos de alta massa molecular na composição do biocrude. Compostos de alta massa molecular não são volatilizáveis nas colunas cromatográficas devido às suas baixas temperaturas de operação (300-350 °C), podendo não ser identificados por CG-EM (PALOMINO *et al.*, 2020) sendo melhor visualizados pela curva TG, especialmente para perdas de massa em temperaturas acima de 350 °C.

4.3.2.5 Espectroscopia de FTIR/ATR das frações destiladas e do resíduo atmosférico

Os espectros de absorção por FTIR/ATR para as frações destiladas do biocrude (TLOF-2) são mostrados na Figura 35.

Analisando a Figura 35, observa-se que a fração-1 apresenta uma banda intensa e larga centrada em 3350 cm⁻¹ referente ao estiramento de OH presente em álcoois e água. Entre 2967 cm⁻¹ e 2873 cm⁻¹ mostra o estiramento de grupos C-H sp³. Em 1647 cm⁻¹ apresenta uma banda de estiramento de intensidade média devido à presença de C=C. Em 1046 cm⁻¹ tem-se uma banda forte relacionada ao estiramento grupo C-C-O. Em 881 cm⁻¹ aparece uma banda referente ao estiramento axial do grupo C-H devido à presença de álcoois (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

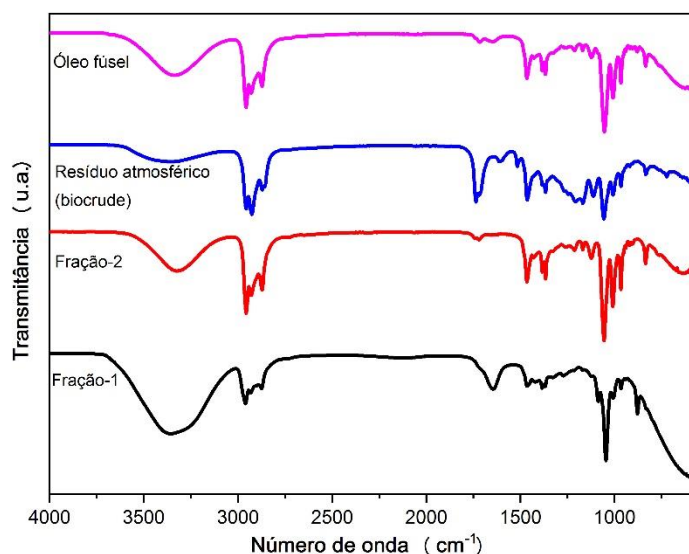


Figura 35- Infravermelho médio das frações 1, 2 e o resíduo atmosférico (biocrude) obtido após liquefação térmica do bagaço em óleo fúsel, TLOF-2.

Nota-se que a fração-2 apresenta bandas de infravermelho que coincidem com o espectro do óleo fúsel mostrando perfis similares. A banda em 3335 cm^{-1} representa a deformação axial característica do grupo O-H presente em álcoois, ácidos e água. Entre $2958\text{--}2875\text{ cm}^{-1}$ refere-se à vibração de deformação axial dos grupos C-H sp^3 . Em 1716 cm^{-1} , é observado o estiramento C=O de ácidos carboxílicos. Já a banda fraca em 1649 cm^{-1} refere-se à C=C, podendo também ser associada a água. Em 1469 cm^{-1} aparece uma banda intensa de deformação angular de $\text{-(CH}_2\text{)}$ referente às cadeias de álcoois, ésteres e ácidos encontradas no óleo fúsel. Em 1366 cm^{-1} surge uma banda fina referente à deformação angular do grupo CH_3 . Entre 1209 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} aparecem bandas de deformação axial referente a C-O de ésteres, ácidos e álcoois. Em 968 cm^{-1} aparece uma banda de -C=CH- e, em 831 cm^{-1} , surge uma banda de C-H fora do plano do grupo $\text{R}_2\text{C=CH-R}$ referente ao éster insaturado presente no óleo fúsel (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

O resíduo atmosférico mostra uma banda centrada em 3388 cm^{-1} , mais fraca que a dos demais espectros, Fig. 35, e as bandas de estiramento entre $2960\text{--}2876\text{ cm}^{-1}$ intensificaram-se devido à maior presença de grupos C-H com hibridização sp^3 , mostrando que nesta fração apresenta cadeias alquílicas maiores que as demais frações, obtidas após o processo de liquefação. Em 1732 cm^{-1} é observado o estiramento C=O de ésteres. Já a banda fraca em 1649 cm^{-1} refere-se à C=C. Em $1612\text{--}1465\text{ cm}^{-1}$, tem-se uma banda fraca e outra intensa,

respectivamente, referente ao estiramento C=C de aromáticos/fenóis. Entre 1164-1058 cm^{-1} aparecem bandas relacionadas à presença de C-O de fenóis, álcoois e ésteres. Em 1058 cm^{-1} aparecem bandas de deformação axial referente a C-O de ésteres, ácidos e álcoois. Em 964 cm^{-1} visualiza-se uma banda fraca de alceno trissubstituído, $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

4.3.3 Blenda do biocrude com o diesel marítimo

Para substituir em parte a dependência dos combustíveis fósseis do diesel marítimo, estudou-se a substituição parcial do diesel marítimo por biocrude destilado. Preparou-se uma blenda com 5 %m/m de biocrude e 95% de diesel marítimo (ver APÊNDICE D, pág. 148), posteriormente avaliaram-se as propriedades físico-químicas deste combustível (LAVANYA *et al.*, 2016). A blenda apresentou aspecto visual límpido e isento de impurezas, conforme mostrado pela Figura 36.

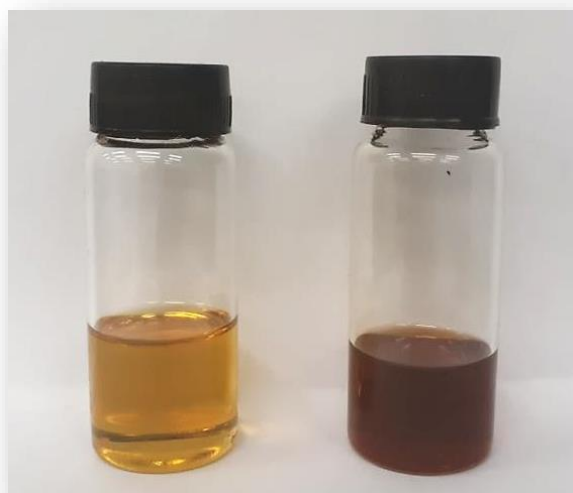


Figura 36- Aspecto do diesel marítimo (lado esquerdo) e blenda 5 % (lado direito) com biocrude destilado (TLOF-2).

Observou-se que, após o preparo da blenda biocrude/diesel marítimo, formou-se uma pequena quantidade de um material de alta viscosidade, de coloração negra, em suspensão após a agitação da mistura para homogeneização da blenda tendo que filtrar a blenda para retirado do material suspenso.

A Figura 37 apresenta o espectro de absorção de infravermelho médio por FTIR da fase superior separada após filtração da blenda biocrude/diesel marítimo.

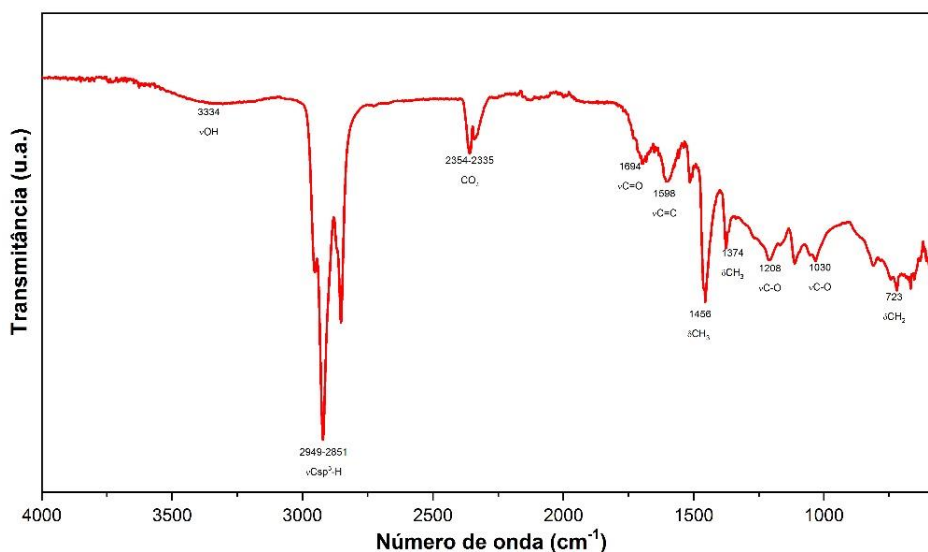


Figura 37- Infravermelho médio da fase de baixa densidade segregada da blenda biocrude/diesel marítimo.

Analisado o espectro de infravermelho do material suspenso, observa-se uma banda fraca em 3334 cm^{-1} referente ao estiramento axial de O-H de grupos, tais como: álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e água. Entre $2949\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento axial de grupos C-H com hibridização do tipo sp^3 . Em 1694 cm^{-1} mostra a presença de uma banda de deformação axial devido a presença de C=O de ácidos carboxílicos. A presença de banda de absorção de intensidade média em 1456 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} refere-se à deformação angular CH_3 presente em longas cadeias alquílicas. Em 1208 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} as bandas relacionam-se à deformação axial de C-O de álcoois e ácidos. Em 723 cm^{-1} é possível observar uma banda de deformação angular de cadeia de grupo $-(\text{CH}_2)_n$ para $n > 4$ de longas cadeias alquílicas. Bandas entre $810\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ e $735\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas ao padrão dissustituído de anéis aromáticos (LOPES; FASCIO, 2004; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

A partir das bandas de absorção apresentadas no espectro de infravermelho do sólido residual, pode-se inferir que apresenta compostos à base de ácidos e álcoois de longas cadeias alquílicas que não se solubilizaram no diesel marítimo. Este resultado ilustra a importância de ter ocorrido a esterificação *in situ* durante a liquefação e a necessidade de se estudar esta reação

de *upgrading*, maximizando-a, para garantir uma esterificação completa, evitando assim esta segregação de fases.

Neste estudo, as medidas de teor de enxofre, teor de água, densidade, viscosidade cinemática à 40 °C e poder calorífico superior foram realizadas de acordo com metodologias padrões. Os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17- Propriedades físico-químicas do diesel marítimo, da blenda 5% e do biocrude para uso como combustível.

Propriedades	Diesel Marítimo	Blenda 5%	Biocrude	RANP 52/2010
Teor de Enxofre (mg.Kg ⁻¹)	0,39	0,38	0,02	0,5 (max.)
Teor de água (%m/m)	0,12	0,10	0,10	0,30 (%vol max.)
Densidade (g.mL ⁻¹)	0,855	0,856	0,889	0,897 (max.)
Viscosidade cinemática à 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	4,2	4,2	nd	11 (max.)
Poder Calorífico Superior (MJ.kg ⁻¹)	43,2	45,1	30,6	-

nd= não determinado devido à alta quantidade de amostra requerida nesta caracterização.

As pequenas diferenças encontradas estão dentro da margem de erro do processo analítico. A blenda não excede os valores permitidos da resolução para a obtenção de um novo combustível a partir do diesel marítimo. A blenda biocrude-diesel marítimo é interessante, pois o biocrude além de contribuir para a redução da eliminação de enxofre e materiais particulados na atmosfera (cinzas), manteve um alto calor de combustão, o que não reduz a eficiência energética do diesel marítimo e, principalmente, contribui para a descarbonização do setor, ou seja, introduz o carbono renovável, reduzindo emissões de gases de efeito estufa.

Ressalta-se que a mudança de emissões do teor de enxofre na Resolução 789/2019 estabelece a redução do limite de 3.5% para 0.5% apenas para os óleos combustíveis marítimos (bunker oil) a partir de janeiro de 2020. O diesel marítimo encontra-se dentro dos parâmetros ratificados pela ANP (ver APÊNDICE F, pág. 150).

4.3.4 Caracterização físico-química dos biocarvões

As composições químicas dos biocarvões gerados e do bagaço de cana são mostradas na Tabela 18. A liquefação é um processo que deixa uma grande quantidade de grupos funcionais expostos na superfície do biocarvão. Esses diferentes grupos químicos conferem a esses biocarvões diferentes características, podendo apresentar sítios ácidos ou básicos, aumentando o potencial destes resíduos sólidos como adsorventes para remoção de poluentes

orgânicos e inorgânicos ou como suportes de catalisadores (CHEN *et al.*, 2015b; PENG *et al.*, 2014).

A aromaticidade e o padrão de oxigenação de um biocarvão podem ser indicadas a partir das razões atômicas H/C e O/C, respectivamente. Baixas razões H/C indicam alta aromaticidade e alto grau de condensação do material, o que faz o biocarvão ser mais estável. Isto ocorre devido a processos de desidratação, descarboxilação e desmetilação associados ao aumento do grau de aromaticidade. (HUANG *et al.*, 2014). Já maiores razões O/C implicam elevada funcionalização e alta polaridade-além de forte habilidade adsortiva. Altas razões O/C também sugerem a presença de grupos funcionais oxigenados que enquadram-se nos grupos hidroxílicos, carboxílicos e grupos carbonílicos (CHEN *et al.*, 2015a) (BATISTA *et al.*, 2018).

Tabela 18- Análise elementar aproximada dos biocarvões obtidos a partir da liquefação do bagaço em diferentes solventes

Propriedade	Bagaço	TLOF-1 (1:5)	TLOF-2 (1:10)	TLOF-3 (1:5:5)
C (%)	45,2	73,1	70,8	71,3
H (%)	4,9	6,3	5,7	6
N (%)	0,4	0,7	0,7	0,6
O (%) ^a	45,8	17,8	21,1	20,7
H/C	1,3	1,0	1,0	1,0
O/C	0,8	0,2	0,2	0,2
Cinzas (%)	3,7	4,3	3,4	2,8
Poder calorífico Superior (MJ.kg ⁻¹)	18	30,1	29,2	29,4
pH _{PCZ}	4,2	5,2	5,2	5,9
Condutividade Elétrica (mS.cm ⁻¹)	24,1	24,9	37,5	19,3

*obtido por diferença. O%=100-Σ(C+H+N+cinzas)

Os resultados da Tabela 18 mostram que o óleo fúsel produziu um biocarvão muito diferente do etanol anidro e hidratado apresentados em Capítulo III, com menores razões O/C e razões H/C próximas. Altos teores de carbono e baixos teores de oxigênio foram encontrados nos biocarvões obtidos em óleo fúsel em comparação aos biocarvões obtidos em etanol anidro e hidratado. Isto indica uma menor presença de grupos funcionais, menor padrão de oxigenação e maior aromaticidade.

O poder calorífico superior é um dos parâmetros energéticos mais importantes. Como mostrado na Tab. 18, em consequência de seu alto teor de carbono e baixo teor de oxigênio, os biocarvões gerados na presença de óleo fúsel apresentaram altos valores para o calor de combustão, equivalentes a 30,1 MJ.kg⁻¹, 29,2 MJ.kg⁻¹ e 29,4 MJ.kg⁻¹ para TLOF-1, TLOF-2 E TLOF-3, respectivamente, em comparação à biomassa e às liquefações em etanol anidro e hidratado, TL e TLh, que encontraram valores de 26,9 MJ.kg⁻¹ e 26,8 MJ.kg⁻¹, respectivamente. Isto mostra que estes biocarvões obtidos após o processo de liquefação em óleo fúsel podem ser aplicados como combustíveis sólidos. Quian *et al* afirma que estes HHV são comparáveis aos de carvões de alta qualidade, que possuem valores entre 25 e 35 MJ.kg⁻¹ (QIAN, KEZHEN *et al.*, 2013).

Ressalta-se que o PCS está diretamente relacionado ao alto teor de carbono presente no biocarvão e, durante a liquefação ocorre reações de desidratação e descarboxilação, que liberam H₂O, CO₂. Isto leva a um rearranjo polimérico com mais ligações C-C e, então, maior energia. Alto conteúdo energético por unidade de massa durante a combustão está associado às ligações C-C comparado à O-H, C-H ou C-O. Logo, para uma boa qualidade como combustível sólido, espera-se menores teores de O/C e H/C (PAHLA *et al.*, 2017).

O pH_{PCZ} é o parâmetro chave que descreve o comportamento eletrocinético de uma interface líquido-sólido e que se correlaciona com a presença de cargas elétricas superficiais. De modo geral, este parâmetro apresentou resultados similares para todas os biocarvões independente do solvente utilizado no processo, mostrando que há a predominância do caráter levemente ácido dos biocarvões. O pH_{PCZ} de 5,35 foi reportado por Hafshejani *et al* para o biocarvão derivado do bagaço de cana-de-açúcar obtido à 300 °C, valor semelhante ao encontrado no presente estudo (DIVBAND HAFSHEJANI *et al.*, 2016).

A condutividade elétrica, medida da presença de sais solúveis em uma solução de biocarvão, apresentou diferentes resultados para os processos em óleo fúsel em relação ao bagaço de cana-de-açúcar. Estes resultados mostram que, para a TLOF-2, a solução apresentou uma alta concentração de sais dissolvidos, fato este que ocorreu devido à maior perda de materiais voláteis e degradação dos biopolímeros durante o processo, o que acarretou em uma maior concentração de resíduos e cinzas no biocarvão (SINGH, BALWANT *et al.*, 2017).

4.3.4.1 Análise termogravimétrica dos biocarvões

Os dados de estabilidade térmica via análise termogravimétrica para os biocarvões são apresentados na Figura 38. Neste trabalho, os biocarvões, após o pré-tratamento de secagem em estufa, foram aquecidos de 0 °C à 900 °C sob atmosfera de N₂ (curvas DTG no APÊNDICE G, pág. 152).

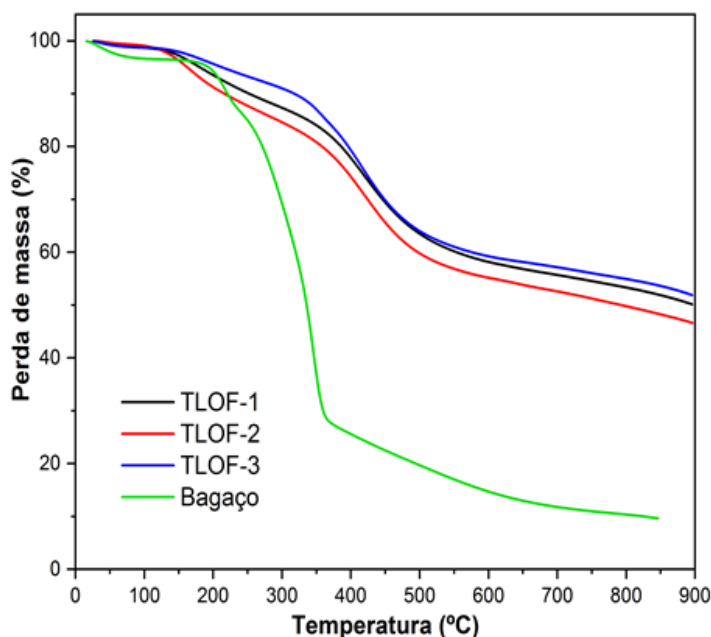


Figura 38- Curvas termogravimétricas dos biocarvões e do bagaço de cana obtidos a partir das diferentes liquefações térmicas na presença de óleo fúsel como solvente, sendo TLOF-1 1:5, TLOF-2 1:10 e a partir da mistura óleo fúsel com etanol TLOF-3 (1:5:5).

Observa-se que os biocarvões obtidos na liquefação térmica do bagaço de cana-de-açúcar na presença de óleo fúsel como solvente apresentam uma alta estabilidade térmica ao final do processo de degradação. Este resultado de acordo com o alto teor de carbono e menor teor de oxigênio encontrado nestes biocarvões (Tabela 18).

Analisando a Tabela 19, observa-se que todos os biocarvões apresentaram baixos teores de água e voláteis (primeiro evento), variando de 0,7 % a 1,3 %. As maiores perdas de massa ocorreram entre 300-700 °C. Os valores dessas perdas equivalem a 30,4%; 31,2% e 33,6% para TLOF-1, TLOF-2 e TLOF-3, respectivamente. Sabe-se que a maioria dos compostos orgânicos simples se decompõe na faixa de temperatura entre 150-400 °C e, os compostos poliméricos,

na faixa de 400-550 °C. Perdas de massa entre 550-800 °C podem ser atribuídas às decomposições de materiais inorgânicos (GAO *et al.*, 2014; ZHAI *et al.*, 2012).

Tabela 19- Perdas de massa para os biocarvões obtidos após o processo de liquefação térmica na presença óleo fúsel em diferentes proporções biomassa:solvente

Liquefações térmicas	Evento	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
TLOF-1 (1:5)	1	0-87,2	1,3
	2	87,2-286,0	10,6
	3	286,0-617,0	30,4
		Resíduo	50,1
TLOF-2 (1:10)	1	0-78,6	0,7
	2	78,6-274,2	13,2
	3	274,2-606,3	31,2
		Resíduo	46,6
TLOF-3 (1:5:5)	1	0-88,7	1,2
	2	88,7-273,2	6,5
	3	273,2-369,0	8,0
	4	369,0-648,5	25,6
		Resíduo	52,1

O teor de resíduo carbonáceo restante após a temperatura final de decomposição (900 °C) os biocarvões apresentaram rendimentos de 50,1%, 46,6% e 52,1%, para TLOF-1, TLOF-2 e TLOF-3, respectivamente, mostrando que os comportamentos de decomposição térmica variaram de acordo com as condições utilizadas nos processos de liquefação. As curvas termogravimétricas apresentaram uma alta estabilidade térmica em comparação ao bagaço de cana como consequência do seu alto teor de carbono e baixo teor de oxigênio, conforme mostrado pelos resultados na Tabela 18.

4.3.4.2 Difração de raios X dos biocarvões

Os difratogramas dos biocarvões após liquefação em óleo fúsel são mostrados na Figura 39. Os difratogramas dos biocarvões obtidos a partir da liquefação em óleo fúsel apresentaram perfis semelhantes, contendo uma banda de difração amorfa cuja intensidade variou de $2\theta = 20,6^\circ$ a $22,2^\circ$, sendo característica da presença de carbono amorfo (PEREIRA, PAULO H. F. *et al.*, 2012; SHAABAN *et al.*, 2013). Nota-se uma redução na intensidade desta banda em relação ao bagaço de cana devido à uma intensa degradação da celulose do bagaço, mostrando eficiência nos processos de liquefação na presença de óleo fúsel como solvente.

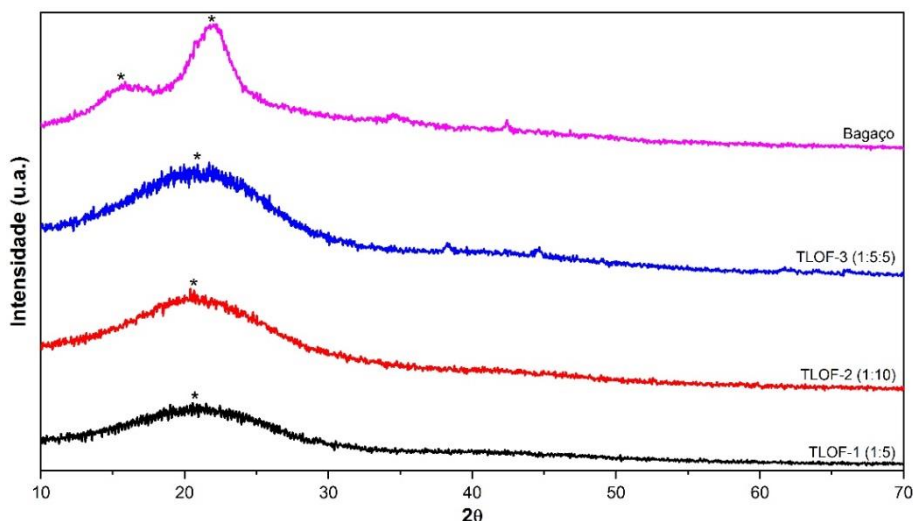


Figura 39- Difratograma dos biocarvões obtidos em diferentes condições de liquefação térmica 300 °C, 30 min, 100 rpm de agitação.

4.3.4.3 FT-IR dos biocarvões

A Figura 40 apresenta os espectros de infravermelho médio (ATR) para os biocarvões obtidos em óleo fúsel. Os resultados mostram que os biocarvões apresentaram diferentes bandas nas regiões de infravermelho, diferindo do bagaço, indicando alterações de suas propriedades após o processo de liquefação térmica.

Os resultados mostraram que houve redução na intensidade das bandas de -OH, localizadas entre 3200-3500 cm^{-1} , na superfície do biocarvão, sugerindo que grupos funcionais contendo hidroxila, tais como álcoois, ácidos e fenólicos sofreram alterações durante o processo de liquefação. Sabe-se que tais grupos determinam características ácidas ao biocarvão, ou seja, a decomposição destes grupos funcionais contribuiu para uma redução da acidez destes resíduos carbonáceos em comparação ao bagaço de cana, conforme mostrado pelos resultados de pH_{PCZ} na Tabela 19 (LIU, ZHENGANG; ZHANG; WU, 2010; WIBOWO *et al.*, 2007). A redução da razão H/C e O/C também confirmam esta hipótese. Além disso, houve um aumento nas bandas que apareceram entre 2800-3000 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H de grupos alifáticos. Nesta região aparecem vibrações em torno de 2933 cm^{-1} referentes à vibração assimétrica de -CH₃ e em 2857 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico de

-CH₃. Isso mostra que este grupo não foi completamente carbonizado durante o processo de liquefação.

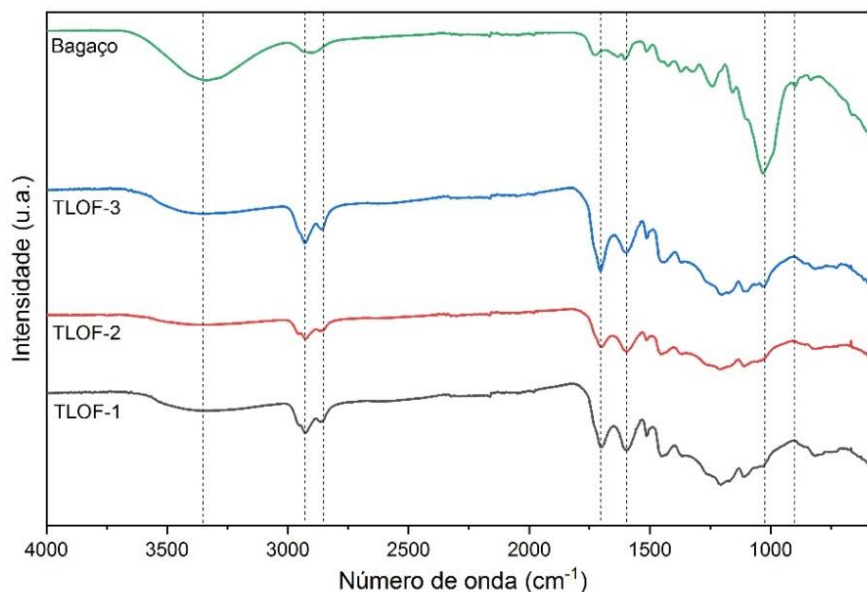


Figura 40- Espectros (ATR) na região do Infravermelho médio para os biocarvões obtidos com o uso do óleo fúsel.

Também, significativas mudanças para os biocarvões podem ser vistas nas regiões entre 1700-800 cm⁻¹. Nota-se a intensificação da banda em torno de 1704-1697 cm⁻¹, que confirma a presença de grupos carboxílicos (C=O de ácidos carboxílicos), aldeídos, cetonas e lactonas nos biocarvões e C=C de anéis aromáticos em comparação ao bagaço. Outra banda que também aumentou foi a encontrada em torno 1599 cm⁻¹, referente à banda de estiramento de C-H, -C=C- e C=C de aromáticos (ISLAM, MD SHARIFUL *et al.*, 2016; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). Em 1211 cm⁻¹ surgiu uma banda referente à presença de grupos C=O/C-O-C (ISLAM, MD SHARIFUL *et al.*, 2016), sendo este último relacionado à éteres alifáticos de celulose. E, por fim, entre 800-814 cm⁻¹, aparecem bandas referentes à presença de C-H de aromáticos. Certamente, um aumento na intensidade de banda de C=C de aromáticos e redução de banda de O-H implica que reações de aromatização e desidratação ocorreram durante o processo de liquefação, o que condiz com a estrutura aromática de um típico biocarvão (MELO *et al.*, 2013).

4.3.4.4 MEV-EDS

As superfícies porosas, a heterogeneidade e o mapeamento químico das partículas do biocarvão são mostradas nas Figuras 41 e 42.

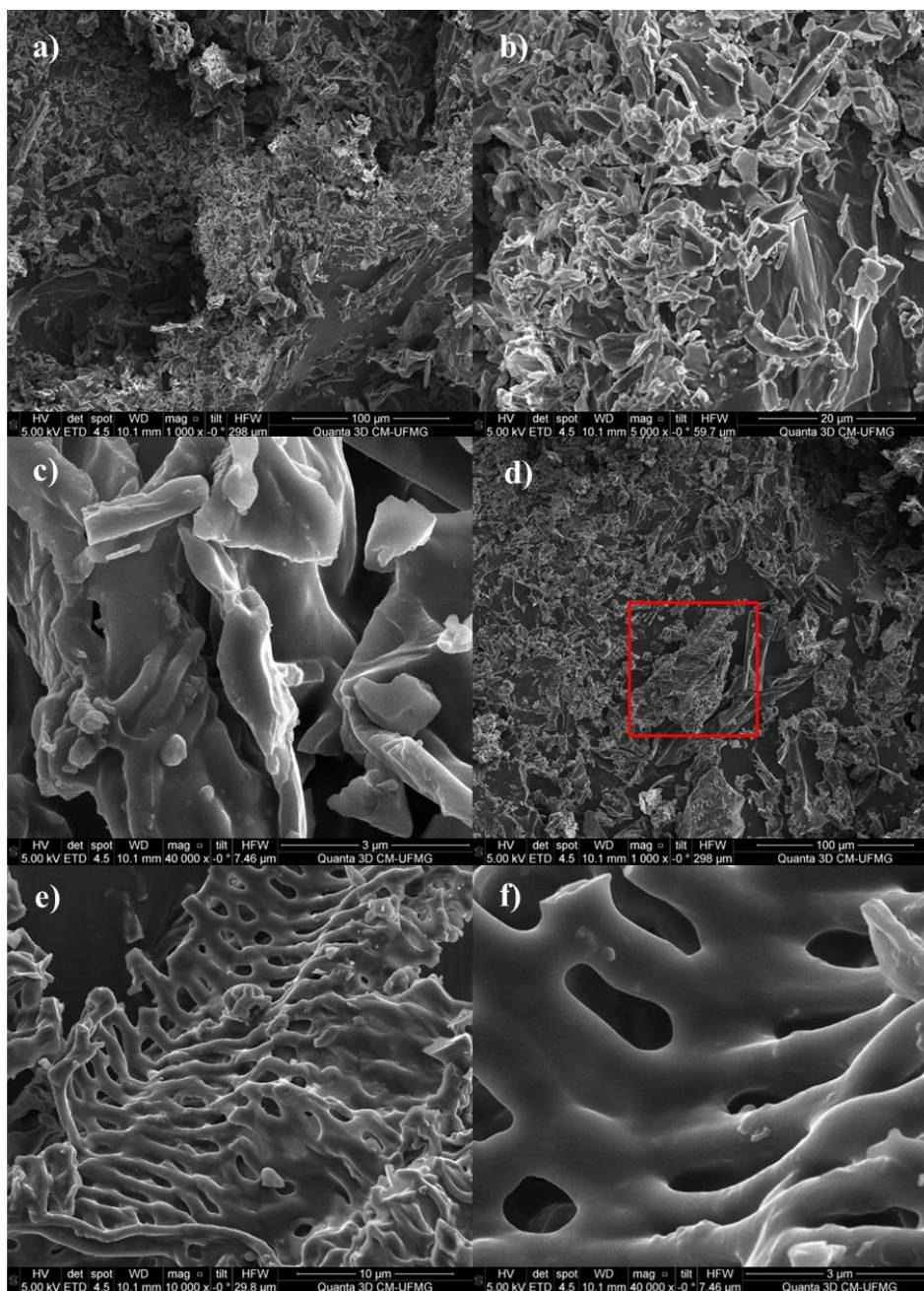
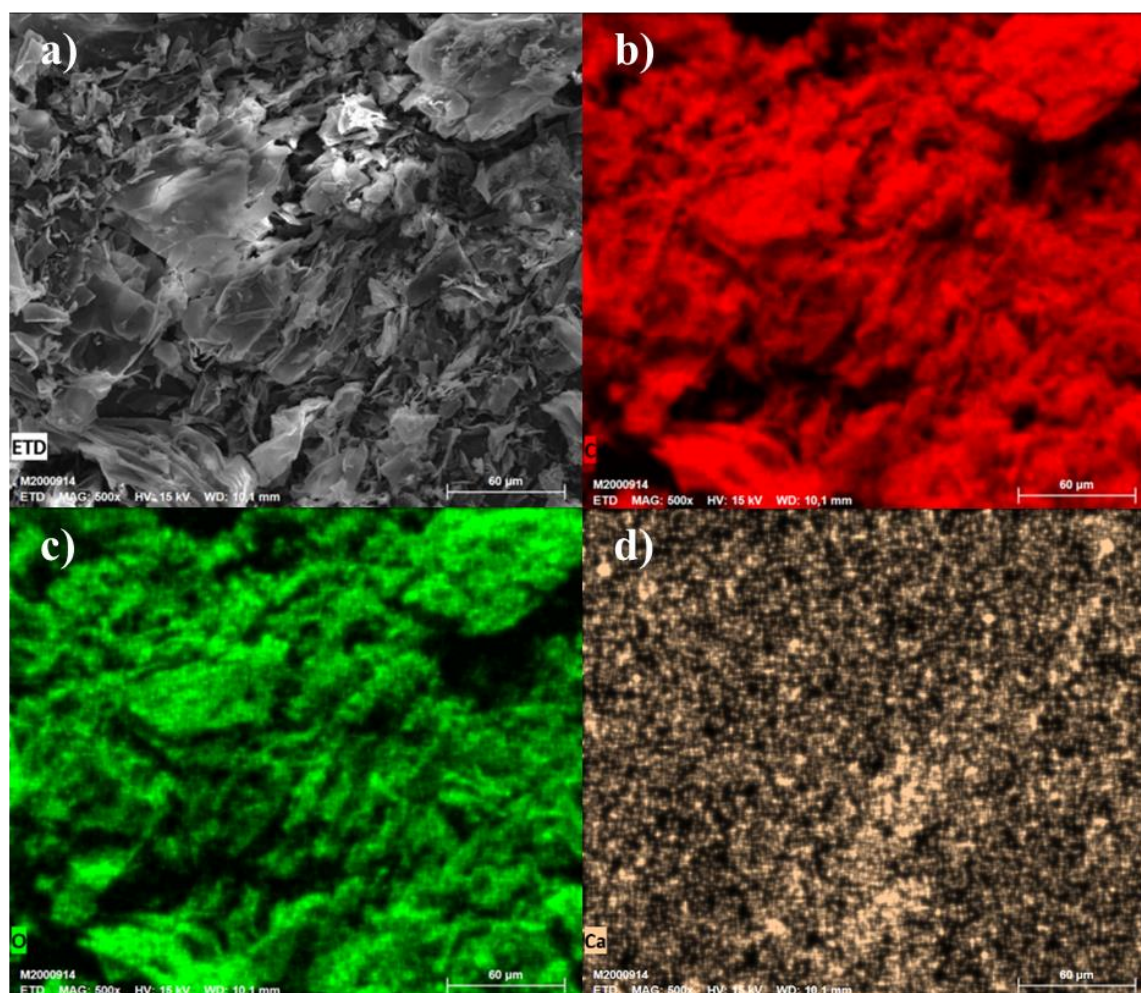


Figura 41- Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos biocarvões aumentados em a) 100 μm; b) 20 μm; c) 3 μm, d) 100 μm, e) 10 μm e f) 3 μm; do biocarvão TLOF-2.

Apresenta um aspecto diferente, com uma determinada organização, com uma matriz muito suave, provavelmente devido à ação do óleo de fusel, que ao solubilizar o bagaço deixou um biocarvão com estrutura em forma de esqueleto, rico em carbono. Esta é uma imagem muito diferente da encontrada na literatura para biocarvões de processos de liquefação ou pirólise.



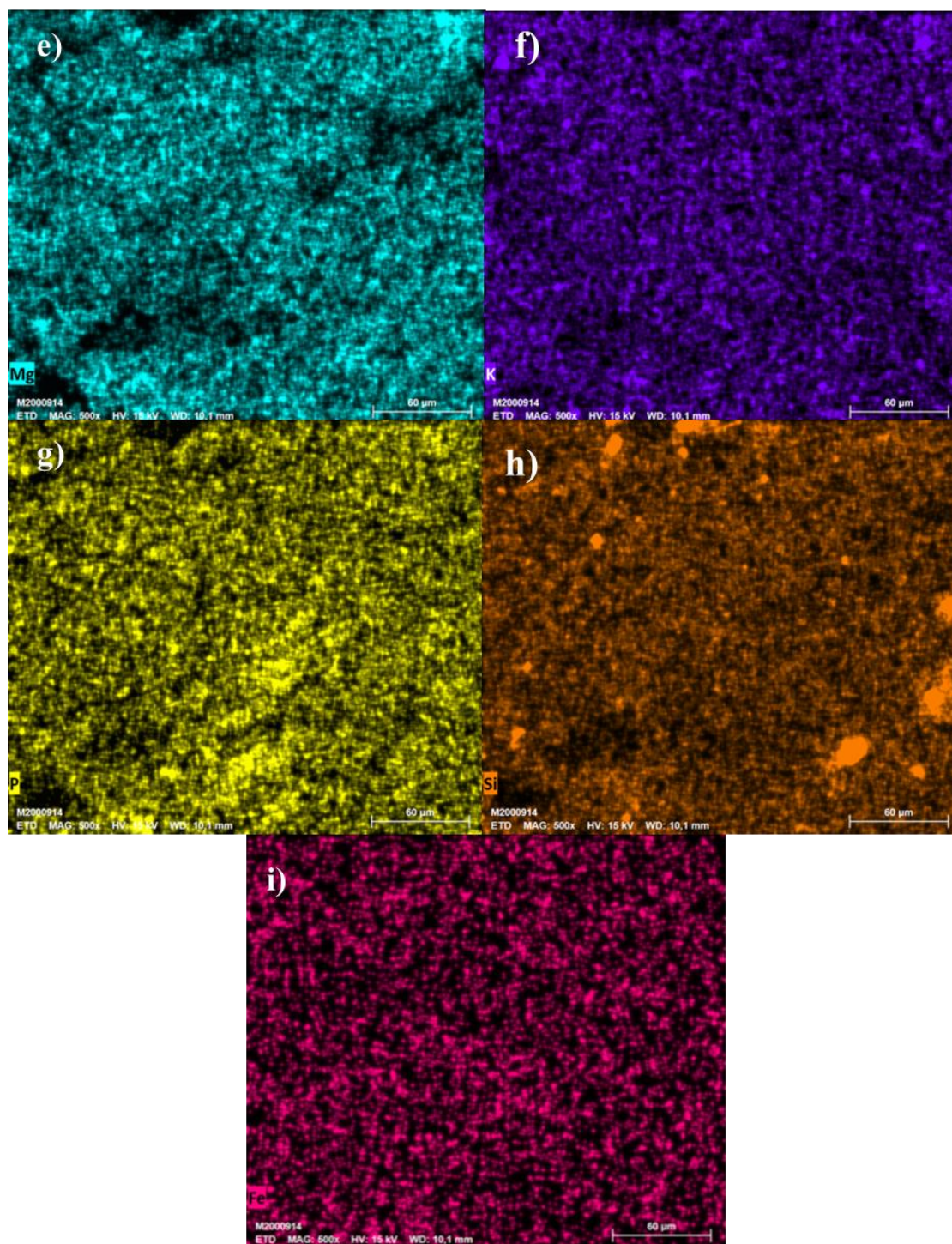


Figura 42- Mapa de distribuição dos elementos identificados por meio do MEV-EDS no biocarvão TLOF-2. a) EDT; b) C; c) O; d) Ca; e) Mg; f) K; g) P; h) Si e i) Fe.

A Figura 42 mostra que os principais elementos encontrados foram Ca, Mg, K, P, Si e Fe, além de C e O e estão distribuídos homogeneamente, principalmente carbono e oxigênio,

que correspondem à matriz principal. A inspeção visual ilustra diferentes formas de microestruturas de biocarvão. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram estruturas desorganizadas, fibrosas, mas não microporosas, como as típicas do carvão produzido por pirólise de biomassa.

Pode-se dizer que o biocarvão resultante do processo de óleo de fusel possui compostos inorgânicos em sua superfície e possui estabilidade térmica excepcional, que pode ser explorada não apenas como fonte de energia, mas como um biocarvão termicamente estável.

4.4 Conclusões parciais

Conclui-se que o óleo fúsel, solvente formado por álcoois superiores, apresentou eficiente desempenho no processo de conversão do bagaço de cana-de-açúcar em produtos líquidos, resultando na conversão de 91% da biomassa e um rendimento em biocarvão equivalente a 9%, mostrando que o óleo fúsel propiciou maior degradação dos biopolímeros, estabilização dos fragmentos e solubilização de compostos polares de alta massa molecular.

A análise elementar do biocrude após destilação revelou que o conteúdo de oxigênio reduziu consideravelmente em comparação à biomassa precursora, levando a um aumento do seu poder calorífico superior.

Vale ressaltar que devido à presença de álcoois e ésteres de longas cadeias alquílicas, os resultados de composição química apresentados pela cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas mostraram que houve reação de esterificação entre os constituintes ácidos e os álcoois do óleo fúsel.

Verificou-se que a mistura do diesel marítimo com 5% do biocrude (resíduo atmosférico após destilação) apresentou valores para seus principais parâmetros de qualidade dentro dos limites permitidos estabelecidos pela resolução da ANP 52/2010, mostrando o potencial desta blenda como combustível marítimo alternativo.

CAPÍTULO V- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostrou ser possível converter o bagaço de cana-de-açúcar em biocrude e biocarvão via liquefação a 300 °C, usando-se 10 bar de nitrogênio, 100 rpm de agitação e 30 minutos de processamento, na presença de água, etanol anidro e etanol hidratado, além de óleo fúsel.

Os resultados mostraram que tanto os solventes como os catalisadores básicos influenciaram nas características dos produtos líquidos obtidos, sendo que etanol anidro produziu alto conteúdo de ésteres, além de furanos e açúcares. Já o etanol hidratado favoreceu, principalmente, a formação de ésteres, sendo que os ésteres foram altamente influenciados pela presença dos catalisadores residuais alcalinos. Ou seja, os catalisadores favoreceram não só a liquefação, mas a esterificação, que é uma espécie de *upgrading* do produto, em um único estágio.

O uso de catalisadores residuais de carbonato de cálcio de casca de caranguejo e sururu foram utilizados nos processos. Estas fontes de carbonato de cálcio advindos de pesca mostraram-se viáveis à conversão de bagaço de cana-de-açúcar em biocrude. Destaca-se a vantagem de utilização de resíduos de casca de caranguejo e de carapaça de sururu como catalisadores, pois apresenta custo consideravelmente pequeno se comparado aos catalisadores convencionais e também reaproveita um resíduo que geralmente é descartado ao ar livre sem qualquer tratamento, com impacto ambiental.

A liquefação com etanol mostrou ser mais fácil de ser elaborada para retirada do excesso de solvente via rotaevaporação do que com a água, que demandou extração líquido-líquido, usando diferentes solventes. No caso do óleo fusel, como as temperaturas de ebulição dos seus constituintes são também elevadas, a rotaevaporação poderá levar a perdas dos constituintes do biocrude. Solventes diferentes levam a biocrudes com constituintes diferentes, mas o uso de álcoois parece ser mais vantajoso que a água.

O trabalho também mostrou que os biocarvões podem ser usados para diferentes aplicações, inclusive como catalisador de grande disponibilidade e baixo custo, eficiente para desoxigenação de ácido oleico para a geração de hidrocarbonetos, sendo capaz de realizar

desoxigenação, majoritariamente, por descarboxilação do material de partida. Este catalisador permitiu a utilização de apenas 10 bar de N₂, para os processos de desoxigenação catalítica. Ressalta-se que o nitrogênio é um gás barato e que não oferece problemas de segurança, ao contrário do H₂, comumente utilizado.

Trabalhos Futuros

- 1- Utilizar HPLC-MS para análise de biocrude ou cromatografia bidimensional CGxCG para maior compreensão da composição dos produtos formados.
- 2- Utilizar membranas para separação do biocrude da fração aquosa.
- 3- Quantificar o cálcio lixiviado no biocrude via ICP-OES.
- 4- Como continuidade da proposta deste trabalho blendas biocrude/diesel marítimo com maiores percentuais de biocrude devem ser testadas. Blendas com diesel fóssil também são passíveis de serem utilizadas e precisam ser investigadas.
- 5- Testar os biocarvões como adsorvente na área ambiental.
- 6- Testar os biocarvões para uso agronômico, levando nutrientes á cultura, especialmente de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

- ABDULKARIM, Abdulwadud *et al.* Extraction and Characterisation of Chitin and Chitosan from Mussel Shell. *Civil and Environmental Research*, v. 3, n. 2, p. 108–114, 2013.
- AKHTAR, Javaid; AMIN, Nor Aishah Saidina. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 3, p. 1615–1624, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.054>>.
- ALSULTAN, G. Abdulkareem *et al.* Deoxygenation of waste cooking to renewable diesel over walnut shell-derived nanorode activated carbon supported CaO-La₂O₃ catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 151, n. August, p. 311–323, 2017.
- ALVES, Magno José *et al.* Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, v. 89, p. 119–127, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.005>>.
- ASIKIN-MIJAN, N. *et al.* Catalytic deoxygenation of triglycerides to green diesel over modified CaO-based catalysts. *RSC Advances*, v. 7, n. 73, p. 46445–46460, 2017.
- ASIKIN-MIJAN, N. *et al.* Pyrolytic-deoxygenation of triglyceride via natural waste shell derived Ca(OH)₂ nanocatalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016.
- ASIKIN-MIJAN, N. *et al.* Pyrolytic-deoxygenation of triglycerides model compound and non-edible oil to hydrocarbons over SiO₂-Al₂O₃ supported NiO-CaO catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 129, n. October 2017, p. 221–230, 2018.
- AWAD, Omar I. *et al.* Using fusel oil as a blend in gasoline to improve SI engine efficiencies: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 69, n. November 2016, p. 1232–1242, 2017.
- BALAT, M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 3: Reactions of liquefaction. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, v. 30, n. 7, p. 649–659, 2008.
- BATISTA, Estela M.C.C. *et al.* Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, 2018.
- BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, Sergio P. Obtenção e caracterização de a-quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.
- BESSLER, Karl E.; RODRIGUES, Laécio C. Os polimorfos de carbonato de cálcio - Uma síntese fácil de aragonita. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 178–180, 2008.
- BOERJAN, W; RALPH, J; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. *Annu Rev Plant Biol*, v. 54, p. 519–546, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14503002>>.
- BOULLOSA-EIRAS, Sara *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 223, p. 44–53, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.044>>.
- BRAND, Steffen *et al.* Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters. *Energy*, v. 59, p. 173–182, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.06.049>>.
- BRAND, Steffen; KIM, Jaehoon. Liquefaction of major lignocellulosic biomass constituents in supercritical ethanol. *Energy*, v. 80, p. 64–74, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.11.043>>.
- BU, Quan *et al.* A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 470–477, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>>.
- CARDOSO, Claudia Cristina *et al.* Residue-Based CaO Heterogeneous Catalysts from Crab and Mollusk Shells for FAME Production Via Transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2019.
- CARPIO, Lucio Guido Tapia; SIMONE DE SOUZA, Fábio. *Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in Brazil: Scenarios of cost reductions. Renewable Energy*. [S.l.: s.n.], 2017
- CHAKRABARTY, Debojit; MAHAPATRA, Samiran. Aragonite crystals with unconventional

morphologies. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 11, p. 2953–2957, 1999.

CHEN, Xiaohong *et al.* Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. *Applied Surface Science*, v. 346, p. 223–231, 2015a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.014>>.

CHEN, Xiaohong *et al.* Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. *Applied Surface Science*, v. 346, p. 223–231, 2015b.

CHENG, Meng; SUN, Shengtong; WU, Peiyi. Microdynamic changes of moisture-induced crystallization of amorphous calcium carbonate revealed: Via in situ FTIR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019.

CHENG, Shuna *et al.* Highly efficient liquefaction of woody biomass in hot-compressed alcohol-water co-solvents. 2010, [S.l.: s.n.], 2010.

CHENG, Shuna *et al.* Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water-ethanol co-solvent. *Polymer Degradation and Stability*, 2012.

CHUMPOO, Jade; PRASASSARAKICH, Pattarapan. Bio-oil from hydro-liquefaction of bagasse in supercritical ethanol. *Energy and Fuels*, v. 24, n. 3, p. 2071–2077, 2010.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira de Café, Safra 2015. *Monitoramento Agrícola*, v. 2, n. 9, p. 1–104, 2015. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>.

CORDEIRO, Guilherme Chagas; TOLEDO FILHO, Romildo Dias; FAIRBAIRN, Eduardo De Moraes Rego. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 82–86, 2009.

CORREIA, L M *et al.* Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. *Bioresource Technology*, v. 151, p. 207–213, 2014.

DEMIRBAS, Ayhan. *Biorefineries: For biomass upgrading facilities*. [S.l.: s.n.], 2010.

DIVBAND HAFSHEJANI, Laleh *et al.* Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*, 2016.

DOS SANTOS, M.L. *et al.* Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. *Química Nova*, v. 34, n. 3, 2011.

EL-GENDY, Nour Sh; HAMDY, A.; ABU AMR, Salem S. An investigation of biodiesel production from wastes of seafood restaurants. *International Journal of Biomaterials*, v. 2014, 2014.

ELLIOTT, Douglas C. *et al.* Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresource Technology*. [S.l.: s.n.], 2015

EMPRESA DE PEQUISA ENERGÉTICA. *IMO 2020: A nova regulamentação de combustíveis marítimos*. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <www.epe.gov.br>. , 2019

FENG LONG, Feng *et al.* Thermochemical conversion of waste acidic oil into hydrocarbon products over basic composite catalysts. *Journal of Cleaner Production*, v. 234, p. 105–112, 2019.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd. *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. [S.l.: s.n.], 2011.

FERREIRA, Marcela C.; MEIRELLES, Antonio J.A.; BATISTA, Eduardo A.C. Study of the fusel oil distillation process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 6, p. 2336–2351, 2013.

GAO, Ningbo *et al.* Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014.

GOLLAKOTA, A. R.K.; KISHORE, Nanda; GU, Sai. *A review on hydrothermal liquefaction of biomass*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l.: s.n.], 2018

GOMEZ-SERRANO, V. *et al.* FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1996.

GOPI, Shanmukhaprasad; SUBRAMANIAN, V K; PALANISAMY, K. Aragonite – calcite – vaterite : A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO₃ in the presence of DTPA. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 5, p. 1906–1912, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.048>>.

GUILHEN, Sabine Neusatz. *Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas*. 2018. 324 f. Universidade de São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-13092018-144036/pt-br.php>>.

GUO, Gia Luen *et al.* Characterization of enzymatic saccharification for acid-pretreated lignocellulosic materials with different lignin composition. *Enzyme and Microbial Technology*, 2009.

HOGNON, Céline *et al.* Comparison of pyrolysis and hydrothermal liquefaction of *Chlamydomonas reinhardtii*. Growth studies on the recovered hydrothermal aqueous phase. *Biomass and Bioenergy*, v. 73, p. 23–31, 2015.

HU, Shengyang; WANG, Yun; HAN, Heyou. Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 8, p. 3627–3635, 2011.

HU, Yamin *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, n. October 2017, p. 162–170, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.016>>.

HUANG, Hua Jun *et al.* Thermochemical liquefaction characteristics of sewage sludge in different organic solvents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 109, p. 176–184, 2014.

HUANG, Hua Jun *et al.* Thermochemical liquefaction of rice husk for bio-oil production with sub- and supercritical ethanol as solvent. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 102, p. 60–67, 2013.

HUANG, Hua Jun; YUAN, Xing Zhong. *Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. Progress in Energy and Combustion Science*. [S.l.: s.n.], 2015

IEDA, Noboru *et al.* Esterification of long-chain acids and alcohols catalyzed by ferric chloride hexahydrate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008.

ISLAM, Kh Nurul *et al.* Characterisation of calcium carbonate and its polymorphs from cockle shells (*Anadara granosa*). *Powder Technology*, v. 213, n. 1, p. 188–191, 2011.

ISLAM, Md Shariful *et al.* Adsorption capability of activated carbon synthesized from coconut shell. *Carbon Letters*, v. 20, n. 1, p. 1–9, 2016.

JOVANOVSKI, Gligor *et al.* Minerals from Macedonia. IV. Discrimination between some carbonate minerals by FTIR spectroscopy. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen*, 2002.

KALINKIN, A. M. *et al.* Chemical interaction of calcium oxide and calcium hydroxide with CO₂ during mechanical activation. *Inorganic Materials*, 2005.

KARAGOZ, S *et al.* Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K₂CO₃ concentration and biomass/water ratio on products distribution. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 1, p. 90–98, jan. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405001185>>.

KARAGÖZ, Selhan *et al.* Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass. *Fuel*, v. 83, n. 17–18, p. 2293–2299, 2004.

KARAGÖZ, Selhan *et al.* Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K₂CO₃ concentration and biomass/water ratio on products distribution. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 1, p. 90–98, 2006.

KARATZOS, Sergios *et al.* Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 11, n. 2, p. 344–362, 2017.

KIM, Hee Soo *et al.* Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta*, v. 451, n. 1–2, p. 181–188, 2006.

LAI, Fa ying *et al.* Liquefaction of sewage sludge in ethanol-water mixed solvents for bio-oil and biochar products. *Energy*, 2018.

LARISSA NOEMÍ SILVA. *Síntese e Caracterização de Biocombustíveis Drop-in a partir dos Óleos da Macaúba*. 2016. 144 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

LAVANYA, Melcureraj *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, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.013>>.

LI, Hugang *et al.* Biogas liquid digestate grown *Chlorella* sp. for biocrude oil production via hydrothermal liquefaction. *Science of the Total Environment*, 2018.

LIN, Yan *et al.* A study on co-pyrolysis of bagasse and sewage sludge using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Energy Conversion and Management*, 2017.

LIN, Yuyu *et al.* Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor. *Energy and Fuels*, v. 24, n. 10, p. 5686–5695, 2010.

LIU, Xiaoning; SHEN, Feng; QI, Xinhua. Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw. *Science of The Total Environment*, v. 666, p. 694–702, maio 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719307211>>.

LIU, Zhengang; ZHANG, Fu Shen. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 12, p. 3498–3504,

2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.009>>.

LIU, Zhengang; ZHANG, Fu Shen; WU, Jianzhi. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, Lido 2x. este artigo mostra uma interessante aplicação dos biochars obtidos a partir de liquefação hidrotermal e pirólise lenta de pinewood à 300 °C e 700 °C, respectivamente., v. 89, n. 2, p. 510–514, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.042>>.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

LUQUE, Rafael; CAMPELO, Juan; CLARK, James. *Handbook of biofuels production*. [S.l.: s.n.], 2011.

MADHU, Devarapaga *et al.* An economically viable synthesis of biodiesel from a crude *Milletia pinnata* oil of Jharkhand, India as feedstock and crab shell derived catalyst. *Bioresource Technology*, v. 214, p. 210–217, 2016.

MATHUR, Nawal K.; NARANG, Chander K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education*, v. 67, n. 11, p. 938, 1990.

MAZAHERI, Hossein *et al.* Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 19, p. 7641–7647, 2010a.

MAZAHERI, Hossein *et al.* Subcritical water liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of catalysts. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 2, p. 745–751, jan. 2010b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852409010761>>. Acesso em: 19 ago. 2017.

MELO, Leônidas C.A. *et al.* Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw-derived biochar. *BioResources*, 2013.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *ESTUDOS DA RESOLUÇÃO CNPE Nº 18/2019 Comitê de Avaliação do Abastecimento de Combustíveis Aquaviários Sumário Executivo*. . Brasília: [s.n.], 2019

MINOWA, Tomoaki; ZHEN, Fang; OGI, Tomoko. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 13, n. 1–3, p. 253–259, 15 jun. 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089684469800059X>>. Acesso em: 22 fev. 2018.

MORADI-CHOGHAMARANI, Farzad; MOOSAVI, Ali Akbar; BAGHERNEJAD, Majid. Determining organo-chemical composition of sugarcane bagasse-derived biochar as a function of pyrolysis temperature using proximate and Fourier transform infrared analyses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 9, 2019.

MOREIRA, Júlia de B. D.; REZENDE, Daniel B. De; PASA, Vânia M. D. Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. *Fuel*, v. 269, p. 117253, 2020.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, v. 38, n. 14, p. 1995–2001, 2000.

MORTENSEN, P. M. *et al.* A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, v. 407, n. 1–2, p. 1–19, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>>.

MURTI, Galuh Wirama. The Effect Of Ethanol/Water On Lignocellulosic Biomass And Cellulose Liquefaction. n. August, p. 64, 2017.

NAZARI, Laleh *et al.* Hydrothermal liquefaction of woody biomass in hot-compressed water: Catalyst screening and comprehensive characterization of bio-crude oils. *Fuel*, v. 162, p. 74–83, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.055>>.

ÓRFÃO, J. J M; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. *Thermochimica Acta*, v. 380, n. 1, p. 67–78, 2001.

PAHLA, G. *et al.* Energy densification of animal waste lignocellulose biomass and raw biomass. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 24, p. 168–175, 2017.

PALOMINO, Alejandra *et al.* The storage stability of biocrude obtained by the hydrothermal liquefaction of microalgae. *Renewable Energy*, 2020.

PAN, Zi qian *et al.* Highly efficient conversion of camphor tree sawdust into bio-oil and biochar

products by liquefaction in ethanol-water cosolvent. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 186–198, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.006>>.

PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D. Fusel oil: Composition, removal and potential utilization. *International Sugar Journal*, 2002.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S. *Introduction to Spectroscopy third edition*. Thomson Learning, Inc. [S.l: s.n.], 2001

PENG, Xin *et al.* Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. *Fuel Processing Technology*, v. 129, p. 8–14, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.016>>.

PERCOT, Aline; VITON, Christophe; DOMARD, Alain. Optimization of chitin extraction from shrimp shells. *Biomacromolecules*, v. 4, n. 1, p. 12–18, 2003.

PEREIRA, Marcos Roberto do Nascimento *et al.* Ca(OH)₂ nanoplates supported on activated carbon for the neutralization/removal of free fatty acids during biodiesel production. *Fuel*, v. 221, n. June 2017, p. 469–475, 2018.

PEREIRA, Paulo H. F. *et al.* Preparação e caracterização de materiais híbridos celulose/NbOPO₄.nH₂O a partir de celulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros*, v. 22, n. 1, p. 88–95, 27 jan. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000100015&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 2 maio 2019.

PEREIRA, Paulo H. Fernandes *et al.* Sugarcane bagasse pulping and bleaching: Thermal and chemical characterization. *BioResources*, 2011.

PÉREZ, Eduardo R.; CARDOSO, Daniel R.; FRANCO, Douglas W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 10–12, 2001.

PETROBRÁS. *Curso de formação de operadores de refinaria – Processos de refino*. Curitiba: [s.n.], 2002.

POULENAT, Gaëlle; SENTENAC, Sabine; MOULOUNGUI, Zéphirin. Fourier-Transform Infrared Spectra of Fatty Acid Salts— Kinetics of High-Oleic Sunflower Oil Saponification. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 6, n. 4, p. 305–310, 2003.

PRAIKAEW, Wanichaya *et al.* Synthesis of glycerol carbonate from dimethyl carbonate and glycerol using CaO derived from eggshells. 2018, [S.l: s.n.], 2018.

QIAN, Kezhen *et al.* Effects of biomass feedstocks and gasification conditions on the physiochemical properties of char. *Energies*, v. 6, n. 8, p. 3972–3986, 2013.

QIAN, Yejian *et al.* Structural analysis of bio-oils from sub- and supercritical water liquefaction of woody biomass. *Energy*, v. 32, n. 3, p. 196–202, 2007.

QIU, Qianyuan *et al.* A comparative investigation on direct carbon solid oxide fuel cells operated with fuels of biochar derived from wheat straw, corncob, and bagasse. *Biomass and Bioenergy*, 2019.

RAFIQUL, Islam *et al.* Study on co-liquefaction of coal and bagasse by Factorial Experiment Design Method. *Fuel processing technology*, v. 68, n. 1, p. 3–12, 2000.

RAMDANI, Nouredine *et al.* Effect of crab shell particles on the thermomechanical and thermal properties of polybenzoxazine matrix. *Materials and Design*, 2014.

RAMIREZ, Jerome A.; BROWN, Richard J.; RAINEY, Thomas J. *A review of hydrothermal liquefaction bio-crude properties and prospects for upgrading to transportation fuels*. *Energies*. [S.l: s.n.], 2015

RAMSURN, Hema. *Gasification, Liquefaction and Deoxy-Liquefaction of Switchgrass using Sub- and Supercritical*. 2013. 209 f. Faculty of Auburn University, 2013.

ROHIM, Rohazriny *et al.* Characterization of Calcium Oxide Catalyst from Eggshell Waste. *Advances in Environmental Biology*, v. 8, n. 22, p. 35–38, 2014.

SANTANA, KATHAMANIA VANESSA REZENDE. *CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE ESTERCO BOVINO EM MICRO E MACROESCALA COM VISTAS A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS E PRODUTOS DA QUÍMICA FINA*. 2017. 146 f. Universidade Federal de Sergipe, 2017.

SCALDAFERRI, Cristiane Almeida; PASA, Vânia Márcia Duarte. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. *Chemical Engineering Journal*, v. 370, n. November 2018, p. 98–109, 2019a.

SCALDAFERRI, Cristiane Almeida; PASA, Vânia Márcia Duarte. Production of jet fuel and green

diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. *Fuel*, v. 245, n. December 2018, p. 458–466, 2019b.

SHAABAN, A. *et al.* Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. 2013, [S.l: s.n.], 2013.

SHAMSUL, N. S.; KAMARUDIN, S. K.; RAHMAN, N. A. *Conversion of bio-oil to bio gasoline via pyrolysis and hydrothermal: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews.* [S.l: s.n.], 2017

SHAOO, S.; SEYDIBEYOGLU, M. O.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. *Biomass and bioenergy*, v. 35, n. 10, p. 4230–4237, 2011.

SILVA, Társila S. *et al.* Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by *Mytilus falcatus* waste. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 24, p. 19927–19937, 2017.

SINGH, Balwant *et al.* *Biochar: A Guide to Analytical Methods.* [S.l: s.n.], 2017.

SINGH, Rawel *et al.* Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers. *Bioresource Technology*, 2014.

SJÖTRÖM, Eero. *Wood chemistry, fundamentals and applications.* 2nd ed. ed. [S.l: s.n.], 1993.

SOLMAZ, Hamit. Combustion, performance and emission characteristics of fusel oil in a spark ignition engine. *Fuel Processing Technology*, 2015.

STREZOV, Vladimir *et al.* Assessment of the thermal processing behavior of tobacco waste. *Energy and Fuels*, 2012.

TAUFIQ-YAP, Y. H.; LEE, H. V.; LAU, P. L. Transesterification of *Jatropha curcas* oil to biodiesel by using short necked clam (*orbicularia orbiculata*) shell derived catalyst. *Energy, Exploration & Exploitation*, v. 30, n. 5, p. 853–866, 2012.

TEKIN, Kubilay; KARAGÖZ, Selhan; BEKTAŞ, Sema. Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 72, p. 134–139, 2012.

TOOR, Saqib S. *et al.* Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 413–419, 2013.

TOOR, Saqib Sohail; ROSENDAHL, Lasse; RUDOLF, Andreas. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, 2011a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>>.

TOOR, Saqib Sohail; ROSENDAHL, Lasse; RUDOLF, Andreas. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, 2011b.

UNICAMP *et al.* Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação. v. 1, p. 60, 2013.

USP. Criticalidade. São Paulo: Departamento de Física Geral, [S.d.]. p. 28. Disponível em: <<http://fge.if.usp.br/~oliveira/term082ed.pdf>>.

VAGENAS, N. V.; GATSOULI, A.; KONTOYANNIS, C. G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. *Talanta*, v. 59, n. 4, p. 831–836, 2003.

VAN, Thuy Chu *et al.* Global impacts of recent IMO regulations on marine fuel oil refining processes and ship emissions. *Transportation Research Part D*, v. 70, n. April, p. 123–134, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trd.2019.04.001>>.

WALKER, Tony R. *et al.* Environmental Effects of Marine Transportation. *World Seas: an Environmental Evaluation.* [S.l: s.n.], 2019. .

WIBOWO, N. *et al.* Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2007.

WRAY, John L.; DANIELS, Farrington. Precipitation of Calcite and Aragonite. *Journal of the American Chemical Society*, 1957.

XU, Chunbao; LANCASTER, Jody. Conversion of secondary pulp/paper sludge powder to liquid oil products for energy recovery by direct liquefaction in hot-compressed water. *Water research*, v. 42, n. 6–7, p. 1571–1582, 2008.

XU, F. *et al.* Comparative study of alkali- and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Research*, 2006.

XU, Junming *et al.* Integrated catalytic conversion of waste triglycerides to liquid hydrocarbons for

aviation biofuels. *Journal of Cleaner Production*, v. 222, p. 784–792, 2019.

YAMAZAKI, Jun; MINAMI, Eiji; SAKA, Shiro. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. *Journal of Wood Science*, v. 52, n. 6, p. 527–532, 2006.

YANG, Haiping *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YIN, Sudong *et al.* Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 10, p. 3657–3664, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.058>>.

YOKOYAMA, Shin-ya *et al.* Liquid fuel production from sewage sludge by catalytic conversion using sodium carbonate. *Fuel*, v. 66, n. 8, p. 1150–1155, 1987.

YUAN, Zhongshun *et al.* Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 23, p. 9308–9313, 2010.

ZEB, Hassan; RIAZ, Asim; KIM, Jaehoon. Understanding the effect of biomass-to-solvent ratio on macroalgae (*Saccharina japonica*) liquefaction in supercritical ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 120, p. 65–74, 2017.

ZHAI, Yunbo *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge for different sizes and heating rates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 107, n. 3, p. 1015–1022, 2012.

ZHANG, Linghong; CHAMPAGNE, Pascale; (CHARLES) XU, Chunbao. Bio-crude production from secondary pulp/paper-mill sludge and waste newspaper via co-liquefaction in hot-compressed water. *Energy*, 2011.

ZHONG, Chongli; WEI, Xiaomin. A comparative experimental study on the liquefaction of wood. *Energy*, v. 29, n. 11, p. 1731–1741, 2004.

ZHU, Wei Wei *et al.* Cornstalk liquefaction in methanol/water mixed solvents. *Fuel Processing Technology*, v. 117, p. 1–7, 2014.

ZOU, Xianwu *et al.* Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcoholic solvents. *Energy and Fuels*, v. 23, n. 10, p. 5213–5218, 2009.

APÊNDICE A- BALANÇO DE MASSAS E DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTHERMAL DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

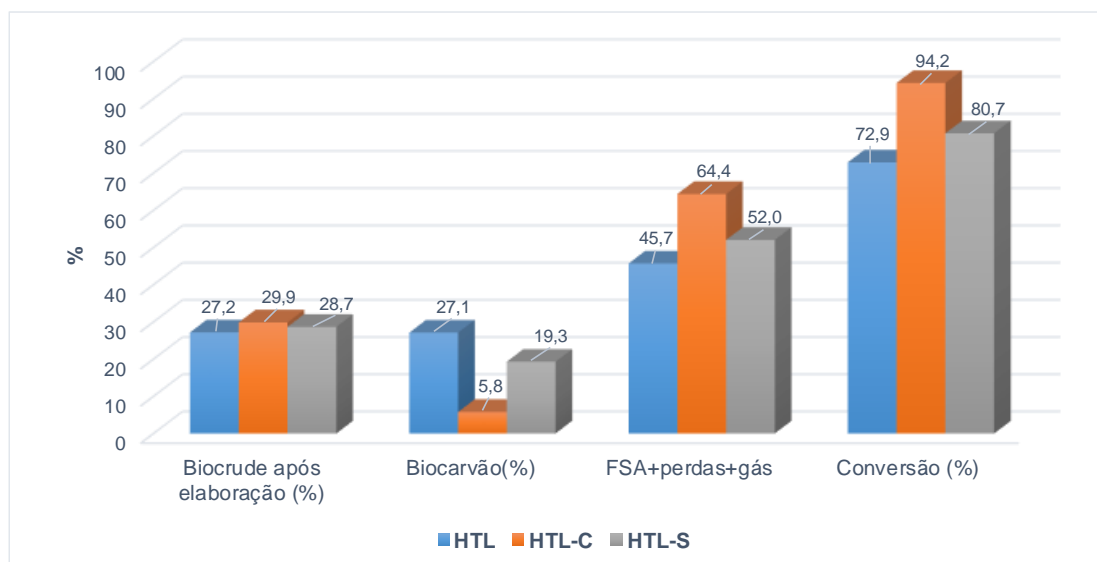


Figura A1- Efeitos das diferentes liquefações hidrotérmicas sobre o rendimento do biocrude após elaboração, resíduo sólido e conversão.

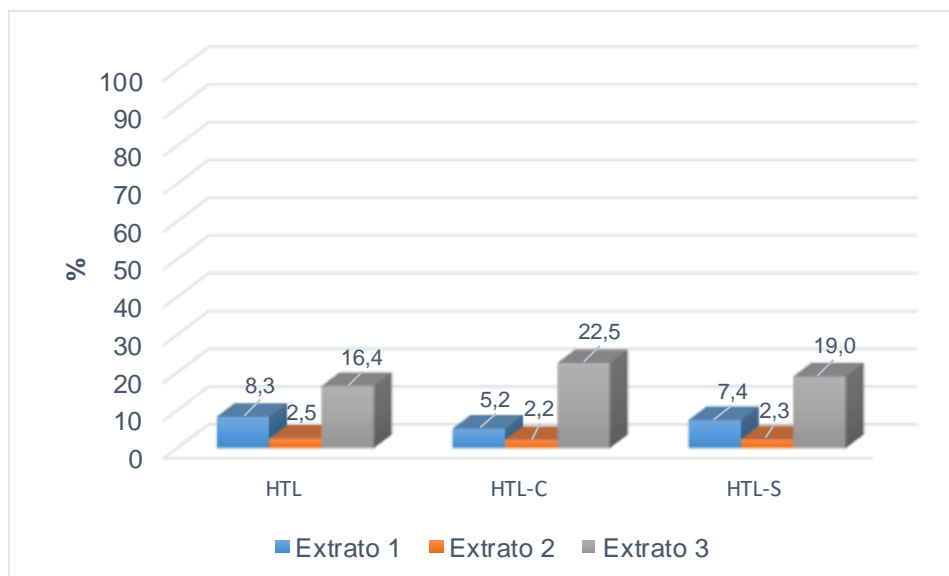


Figura A2- Distribuição de produtos da liquefação hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar. Extrato 1= éter etílico; Extrato 2= acetato de etila; Extrato 3= acetona.

APÊNDICE B- COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR GC-EM NOS EXTRATOS VIA LIQUEFAÇÃO HIDROTHERMAL

Tabela B1- Compostos identificados nos extratos do biocrude por CG-EM no processo de
liquefação hidrotermal na ausência de catalisador (HTL)

Área (%)	Compostos	Classe	Fórmula	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
HTL-éter				
43,7	Ácido acético	ácido carboxílico	C ₂ H ₄ O ₂	60,05
4,3	Furfural	aromático	C ₅ H ₄ O ₂	96,09
0,5	2-metil- 2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₆ H ₈ O ₂	96,13
1,1	1-(2-furanyl)- etanona	cetona	C ₆ H ₆ O ₂	110,11
2,3	5-metilfurfural	aromático	C ₆ H ₆ O ₂	110,11
8,1	Fenol	fenol	C ₆ H ₆ O	94,11
0,5	Heptano-3,6-diona	cetona	C ₇ H ₁₂ O ₂	128,17
3,1	3-metil-1,2-ciclopentadiona	cetona	C ₆ H ₈ O ₂	112,13
0,3	2-acetil-5-metilfurano	furano	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
0,6	3-metilfenol	fenol	C ₇ H ₈ O	108,14
6,4	2-metoxifenol	fenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
5,6	4-etilfenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16
0,5	1,2-benzenodiol	fenol	C ₆ H ₆ O ₂	110,10
1,4	1,4-benzenodiol	fenol	C ₆ H ₆ O ₂	110,11
1,3	4-etil-2-metoxifenol	fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19
1,3	2-metil-1,4-benzenodiol	fenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
10,2	2,6-dimetoxifenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,12
1,2	4-hidroxi-benzaldeído	aldeído	C ₇ H ₆ O ₂	122,11
0,7	1-(3-hidroxifenil)-etanona	cetona	C ₈ H ₈ O ₂	136,15
1,8	4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído	aldeído	C ₈ H ₈ O ₃	152,15
0,2	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)- etanona	cetona	C ₉ H ₁₀ O ₃	166,17
1,4	Hidroxitolueno butilado	fenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220,35
1,0	4-hidroxi-3-5-dimetoxi-benzaldeído	aldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	182,17
0,9	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)- etanona	cetona	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196,20
1,1	bis(2-metilpropil)-1,2-benzenodicarboxilato	éster	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,34
0,3	3-acetil-3-metil-4-oxatriciclo[3,3,0,0(2,8)]oct-6-eno	hidrocarboneto	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164,20
0,4	14-metil-pentadecanoato de metila	éster	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,45
HTL-acetato de etila				
5,4	Acetato de etila	éster	C ₄ H ₈ O ₂	88,11
1,6	Benzeno	aromático	C ₆ H ₆	78,11
52,5	Hexadecanoato de metila	éster	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	128,11
40,6	(z)-9-octadecenoato de metila	éster	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,49
HTL-acetona				

45,0	3-metil-1-butanol	álcool	C ₅ H ₁₂ O	88,15
3,8	2-metil-1-butanol	álcool	C ₅ H ₁₂ O	88,148
1,3	Etil-benzeno	aromático	C ₈ H ₁₀	106,17
9,8	1,2-dimetilbenzeno	aromático	C ₈ H ₁₀	106,17
3,5	1,4-dimetilbenzeno	aromático	C ₈ H ₁₀	106,17
0,3	Fenol	fenol	C ₆ H ₆ O	94,11
0,7	2-metoxifenol	fenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,11
16,0	4-etilfenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16
2,2	4-etil-2-metoxifenol	fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19
3,7	2,6-dimetoxi fenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16
3,8	Hexadecanoato de metila	éster	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,45
5,4	(z,z)-9,12-octadecadienoato de metila	éster	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,50
4,5	9-octadecenoato de metila	éster	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,45

Tabela B2- Compostos identificados nos extratos do biocrude no processo de liquefação hidrotermal na presença de catalisador à base de sururu (HTL-S)

Área (%)	Compostos	Classes	Fórmula	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
HTL-S éter				
6,51	Acetato de etila	éster	C ₄ H ₈ O ₂	88,11
12,62	Ácido acético	ácido	C ₂ H ₄ O ₂	60,05
0,87	Propanoato de etila	éster	C ₄ H ₈ O ₂	102,12
0,68	2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₅ H ₆ O	82,04
2,57	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₆ H ₈ O	96,13
0,95	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₆ H ₈ O	96,13
13,03	Fenol	fenol	C ₆ H ₆ O	94,11
1,84	2,3-dimetil- 2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₇ H ₁₀ O	110,15
1,58	4-metilfenol	fenol	C ₇ H ₈ O	108,14
9,57	2-metoxifenol	fenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
0,38	(2Z)-3-propil-2,4-pentadien-1-ol	álcool	C ₈ H ₁₄ O	126,20
8,97	4-etilfenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16
2,01	2-etoxifenol	fenol	C ₉ H ₁₀ O ₃	166,16
0,91	1,4-benzenodiol	fenol	C ₆ H ₆ O ₂	110,11
0,11	4-[2-(3,4-dimetoxifenil)etilamino]fenol	fenol	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃	273,33
3,32	4-etil-2-metoxifenol	fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19
20,69	2,6-dimetoxifenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16
1,05	2,3-dimetilhidroquinona	aromático	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,17
0,74	1,2,4- trimetoxibenzeno	aromático	C ₉ H ₁₂	120,19
8,61	Hidroxitolueno butilado	fenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220,35
0,88	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	cetona	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210,23
2,11	Tetracosano	hidrocarboneto	C ₂₄ H ₅₀	338,65
HTL-S acetato de etila				
11,3	Ácido acético	ácido	C ₂ H ₄ O ₂	60,05

0,7	Ácido propanoico	ácido	C ₃ H ₆ O ₂	74,08
3,4	2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₅ H ₆ O	82,10
1,7	Dihidro- 2(3H)-furanona	furano	C ₄ H ₄ O ₂	84,07
2,4	2-metil- 2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₆ H ₈ O	96,13
5,5	2,5-hexanodiona	cetona	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,17
1,9	2(3H)-furanona	furano	C ₄ H ₄ O ₂	84,07
13,1	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₆ H ₈ O	96,13
1,9	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	cetona	C ₇ H ₁₀ O	110,15
2,6	Ácido 4-oxopentanoico	ácido	C ₅ H ₈ O ₃	116,11
1,8	3-etilciclopent-2-en-1-ona	cetona	C ₇ H ₁₀ O	110,15
1,0	2-metoxifenol	fenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
0,8	1-acetil-1,2-epoxiciclopentano	epóxi	C ₇ H ₁₀ O ₂	126,15
3,9	2-acetonil-ciclopentanona	cetona	C ₇ H ₁₀ O ₂	126,15
2,1	4-(1-metiletil)- 2-ciclohexen-1-ona	cetona	C ₉ H ₁₄ O	138,21
0,8	3-acetildihidro-3-metil-2(3H)-furanona	furano	C ₇ H ₁₀ O ₃	142,15
0,5	6-metil-3,5-heptadien-2-ona	cetona	C ₈ H ₁₂ O	124,18
10,3	1,4-benzenodiol	fenol	C ₆ H ₆ O ₂	110,11
0,7	4,5,6,7-tetrahidro-3H-ciclopenta[b]piran-2-ona	cetona	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,16
10,9	6-metil-3-(1-metiletil)2-ciclohexen-1-ona	cetona	C ₁₀ H ₁₆ O	152,23
1,1	1-metoxi-4-metil-1,4-ciclohexadieno	aromático	C ₈ H ₁₂ O	124,18
10,6	2,6-dimetoxifenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16
1,5	4a-metil-4,4a, 5,6,7,8-hexahidronaftalen-2(3H)-ona	cetona	C ₁₁ H ₁₆ O	164,24
2,0	4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído	aldeído	C ₉ H ₁₀ O ₄	182,17
3,3	4,4a,5,6,7a,8-hexahidro-7H-indeno[5,6-b]furan-7-ona	furano	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176,21
4,5	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	cetona	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210,23
HTL-S acetona				
1,4	Metilbenzeno	aromático	C ₇ H ₈	92,14
2,3	4-hidroxi-4-metil- 2-pentanona	cetona	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,16
1,3	Etilbenzeno	aromático	C ₈ H ₁₀	106,17
7,8	1,4-dimetil-benzeno	aromático	C ₈ H ₁₀	106,16
6,9	5-metil- 2(5H)-furanona	furano	C ₅ H ₆ O ₂	98,10
2,8	1,2-dimetil-benzeno	aromático	C ₈ H ₁₀	106,16
5,6	Fenol	fenol	C ₆ H ₆ O	94,11
1,8	5-hidroxi-2-heptanona	cetona	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,18
2,3	4-metilfenol	fenol	C ₇ H ₈ O	108,14
6,0	2-metoxifenol	fenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
26,9	4-etilfenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16
7,5	4-etil-2-metoxifenol	fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19
11,2	2,6-dimetoxifenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16
2,0	3-metil-4-propil-2,4-hexadienedioato de dimetila	éster	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	226,27
1,2	3-metoxi- 2-naftalenol	aromático	C ₁₁ H ₁₀ O ₂	174,20
2,1	2-(2-penten-4-il)-4-metilfenol	fenol	C ₁₂ H ₁₆ O	176,25
2,5	14-metil-pentadecanoato de metila	éster	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,50

4,8	(z,z)- 9,12-octadecadienoato de metila	éster	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,50
3,5	(e)- 9-octadecenoato de metila	éster	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,50

Tabela B3- Compostos identificados nos extratos do biocrude no processo de liquefação hidrotermal na presença de catalisador à base de caranguejo (HTL-C)

Área (%)	Compostos	Classes	Fórmula	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
HTL-C éter				
1,1	4-metilfenol	fenol	C ₇ H ₈ O	108,14
3,7	2-metoxifenol	fenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
17,8	4-etilfenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16
1,9	5-metilfurfural	aromático	C ₆ H ₆ O ₂	110,11
3,6	4-etil-2-metoxifenol	fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19
4,7	2-metil-1,4-benzenodiol	fenol	C ₇ H ₈ O ₂	124,14
47,0	2,6-dimetoxifenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16
7,9	2,3-dimetil-hidroquinona	aromático	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,17
12,4	Hidroxitolueno butilado	fenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220,35
HTL-C acetato de etila				
83,7	2,6-dimetoxifenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16
16,3	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-etanona	cetona	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196,20
HTL-C acetona				
75,1	3-etil-fenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O	122,17
11,9	4-etil-2-metoxifenol	fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19
13,0	2,6-dimetoxifenol	fenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16

**APÊNDICE C- CURVA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS E CROMATOGRAMA DE IDENTIFICAÇÃO
DOS COMPOSTOS APÓS DESOXIGENAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO**

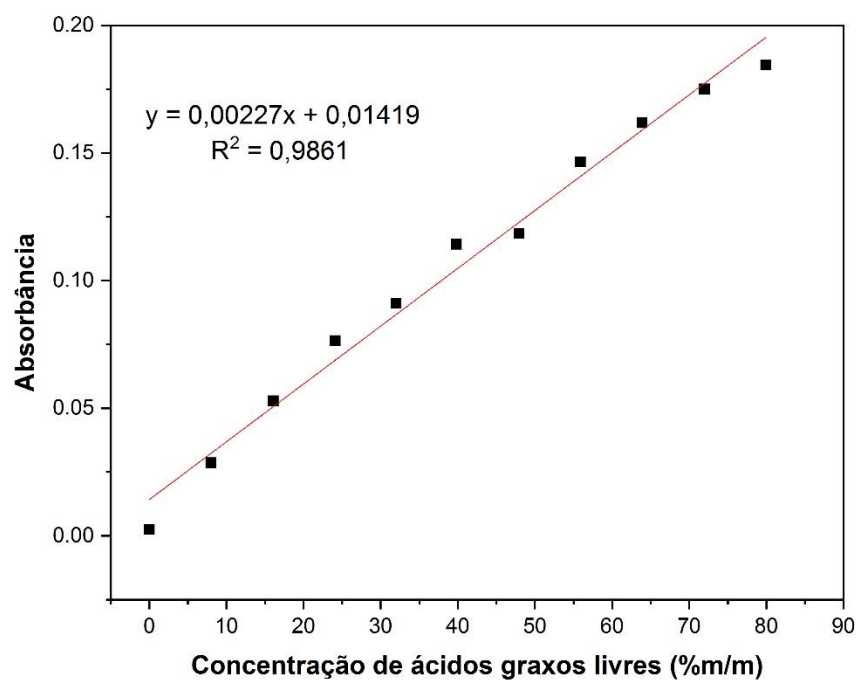


Figura C1- Curva analítica de absorbância versus percentual de hidrocarbonetos nas misturas binárias diesel: ácido oleico.

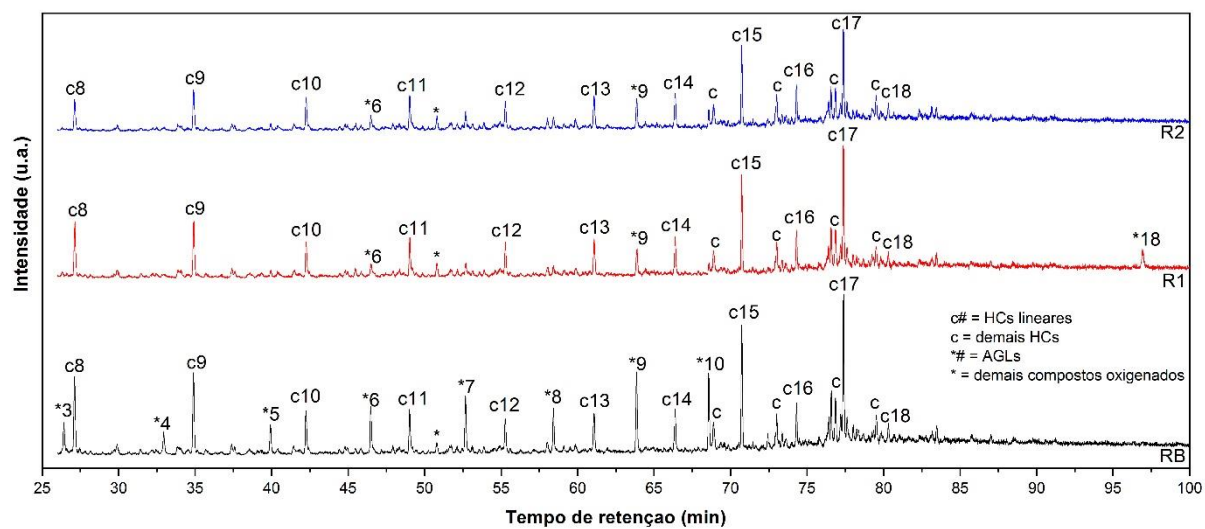


Figura C2- Cromatogramas obtidos por CG-EM das reações de desoxigenação com identificação dos picos correspondentes aos compostos identificados.

APÊNDICE D- CÁLCULO PARA PREPARAÇÃO DA BLENDA BIOCRUDE-DIESEL MARÍTIMO

Preparação da blenda biocrude/diesel marítimo

Para a preparação das blendas, calculou-se primeiramente a concentração em gramas por litro da mistura correspondente à concentração volumétrica de 5 %v/v. Adotou-se este procedimento visto que uma diluição massa/volume seria menos precisa, devido ao fato da balança analítica utilizada apresentar uma resolução de 0,01 mg. Para este cálculo, utilizou-se a seguinte Equação 13 (CONAB, 2015):

$$C_{\text{grama/L}} = C_{\text{bx}} \times (\text{densidade do biocrude}/100\%) \quad \text{Equação 13}$$

onde C_{bx} a concentração em porcentagem volumétrica, $C_{\text{g/L}}$ é a concentração em gramas por litro e o valor de 883 g/L corresponde a massa específica do biocrude. Após encontrar a concentração em g/L desejada, determinou-se a massa de biocrude a ser pesada de acordo com a Equação 14:

$$m_{(g)} = \text{Volume}_{\text{balão}} \times C_{\text{g/L}} \quad \text{Equação 14}$$

APÊNDICE E- CROMATOGRAMAS DO ÓLEO FÚSEL E FRAÇÕES DESTILADAS

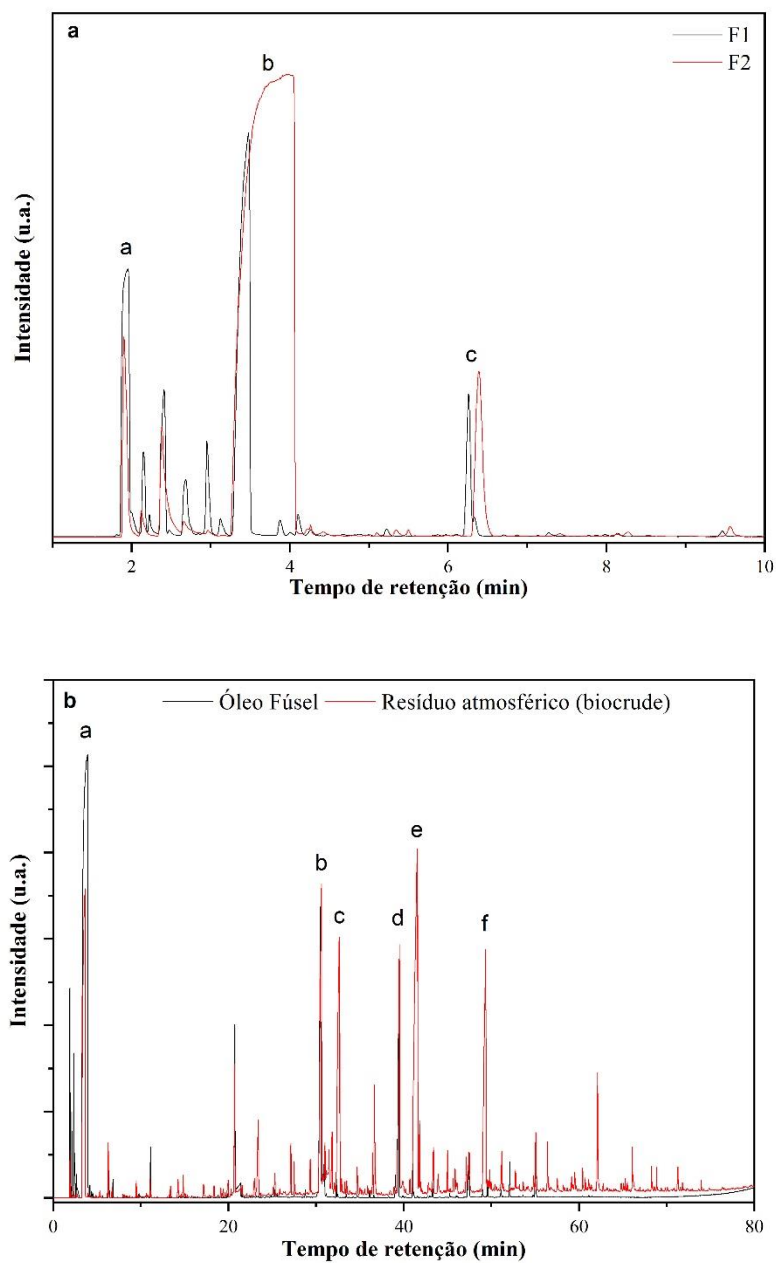


Figura E1- Cromatogramas de CG-EM para as frações destiladas a) e do resíduo atmosférico (biocrude) b). Os cromatogramas foram normalizados para os maiores picos detectados.

APÊNDICE F- ESPECIFICAÇÕES DOS ÓLEOS DIESEL MARÍTIMO

Tabela F1- Especificações dos óleos diesel marítimos

CARACTERÍSTICA		Unidade	LIMITE		MÉTODO	
			TIPO		ABNT NBR	ASTM/IP/ISO
			DMA	DMB		
Aspecto			LII (2)	anotar	Visual	
Cor ASTM, máx.			3		14483	ASTM D1500
Enxofre Total, máx		% massa	0,5		14533	ASTM D2622 ASTM D4294ASTM D5453ISO 8754ISO 14596
Sulfeto de hidrogênio, máx		mg/kg	2,0			IP 570
Número de acidez, máx.		mg KOH/g	0,5		14448	ASTM D664
Massa Específica a 20 °C, máx.		kg/m ³	876,8	896,8	7148 14065	ASTM D1298 ASTM D4052 ISO3675 ISO12185
Ponto de Fulgor, mín.		°C	60,0		14598	ASTM D93 ISO2719
Viscosidade a 40 °C		mm ² /s	2,0 - 6,0	2,0 - 11,0	10441	ASTM D445 ISO 3104
Ponto de Fluidez, máx.	Tipo inverno	°C	-6	0	11349	ASTM D97 ISO 3016
	Tipo verão		0	6		
Índice de Cetano, mín.		-	40	35	14759	ASTM D4737 ISO 4264
Resíduo de Carbono no resíduo dos 10 % finais de destilação, máx.		% massa	0,30	-	15586	ASTM D4530 ISO 10370
Resíduo de Carbono, máx.		% massa	-	0,30		
Cinzas, máx.		% massa	0,010		9842	ASTM D482 ISO 6245
Água, máx.		% vol.	-	0,30	14236	ASTM D95 ISO 3733
Estabilidade à oxidação, máx.		mg/100 ml	2,5	2,5 (3)	-	ASTM D2274 ASTM D5304 ISO 12205
Estabilidade à oxidação, máx.		g/m ³	25	25 (3)	-	ASTM D2274 ISO 12205

Sedimentos, máx.	% massa	-	0,10 (4)	-	ASTM D4870 ISO 10307-1
Lubricidade, máx. (5)	µm	520	-	ASTM D6079 ISO 12156-1	Lubricidade, máx. (5)

(1) Admite-se um teor máximo de 0,1 % em volume de biodiesel aos óleos diesel marítimos pelo método ABNT NBR 15568 ou EN 14078.

(2) Límpido e isento de impurezas.

(3) A determinação desta característica é requerida quando o produto se apresentar límpido e isento de impurezas.

(4) A determinação desta característica é requerida quando o produto não se apresentar límpido e isento de impurezas.

(5) A determinação desta característica é requerida quando a amostra for límpida e o enxofre total for inferior a 0,05 % massa.

APÊNDICE G- CURVAS DTG DOS BIOCARVÕES ADVINDOS DA LIQUEFAÇÃO TÉRMICA COM ÓLEO FÚSEL

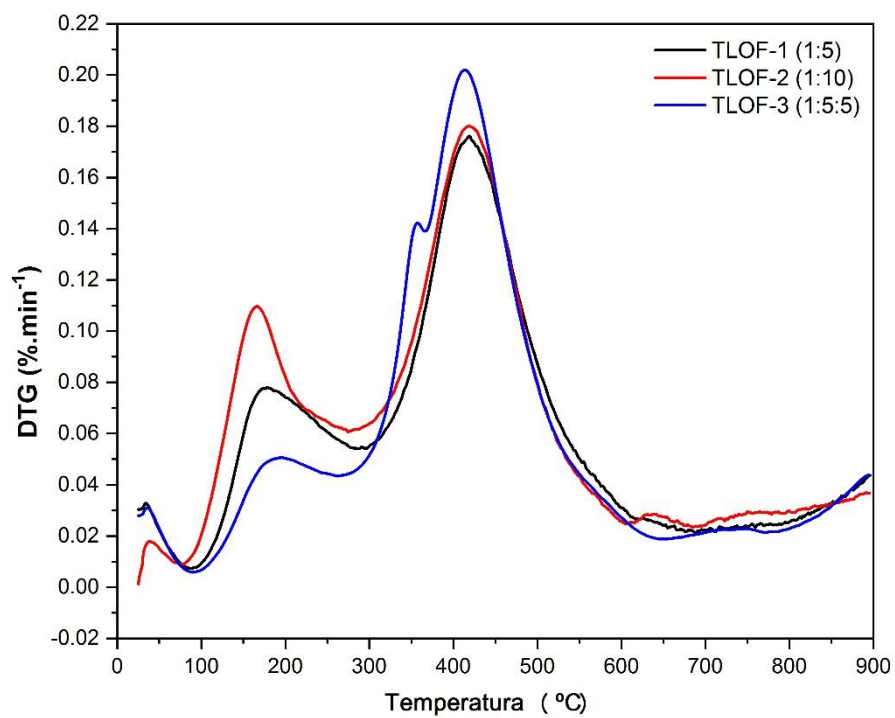


Figura G1- Curvas DTG para os biocarvões obtidos em óleo fúsel.