


LIQUEFAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PELA TÉCNICA DE CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL

Saulo Rodrigues Tolentino^A, Sérgio Botelho de Oliveira^B,
Christian Gonçalves Alonso^C, Lucas Clementino Mourão^D



ARTICLE INFO	<u>RESUMO</u>
<p>Article history: Received: Oct, 7th 2024 Accepted: Dec, 6th 2024</p>	<p>Objetivo: O objetivo deste estudo é investigar a viabilidade da aplicação desses processos térmicos aplicados ao bagaço de cana-de-açúcar a fim de obter maior aproveitamento energético de seus compostos, avaliando a influência de catalisadores homogêneos nos produtos gerados da carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar.</p>
<p>Palavras-chave: Biomassa; Bagaço; Biorefinaria; Cana-de-açúcar; Carbonização Hidrotermal.</p>	<p>Referencial Teórico: Neste tópico, são apresentados os principais conceitos e teorias que fundamentam a pesquisa. Destacam-se a energia e a biomassa no Brasil, o bagaço da cana-de-açúcar e a hidrólise da biomassa através da carbonização hidrotermal.</p> <p>Método: A metodologia adotada para esta pesquisa compreende a preparação de amostras de bagaço de de uma usina no município de Jandaia/GO, a carbonização hidrotermal em diferentes meios de pH, além da caracterização da fase líquida obtida, através de ensaios físico-químicos e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.</p>
	<p>Resultados e Discussão: Os resultados obtidos revelaram a liquefação da biomassa se mostrou mais eficiente em meio alcalino, o que é grande vantagem em processos industriais pois o nível de desgaste dos equipamentos por corrosão é menor do que em meio ácido.</p> <p>Implicações da Pesquisa: Verifica-se que é possível a liquefação do bagaço através do método de carbonização hidrotermal. A fase líquida rica em compostos orgânicos de grande valor, pode ser uma alternativa viável em comparação à queima direta dessa biomassa.</p> <p>Originalidade/Valor: A liquefação de biomassas com objetivo de se obter produtos de maior valor pode ser um processo de grande e grande potencial no segmento da indústria química, sendo o benefício comparado à produção de energia e combustíveis.</p> <p>Doi: https://doi.org/10.26668/businessreview/2025.v10i1.5272</p>

^A *Tecnólogo em Química Agroindustrial. Instituto Federal de Goiás. Goiânia, Goiás, Brasil.*

E-mail: saulotolentino@gmail.com

^B *PhD em Química. Instituto Federal de Goiás. Goiânia, Goiás, Brasil.*

E-mail: sergio.oliveira@ifg.edu.br

^C *PhD em Engenharia Química. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, Goiás, Brasil.*

E-mail: christian@ufg.br

^D *Doutor em Química. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, Goiás, Brasil.*

E-mail: lucasclementino@ufg.br

LIQUEFACTION OF SUGARCANE BAGASSE BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION TECHNIQUE

ABSTRACT

Objective: The objective of this study is to investigate the feasibility of applying these thermal processes to sugarcane bagasse in order to obtain greater energy utilization from its compounds, evaluating the influence of homogeneous catalysts on the products generated from the hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse.

Theoretical Framework: This topic presents the main concepts and theories that support the research. The highlights are energy and biomass in Brazil, sugarcane bagasse, and the hydrolysis of biomass through hydrothermal carbonization.

Method: The methodology adopted for this research includes the preparation of bagasse samples from a plant in the municipality of Jandaia/GO, hydrothermal carbonization in different pH media, in addition to the characterization of the liquid phase obtained, through physical-chemical tests and gas chromatography coupled to the mass spectrometer.

Results and Discussion: The results obtained revealed that biomass liquefaction was more efficient in an alkaline medium, which is a great advantage in industrial processes, since the level of equipment wear due to corrosion is lower than in an acidic medium.

Research Implications: It was found that bagasse liquefaction is possible through the hydrothermal carbonization method. The liquid phase, rich in high-value organic compounds, may be a viable alternative to the direct burning of this biomass.

Originality/Value: Biomass liquefaction with the aim of obtaining higher-value products may be a process with great potential in the chemical industry segment, with benefits comparable to the production of energy and fuels.

Keywords: Biomass, Bagasse, Biorefinery, Sugarcane, Hydrothermal Carbonization.

LICUACIÓN DEL BOLSO DE CAÑA DE AZÚCAR MEDIANTE LA TÉCNICA DE CARBONIZACIÓN HIDROTHERMIA

RESUMEN

Objetivo: El objetivo de este estudio es investigar la factibilidad de aplicar estos procesos térmicos aplicados al bagazo de caña de azúcar con el fin de obtener un mayor aprovechamiento energético de sus compuestos, evaluando la influencia de catalizadores homogéneos sobre los productos generados a partir de la carbonización hidrotermal del bagazo de caña de azúcar.

Marco Teórico: En este tema se presentan los principales conceptos y teorías que sustentan la investigación. Se destacan energía y biomasa en Brasil, bagazo de caña de azúcar y la hidrólisis de biomasa mediante carbonización hidrotermal.

Método: La metodología adoptada para esta investigación comprende la preparación de muestras de bagazo de una planta del municipio de Jandaia/GO, la carbonización hidrotermal en diferentes medios de pH, además de la caracterización de la fase líquida obtenida, mediante cromatografía físico-química y de gases. acoplado a un espectrómetro de masas.

Resultados y Discusión: Los resultados obtenidos revelaron que la licuefacción de biomasa fue más eficiente en un ambiente alcalino, lo cual es una gran ventaja en los procesos industriales ya que el nivel de desgaste de los equipos por corrosión es menor que en un ambiente ácido.

Implicaciones de la investigación: Se verifica que la licuefacción del bagazo es posible mediante el método de carbonización hidrotermal. La fase líquida, rica en compuestos orgánicos de gran valor, puede ser una alternativa viable frente a la quema directa de esta biomasa.

Originalidad/Valor: La licuefacción de biomasa con el objetivo de obtener productos de mayor valor puede ser un proceso con gran potencial en el segmento de la industria química, comparándose el beneficio con la producción de energía y combustibles.

Palabras clave: Biomasa, Bagazo, Biorrefinería, Caña de Azúcar, Carbonización Hidrotermal.

1 INTRODUÇÃO

A biomassa tem origem em resíduos sólidos urbanos, animais, vegetais, industriais e florestais. Quando voltada para fins energéticos abrange a utilização desses vários resíduos para a geração de fontes alternativas de energia. Todas as tecnologias de biomassa atualmente usadas no mundo possuem dois problemas cruciais: o custo da biomassa e a eficiência energética da cadeia produtiva. Por muitos anos a biomassa foi considerada subproduto em diversos processos industriais, e eram descartadas em estações de tratamento, esgotos ou aterros sanitários. Essa realidade vem mudando a cada ano e com ela a conscientização de que a biomassa é um ativo energético que pode ser reaproveitado, gerando grandes economias nos mais diversos processos industriais. Existem diversos processos que possibilitam a produção de energia através da biomassa que vão desde a queima direta, a produção do biogás através de biodigestores e a conversão termoquímica através de processos como pirólise e gaseificação (Cortez *et al.*, 2008).

No Brasil, o bagaço e a palha são aproveitados nas próprias usinas para cogeração de energia em processo de queima em caldeiras industriais, mas esse processo enfrenta diversos problemas operacionais e ambientais. Dentre esses problemas podem ser citados: grande instabilidade na queima, aumento no teor de produção de cinzas, tendências de formação de incrustações devido a reação de sulfatação e a deposição dessas substâncias nas superfícies da caldeira e nas casas próximas à usina, além da grande emissão de gases tóxicos provenientes da queima (SUCRE, 2019).

Segundo Cortez *et al.* (2008), a biomassa com umidade acima de 50% começa a ser mais vantajosa a produção de biogás do que a queima direta. Além disso, a maior parte do carbono presente no bagaço de cana, é verificada na mistura das cinzas o que é ruim para a produção de combustíveis. Também é verificada que o bagaço tem uma umidade pouco acima de 50% por isso, processos termoquímicos são necessários como pré-tratamento (Zhang *et al.*, 2021).

Entre as diversas formas de conversão de biomassa desenvolvidas, a Carbonização Hidrotermal (HTC) oferece uma grande vantagem, pois trabalha com biomassa úmida (entre 70 e 90% de água) e não necessita de uma secagem para que ocorra a conversão (Kruse e Dahmen, 2018). Bergius desenvolveu essa técnica em 1913 e ela vem se popularizando nos últimos anos (Reza *et al.*, 2014). É definido como o tratamento térmico de substâncias orgânicas em meio aquoso em temperaturas entre 150 e 350°C e pressão autogerada, conferindo à água a

capacidade de solubilizar substâncias orgânicas e gerando um produto sólido rico em carbono. Esse processo ganhou grande interesse nos últimos anos, mas esse processo não é algo novo. Na primeira metade do século XX, foram realizados experimentos com HTC de sacarídeos a fim de investigar mecanismos naturais de coalificação. Tempos depois, diversos trabalhos foram realizados utilizando HTC de celulose com o objetivo de produzir combustíveis líquidos ou outros compostos químicos (Sevilla e Fuertes, 2009).

Para Cortez *et al.* (2008), é necessário utilizar um processo adequado para conversão da lignina, pois seu poder calorífico é bem alto (26 MJ/kg), correspondendo a 40% do calor total da madeira e somente 16-33% da sua massa. A liquefação da lignina é uma técnica economicamente viável. Já os outros polissacarídeos são mais bem convertidos a açúcares e álcoois através de hidrólise e fermentação. Em trabalhos com biomassa, o HTC é utilizado com o objetivo de produzir o hydrochar, um sólido estável, hidrofóbico e com grande valor combustível.

O que torna a HTC um processo vantajoso e atrativo para trabalhar com biomassa é a capacidade de utilizar material úmido. Esse processo converte a biomassa úmida em hydrochar utilizando água em estado subcrítico (usualmente nas temperaturas entre 180 e 280°C), sendo que os produtos da reação podem ser alterados adicionando ácidos ou bases no processo. Em temperaturas entre 200 e 280°C, a constante dielétrica da água é reduzida tornando a água um solvente de substâncias apolares (Reza et al., 2014).

Como o HTC é uma técnica de conversão termoquímica que utiliza água em estado subcrítico na reação para a conversão de biomassa úmida em um produto sólido rico em carbono de maior valor energético e uma fase líquida rica em compostos orgânicos também utilizados na produção de combustíveis líquidos e bio-óleos. O objetivo desse trabalho é a avaliação da viabilidade da aplicação desses processos térmicos aplicados ao bagaço de cana-de-açúcar a fim de obter maior aproveitamento energético de seus compostos (lignina, celulose e hemicelulose), avaliando a influência de catalisadores homogêneos nos produtos gerados da carbonização hidrotermal do bagaço de cana-de-açúcar.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A energia é essencial para a manutenção da vida no nosso planeta e sem ela, a vida não seria possível. Os organismos primitivos e unicelulares foram capazes de utilizar energia em seus processos reprodutivos, aumento de volume e reações em cadeia e dessa forma foram

capazes de evoluir. A energia pode ser obtida das mais diversas fontes (cinética, térmica eletromagnética, química etc.), sendo que algumas podem ter mais utilidade que outras em função da sua manipulação pelo ser humano (Molina e Romanelli, 2015).

Segundo a United States Energy Administration (EIA), é esperado que até 2040 a demanda energética mundial ultrapasse os 739 quadrilhões de BTU, sendo o grande desafio a nível mundial é trazer um equilíbrio à oferta e procura de energia, o que demanda uma grande necessidade de desenvolvimento e exploração de fontes de energias renováveis (Sharma *et al.*, 2020).

Para Philipi e Reis (2016), todos os recursos naturais são essencialmente promovidos pela natureza e a definição de renováveis ou não-renováveis, é relacionada ao tempo em que esses recursos dispõem para ser repostos ou recriados. Se o tempo do ciclo entre a utilização e sua reposição é relativamente curto em relação ao tempo da utilização pelo homem, esse recurso é considerado renovável. No caso contrário, se o tempo para a reposição demora muito mais do que a taxa de utilização, esse é um recurso não renovável. O petróleo utilizado só estará disponível novamente em alguns milhares de anos, por isso é considerado um recurso não renovável.

Para Nizamuddina *et al* (2017) a biomassa é uma importante fonte para a produção de biocombustíveis e uma grande variedade destes, pode ser produzida. Além disso, os biocombustíveis apresentam grandes vantagens sobre os combustíveis fósseis, como: disponibilidade de recursos, redução de emissões de gases de efeito estufa, segurança energética, desenvolvimento agroindustrial, sustentabilidade e biodegradabilidade.

O Brasil possui grande diversidade de fontes de biomassa em seu território e, devido a essa grande oferta, a geração de energia através da biomassa é vista como uma das alternativas mais promissoras para o futuro energético sustentável do país. A sazonalidade é uma característica inerente à biomassa e pode agregar valor e dar maior estabilidade na geração elétrica (EPE, 2023).

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com o maior potencial de crescimento nos próximos anos devido a grande diversificação da matriz energética e a redução da dependência dos combustíveis fósseis. A energia obtida a partir do processamento da biomassa depende da matéria-prima utilizada e da tecnologia empregada, sendo que existem diversas maneiras de transformar a biomassa em energia a partir de diferentes tecnologias associadas ao processo de cogeração industrial de resíduos agrícolas, industriais florestais e urbanos (Philipi e Reis, 2016).

Ainda segundo Philipi e Reis (2016), a biomassa é proveniente de matéria orgânica e tem sua origem vegetal ou animal. Como recurso energético renovável, sua utilização é um aproveitamento indireto da luz solar e as principais fontes de biomassa são as provenientes do cultivo agrícola. Dentre estas, o bagaço e a palha da cana-de-açúcar são muito importantes na indústria brasileira, sendo aproveitadas para a produção de álcool e açúcar e os resíduos em caldeiras para gerar energia térmica e/ou elétrica nas usinas.

É interessante notar que o Brasil tem posição de destaque no mundo quando o assunto é utilização de energias renováveis e hoje a utilização de energia a partir da biomassa da cana-de-açúcar já supera a de energia de origem hidráulica, tida como a principal fonte de energia renovável, sendo elas superadas apenas pela fonte de energia derivadas do petróleo (EPE, 2023).

De modo geral, apesar da biomassa apresentar vasta variedade, existem algumas desvantagens. Dentre elas: alta umidade, natureza fibrosa, grande volume, natureza hidrofílica e baixo poder calorífico. A fim de compensar essas desvantagens, os pré-tratamentos são necessários para viabilizar a utilização dessas fontes renováveis (Sharma *et al.*, 2020)

O bagaço de cana é utilizado nas usinas em sistemas de aquecimento e geração de energia combinados a fim de fornecer energia térmica e eletromecânica para os processos da própria usina e vender o excedente de energia elétrica para a rede comercial. As primeiras tecnologias implantadas para geração de energia elétrica a partir do bagaço visavam apenas a autossuficiência da usina, mas com a liberação do setor elétrico e o incentivo às fontes renováveis de energia, foram feitos diversos investimentos para incrementar esse excedente (Philipi e Reis, 2016).

O bagaço é um resíduo fibroso da extração do caldo da cana-de-açúcar composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. O bagaço tem um poder calorífico inferior em torno de 1500 kcal/kg quando possui uma umidade de 50% e para o aproveitamento desse poder calorífico, o bagaço é queimado em caldeiras geradores de vapor a fim de obter energia térmica, mecânica e elétrica. A combustão é o método de aproveitamento mais desenvolvido e implementado na indústria, mas existem outros métodos de aproveitamento dessa energia, como gaseificação e pirólise (Philipi e Reis, 2016).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante da natureza. A celulose apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa, variando somente quanto ao grau de polimerização. Devido ao alto grau de ordenamento que apresentam suas moléculas, a celulose é insolúvel em água. Cada

macromolécula de celulose se associa com outras, através de ligações de hidrogênio, formando fibrilas (estruturas cristalinas que não permitem o acesso de água e outros solventes) (Cortez *et al.*, 2008).

Também segundo Cortez *et al.* (2008), a denominação hemicelulose compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa e geralmente são polímeros constituídos por pentoses. Entre os produtos da sua decomposição está um aldeído heterocíclico chamado furfural e reage com componentes fenólicos do próprio bio-óleo dando lugar a substâncias poliméricas muito viscosas, escuras e insolúveis em água.

Cortez *et al.* (2008) também definem a lignina como um polímero cuja unidade estrutural é o fenilpropano, substituído em várias posições por um anel de benzeno. Durante sua decomposição, uma série de compostos aromáticos são formado e contém grupos funcionais como metóxilo, fenólicos, alcoólicos e olefínicos. A lignina é a responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo.

Nos últimos 20 anos tem sido proposta uma tecnologia para incrementar a produção de biocombustível. Idealizada no século XIX, o etanol de segunda geração é produzido a partir da hidrólise e da fermentação dos materiais lignocelulósicos, mas que ainda enfrenta obstáculos à sua produção comercial no curto e médio prazo. O custo desse processo ainda é alto e é preciso muita pesquisa para tornar esses processos eficientes e economicamente viáveis para sua replicação e popularização no segmento (Philipi e Reis, 2016).

O projeto *Sugarcane Renewable Electricity* (SUCRE) do Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR) realizou em 2019 avaliações em operações de caldeiras processando a mistura bagaço/palha, o que verificou diversos impactos negativos. Impactos como instabilidades na combustão, aumento de incrustação devido a reação de sulfatação, corrosão, diminuição da eficiência da troca térmica, aumento da frequência de manutenção e aumento na emissão de gases tóxicos provenientes da queima foram observados (SUCRE, 2019)

Segundo Philipi e Reis (2016), o bagaço e a palha de cana-de-açúcar são considerados biomassas muito importantes no contexto da agricultura brasileira, sendo aproveitados em caldeiras para gerar energia térmica e/ou elétrica nas usinas. O bagaço se destaca por apresentar índices de produção de resíduos altos e com bom poder calorífico, o que é potencialmente viável para produção de energia.

Para os processos de gaseificação, de queima ou liquefação, a maioria das biomassas devem ser submetidas a uma secagem como pré-tratamento e para evitar grandes despesas de secagem, a conversão diretamente através da pressurização em meio aquoso subcrítico ou

supercrítico se torna uma grande vantagem. Uma aplicação de particular interesse é a gaseificação em água supercrítica da biomassa, onde H_2 e CO_2 são produzidos ao invés de gás de síntese com um elevado teor de CO, além de pequenas quantidades de metano (Barros *et al*, 2022).

Outra técnica de conversão termoquímica que oferece grande vantagem, pelo fato de utilizar biomassa úmida é a HTC, que utiliza água em estado subcrítico na reação para a conversão de biomassa em um produto líquido e outro sólido. A fase líquida, rica em compostos orgânicos e a fase sólida, rica em carbono de grande poder calorífico e de maior valor energético (Reza *et al*, 2014).

A carbonização hidrotermal é o tratamento térmico de substâncias orgânicas em meio aquoso em temperaturas entre 180 e 350 °C e pressão autogerada, conferindo a água a capacidade de solubilizar substâncias orgânicas e gerando um produto sólido rico em carbono. Esse processo ganhou grande interesse nos últimos anos, mas esse processo não é algo novo. Na primeira metade do século XX, foram realizados experimentos com HTC de sacarídeos a fim de investigar mecanismos naturais de coalificação. Tempos depois, diversos trabalhos foram realizados utilizando HTC de celulose com o objetivo de produzir combustíveis líquidos ou outros compostos químicos (Sevilla e Fuertes, 2009)

Nizamuddina *et al* (2017) destacam a temperatura, pressão, tempo de retenção e tipo de matéria prima como grandes interferentes no produto da HTC. A temperatura tem um papel elementar em fornecer energia ao sistema e está diretamente ligada à eficiência da quebra das ligações químicas, sendo que, temperaturas mais altas favorecem a formação de produtos gasosos e produtos carbonizados, enquanto temperaturas moderadas favorecem a formação de óleos. A pressão influencia significativamente nas rotas de reações que favorecem a formação de compostos valiosos, além de ter um papel fundamental na densidade do solvente. O tempo de retenção define a composição dos produtos, pois interfere nas reações de hidrólise. A composição da matéria prima é importante para a formação do produto desejado, pois maiores concentrações de celulose e hemicelulose tendem a formar mais óleos, já a lignina é uma grande formadora de carvão, visto que é mais difícil de hidrolisar.

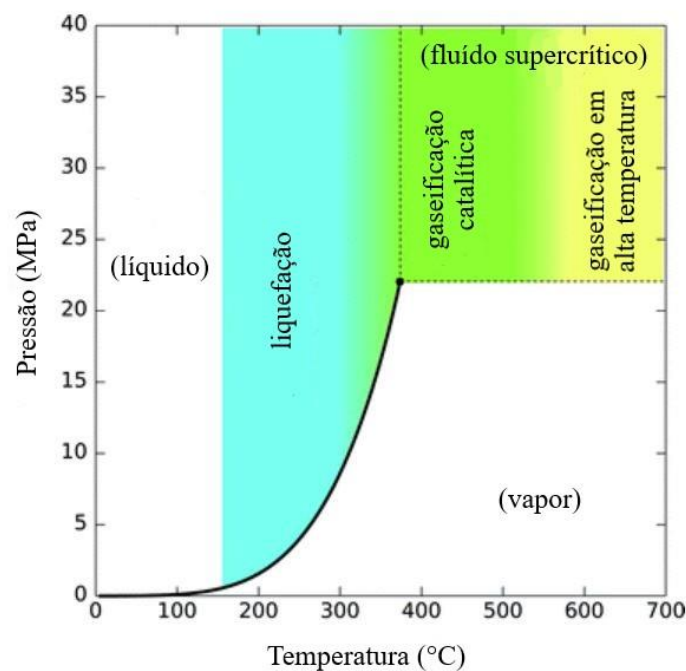
Para Cortez, Lora e Gómez (2008), é necessário utilizar um processo adequado para conversão da lignina, pois seu poder calorífico é bem alto (26 MJ/kg), correspondendo a 40% do calor total da madeira e somente 16-33% da sua massa. A liquefação da lignina é uma técnica economicamente viável. Já os outros polissacarídeos são mais bem convertidos a açúcares e álcoois através de hidrólise e fermentação.

Em trabalhos com biomassa, o HTC é utilizado com o objetivo de produzir o *hydrochar*, um sólido estável, hidrofóbico e com grande valor combustível. O que torna a HTC um processo vantajoso e atrativo para trabalhar com biomassa é a capacidade de utilizar material úmido. Esse processo converte a biomassa úmida em *hydrochar* utilizando água em estado subcrítico (usualmente nas temperaturas entre 180 e 280°C), sendo que os produtos da reação podem ser alterados adicionando ácidos ou bases no processo. Em temperaturas entre 200 e 280°C, a constante dielétrica da água é reduzida tornando a água um solvente de substâncias apolares (Reza *et al*, 2014).

Na Figura 1 pode ser verificado que com o aumento da pressão e da temperatura, há uma fase antes do ponto supercrítico favorável à liquefação de biomassas, sendo qualquer ponto abaixo deste chamado de subcrítico. Nesse ponto, ocorrem mudanças na constante dielétrica da água e o aumento na capacidade de interação com os compostos apolares (Peterson *et al*, 2008).

Figura 1

Diagrama de pressão/temperatura nos estados subcrítico e supercrítico.



Fonte: Adaptado de Peterson *et al*. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media, 2008.

Segundo Santos *et al*. (2022), o *hydrochar* sempre apresentará a menor taxa de carbono volátil e maior teor de carbono fixo em comparação com sua respectiva biomassa bruta. Em seu estudo verificou-se que Poder Calorífico Superior (PCS) também é alterado, passando de 15,43 MJ/kg do bagaço de cana para 23,78 MJ/kg no *hydrochar* da mesma biomassa em meio

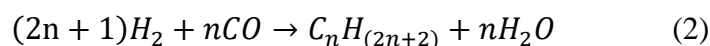
ácido. Esse resultado mostra que os *hydrochar* apresentam propriedades semelhantes às fontes convencionais de energia não renováveis, como o carvão betuminoso.

A hidrólise é a primeira etapa de uma reação no reator HTC, onde a água reage com celulose e hemicelulose promovendo a quebra das ligações de ésteres e éteres, resultando em uma grande diversidade de produtos. A hemicelulose começa a hidrolisar em 180°C e a celulose hidrolisa em temperaturas acima de 230°C. Uma pequena porção de lignina é hidrolisada acima dos 260°C, liberando fenol e derivados fenólicos. Como próxima etapa, ocorre a desidratação e descarboxilação dos produtos da hidrólise (Reza *et al*, 2014).

Canteroa *et al.* (2015) definem a hidrólise como o processo em que uma molécula é dividida em outras duas pela adição de água, sendo a reação geral descrita pela Equação 1. A celulose, sendo componente majoritários nos vegetais, hidrolisa formando glicose. A hidrólise da hemicelulose forma majoritariamente glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e alguns ácidos orgânicos. Na hidrólise da lignina podem ser obtidos uma grande diversidade de compostos, como derivados fenólicos, catecóis, álcoois, aldeídos, ácidos dentre outros.



Para Basso *et al.* (2013) além das reações de hidrólise e desidratação, também ocorrem outras reações que podem ser resumidas em: desmetilação, reações de transformações, reações pirolíticas e reação de *Fischer-Tropsch*. A reação de desmetilação consiste na eliminação do grupo metila (-CH₃). As reações de transformações ocorrem quando a hidrólise e a condensação não podem ocorrer devido a estabilidade das moléculas. As reações pirolíticas ocorrem em temperaturas maiores que 200°C e contribuem para a formação de produtos carbonáceos e ocorrem nos fragmentos em que não tem totalmente contato a água devido a precipitação de fragmentos condensados. Já na reação de *Fischer-Tropsch* (Equação 2) ocorre com a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos.



Du (2018) avaliou através da Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), os produtos da carbonização hidrotermal do bagaço de cana de açúcar. Avaliando três temperaturas diferentes (200, 250, e 300°C) verificou que a maioria dos compostos formados em 200 e 250°C eram derivados fenólicos, sendo 55,761 % da área do

cromatograma em 200°C e 65,39 % da área do cromatograma em 250°C. Analisando os cromatogramas, verificou que a temperatura da reação no HTC tem grande impacto na composição química dos produtos, e com esse método o bagaço e outros materiais de biomassa não são apenas um recurso energético renovável, mas as melhores alternativas para o petróleo, carvão e gás natural.

Segundo Cortez, Lora e Gómez (2008), a lignina é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, além de contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos tais como metanol e parte do ácido acético. Essa mistura de compostos, com diferentes graus de polaridade e solubilidade, não apresenta nenhum produto principal e, por isso só é possível seu aproveitamento na forma de famílias de compostos (por exemplo, ácidos carboxílicos, fenóis etc.).

Nizamuddina *et al* (2017), também destacam que a utilização de catalisadores interfere fortemente no nível de hidrólise da reação de HTC. No geral, catalisadores ácidos aumentam a eficácias das reações de hidrólise e os catalisadores alcalinos reduzem a formação de carvão e aumentam a formação de óleos. Também foram observados efeitos parecidos com a utilização K_2CO_3 como catalisador nas reações de HTC utilizando serragem como biomassa.

Bhaskar *et al.* (2020) também verificou a influência do K_2CO_3 como catalisador, mas utilizando como biomassa a cerejeira e cipreste, realizando a HTC à 280°C por 15 minutos e caracterizando através da análise de GC-MS quais compostos são formados. A presença do catalisador favorece a formação de compostos com cadeias carbônicas com 11 carbonos nos dois tipos de madeira, devido aos derivados fenólicos. A cipreste por conter maior concentração de lignina, demonstrou a maior formação de compostos fenólicos após a HTC.

Além da HTC do bagaço, Du (2018) também avaliou as influências do HTC na celulose e na lignina em três temperaturas através da GC-MS. Nas temperaturas de 200 e 250°C foram produzidos grande variedade de compostos orgânicos, enquanto em 300°C esse fenômeno é consideravelmente reduzido. Nas temperaturas de 300°C tanto no bagaço, quando na celulose e lignina, são observadas a presença do dibutilftalato, demonstrando que em maiores temperaturas a reação de esterificação é predominante. No geral, a HTC produziu menores variedades de compostos orgânicos quando realizada com a lignina e celulose (19 e 13 compostos) como biomassa. Já com o bagaço de cana-de-açúcar, é observado um maior número de compostos diferentes formados (22 compostos). Dentre estes, o composto mais valioso produzido foi o catecol, observado em 56,8% em área na HTC da lignina e só foi observado em 2,2% da área no HTC do bagaço.

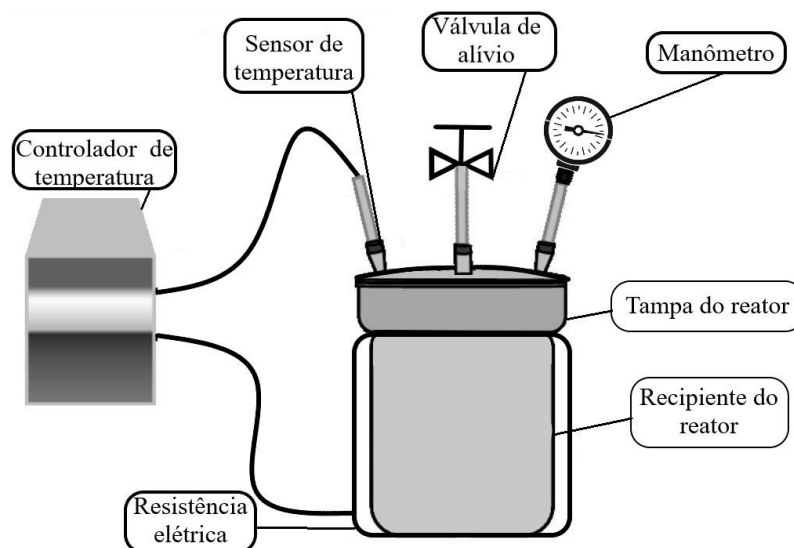
3 METODOLOGIA

As amostras de bagaço foram cedidas pela Usina Nova Gália, localizada na cidade de Jandáia em Goiás e foram coletadas logo após a moagem e, ainda úmidas, transportadas ao Instituto Federal de Goiás (IFG) em sacos plásticos. Chegando ao laboratório de química do IFG, parte das amostras foi embalada à vácuo e congelada e outra parte foi direcionada à trituração. As amostras foram trituradas com o auxílio de um triturador de resíduos orgânicos (marca: Trapp e modelo: TR-200) até a obtenção de um pó fino. Após as amostras serem trituradas, foram peneiradas com o auxílio do agitador de peneiras eletromagnético (marca: MBL e modelo: AGMAGB) de laboratório a fim de separar a parcela com o pó mais fino para ser usada nos trabalhos.

A liquefação pelo método HTC foi realizada em reator de bancada (400 mL) aquecido com resistência elétrica através de um controlador Proporcional Integral Derivativo (PID) e medidas as temperaturas externa e interna do bloco metálico. Foram realizados ensaios de HTC em três faixas pH e em cada faixa também foram verificadas três temperaturas diferentes. O Reator HTC de bancada pode ser observado na Figura 2.

Figura 2

Esquema do reator HTC 400 mL.



Para ajuste do pH foram preparadas uma solução de 1 mol.L^{-1} de HCl e 1 mol.L^{-1} de NaOH e utilizado um conta gotas até que o pH desejado fosse atingido. Os reagentes utilizados

para preparo das soluções foram o Ácido Clorídrico (HCl 37% PA ACS da marca QHEMIS) e o Hidróxido de Sódio em micropérolas (NaOH PA ACS da marca Dinâmica).

As faixas de pH foram: ácida ($\text{pH} < 2$), alcalina ($\text{pH} > 10$) e natural (sem alteração de pH) e as temperaturas da reação foram de 230, 250 e 280°C. Para garantir um tempo de reação de 120 minutos, foi considerado como o início do processo, a estabilização da temperatura na parte interna do reator. Concluído o tempo de reação e o resfriamento até a temperatura ambiente, a fase líquida foi avaliada em termos dos parâmetros físico-químicos a fim de estabelecer a melhor condição em que se obteve maior concentração de matéria orgânica em solução. As amostras líquidas foram reservadas em frascos apropriados e identificadas para posteriormente serem realizadas as análises físico-químicas.

Para a HTC, foram preparadas soluções de 5 g de biomassa cominuída com diâmetros menores que 0,60 mm e completada com água deionizada até 150 g e para as amostras com pH ácido e alcalinas o pH é ajustado antes de completar o peso de 150 g da amostra final.

Para mensurar a melhor condição de liquefação, as amostras foram filtradas a fim de tirar todos os sólidos suspensos remanescentes, e analisado o filtrado. Foram utilizadas as metodologias de análise de pH (da solução final), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Carbono Orgânico Total (COT) e GC-MS, possibilitando uma avaliação da melhor condição de liquefação e a caracterização das amostras.

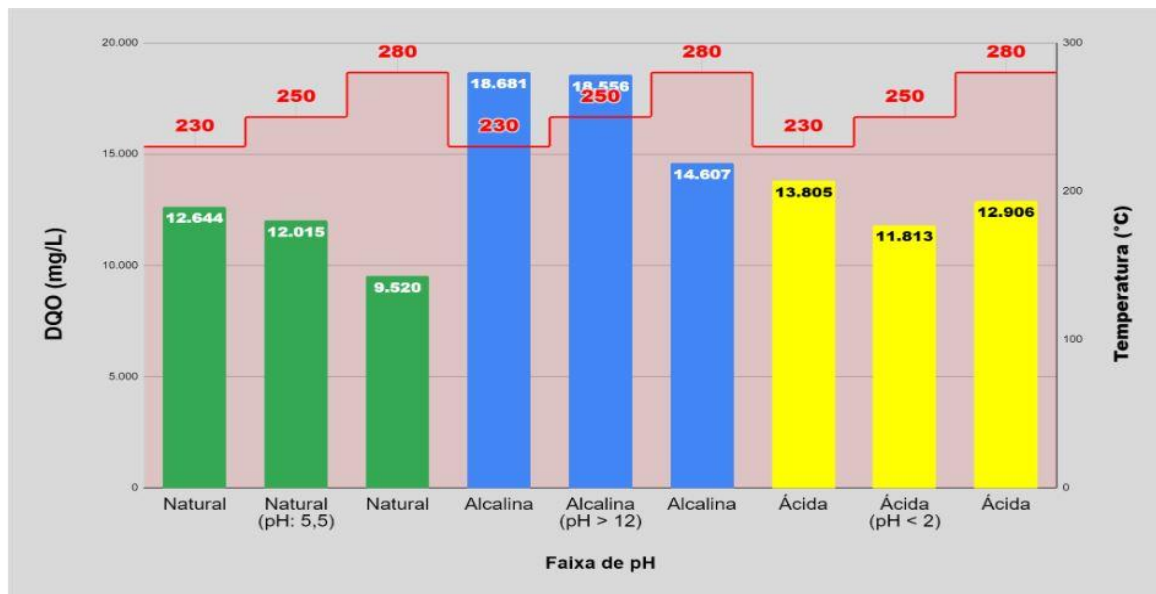
Para a análise do GC-MS, as amostras também foram extraídas com acetato de etila (99,5% PA da marca NEON). Para cada 10 mL de amostra foram realizadas três extrações com 5 mL de acetato de etila e em seguida adicionado por volta de 0,3 g de sulfato de sódio (Sulfato de Sódio anidro PA ACS da marca NEON) para a retirada da umidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No gráfico da Figura 3 estão os resultados das análises de DQO realizadas na fase líquida da HTC da biomassa nas diferentes temperaturas (230, 250 e 280 °C) e diferentes faixas de pH (natural, alcalino e ácido), onde pode ser verificado que, a fase líquida em meio alcalino tem maior DQO em relação aos outros meios. Isso ocorre devido ao pH alcalino proporcionar uma hidrólise alcalina mais efetiva dos compostos orgânicos oxidáveis celulose e hemicelulose na fase líquida, principalmente nas temperaturas de 230 e 250 °C que geraram uma DQO de 18.681 e 18.556 mg.L^{-1} respectivamente.

Figura 3

Demanda Química de Oxigênio da fase líquida da HTC da biomassa.

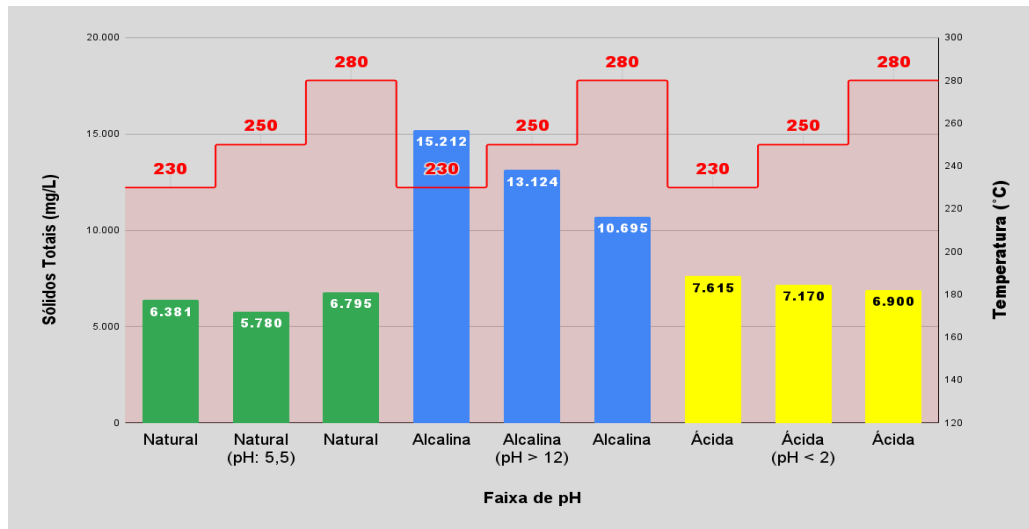


Pode ser verificado que tanto no meio alcalino e meio ácido há uma tendência de diminuição de material orgânico na fase líquida à medida em que se aumenta a temperatura, podendo ser motivado pelo favorecimento das reações pirolíticas, promovendo uma maior formação de gases *hydrochar*. Comparando os resultados da HTC da biomassa em meio natural com as outras, verifica-se que há pouca diferença com o meio ácido, mas uma grande diferença com o NaOH. Isso demonstra o que o NaOH atua diretamente na quebra das cadeias poliméricas compostos presentes na biomassa. Segundo Reza et al. (2014), a celulose e hemicelulose são solubilizadas em temperaturas entre 230 e 260 °C e a lignina a partir de 280 °C, é verifica-se através das análises que as reações em presença de NaOH conseguem quebrar esses polímeros e solubilizar maiores quantidades de compostos orgânicos, o que gera uma fase líquida mais concentrada.

Isso também é reforçado nas análises de SDT, conforme pode ser verificado na Figura 4. De forma similar à DQO, devido a presença de maior quantidade de compostos orgânicos na fase líquida, obtém-se valores maiores nas temperaturas de 230 e 250 °C que geraram SDT de 15.212 e 13.124 mg.L⁻¹ respectivamente no meio alcalino.

Figura 4

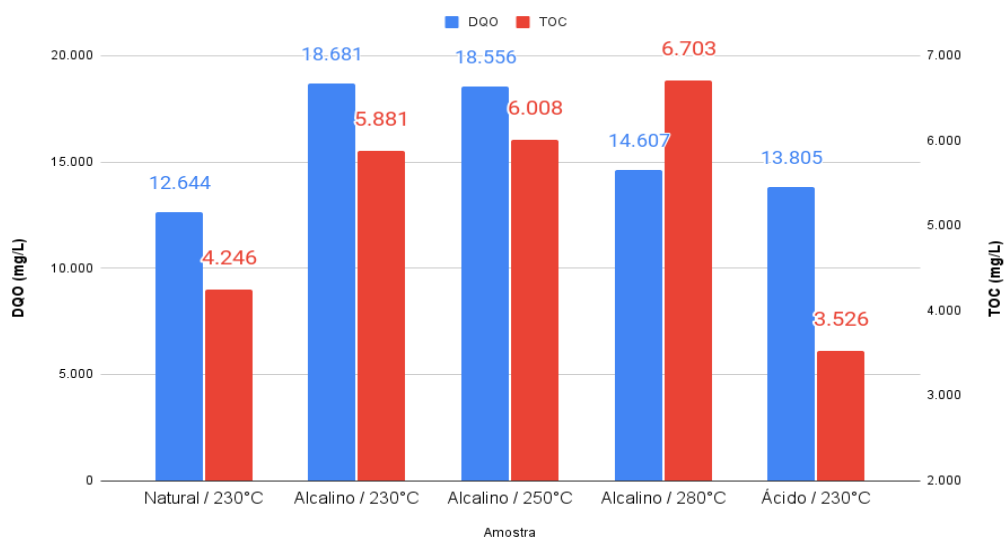
Sólidos Dissolvidos da fase líquida da HTC da biomassa.



As análises de COT estão apresentadas na Figura 5. Foram realizadas as três temperaturas, com melhor condição observada a partir do ensaio de DQO (faixa alcalina) e das temperaturas mais baixas das outras duas faixas de pH (natural e ácida). Nesse gráfico pode ser verificado que o COT acompanha os outros parâmetros, demonstrando concentrações maiores no meio alcalino. Nesse caso já se observa um aumento da concentração de COT à medida em que temperatura é aumentada, sendo justificada pela formação de compostos orgânicos e inorgânicos a partir da hidrólise alcalina da biomassa.

Figura 5

DQO e COT da fase líquida da HTC da biomassa.



Reza et al. (2014) explica em seu trabalho que a degradação das cadeias poliméricas, que ocorre a partir de 260°C na HTC, também pode liberar compostos inorgânicos da estrutura sólida na fase líquida, que permaneciam estáveis à temperaturas entre 200 e 260°C, o que justifica que a DQO atinge valores maiores que 18.000 mg.L⁻¹ e COT menores que 7.000 mg.L⁻¹. Ainda assim, maiores concentrações de material orgânico foram obtidas em meio alcalino, sugerindo que o NaOH participa ativamente na solubilização dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na biomassa.

A extração com acetato de etila mostrou uma melhor qualidade na separação em comparação a outros solventes. Nas condições de HTC com maiores temperaturas (280 °C), observou-se que a separação com o acetado de etila se mostrou ineficiente, não havendo uma separação de fases. Nesses casos a separação com um reagente de baixa polaridade, como o diclorometano, se mostrou mais eficiente. Por isso foram utilizados dois tipos de reagentes para a extração: o acetado de etila e o diclorometano (para as maiores temperaturas de HTC).

Os resultados obtidos no GC-MS foram agrupados de acordo com as principais funções químicas e somadas as áreas do cromatograma (em porcentagem) de forma que possa ser verificado a tendência de diminuição ou aumento da formação de determinado grupo químico conforme o pH do meio ou a temperatura são alterados. Os resultados podem ser verificados na Tabela 1.

Tabela 1

Análise qualitativa dos compostos resultantes do HTC da biomassa.

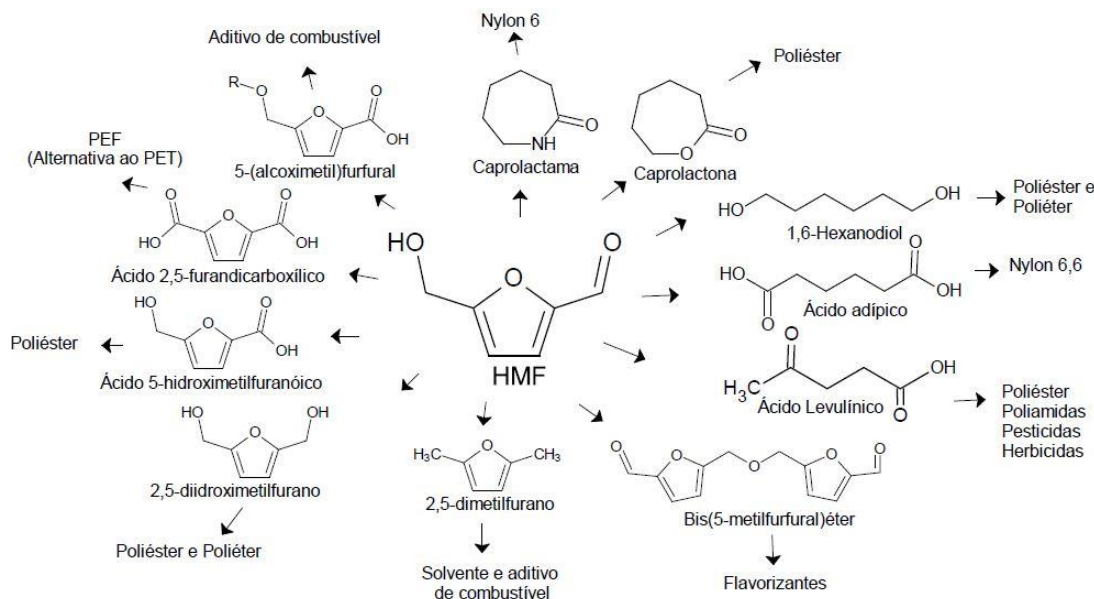
Função Química	Área do cromatograma (%)								
	Meio Natural			Hidrólise Alcalina			Hidrólise Ácida		
	230°C	250°C	280°C	230°C	250°C	280°C	230°C	250°C	280°C
Furfural e derivados	54,37	7,69	2,09	8,86	0,00	0,91	1,62	5,21	4,02
Fenólicos e derivados	38,4	68,51	58,68	72,73	67,19	63,98	26,87	57,29	50,89
Ciclohexanos	0,00	3,59	7,12	0,00	1,00	2,06	2,84	10,39	8,04
Ciclopentanos	6,63	15,3	24,26	8,58	27,1	28,48	7,10	12,95	24,23
Cadeia aberta	0,60	2,78	1,55	6,30	2,66	0,55	61,62	12,74	8,64
Outros compostos	0,00	2,11	6,28	3,53	2,04	4,04	0,00	2,01	4,55

Os compostos furfurais são intermediários tóxicos, formados a partir da desidratação e da descarboxilação de monômeros. Esses compostos posteriormente sofrem polimerização, aromatização e condensação, sendo seu produto líquido chamado *bio-crude*. Esses compostos são observados predominantemente nas temperaturas mais baixas da reação em meio natural, mas com a tendência de diminuição com o aumento da temperatura. Com esse aumento da temperatura é observado um aumento da formação de derivados fenólicos e o aumento da formação de ciclopentanos. Esse fenômeno pode ser justificado pela diminuição das reações de desidratação e hidrólise e o aumento das reações de degradação oxidativa, formando fenóis, cresóis, catecóis e outros ácidos orgânicos como o ácido levulínico (Du, 2018).

O furfural e seus derivados são observados em grandes quantidades no meio natural e em temperaturas mais baixas (230°C), o que indica a degradação de celulose e hemicelulose em temperaturas subcríticas. Segundo Reza *et al.* (2014), são compostos que abrem grandes oportunidades para digestão anaeróbica para a produção de biogás. O furfural é obtido através da degradação de pentoses e o hidroximetilfurfural (HMF) através da degradação das hexoses (Kruse e Dahmen, 2018). Furfural é um potencial substituto de formaldeído em resinas e o HMF um grande precursor de uma ampla gama de bases químicas, como a produção de poliésteres e nylon, conforme Figura 6.

Figura 6

HMF como base química para outros produtos.



Fonte: Adaptado de Kruse e Dahmen. Hydrothermal biomass conversion: quo vadis? , 2018.

Compostos de cadeias abertas também são observados nos três tipos de reações com uma quantidade mais relevante em meio ácido e em 230 °C. Grande parte desses compostos são os intermediários decorrentes do processo da degradação da celulose. Ácido acético, láctico, fórmico e ácido levulínico são alguns dos compostos encontrados em todos os tipos de HTC realizados. Em meio ácido a celulose é degradada liberando unidades de glicose que sofrem desidratação devido pH ácido, formando 5-HMF. Por sua vez, o 5-HMF é degradado formando o ácido levulínico. Devido as condições de temperaturas e pH favorável às reações de hidrólise, foi detectada uma grande área de compostos de cadeia aberta em 230 °C no meio ácido (61,62%).

Reza *et al.* (2014) também explica que a lignina presente na biomassa se hidrolisa em temperaturas mais altas do HTC (acima de 260 °C) liberando fenóis e derivados fenólicos na fase líquida, esse fenômeno é observado na reação de HTC em meio natural, onde há uma tendência de aumento da porcentagem da área de compostos fenólicos à medida em que a temperatura aumenta. Já nas reações em meio alcalino é observado que em temperaturas mais baixas há um favorecimento da quebra da lignina, justificada pela formação de compostos fenólicos e seus derivados, ao passo que, aumentando-se a temperatura há a diminuição destes e o favorecimento da formação de ciclopentanos, indicando a oxidação e quebra dos anéis aromáticos. Isso demonstra que o NaOH reduz significativamente a temperatura necessária para a quebra da lignina, além de aumentar a concentração de compostos em solução se comparado às temperaturas mais altas do meio natural.

Segundo Bobleter (1994), os catalisadores alcalinos (principalmente o NaOH) servem como reagentes hidrolíticos na desintegração da macromolécula de lignina, além de neutralizar os ácidos orgânicos e formando compostos fenólicos durante esse processo. Devido a alta solubilidade desses compostos em meio alcalino é que foi obtida uma alta DQO se comparada a dos outros meios utilizados nas reações de HTC. O meio alcalino também preserva as paredes internas do reator, aumentando sua vida útil.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados avaliados, verifica-se que é possível a liquefação do bagaço de cana-de-açúcar, através do método de carbonização hidrotermal. O poder calorífico do *hydrochar* juntamente com uma fase líquida rica em compostos orgânicos de grande valor, podem ser uma alternativa viável em comparação à queima direta dessa biomassa. A liquefação

da biomassa se mostrou mais eficiente em meio alcalino, o que é grande vantagem em processos industriais pois o nível de desgaste dos equipamentos por corrosão é menor do que em meio ácido.

Como perspectivas para novos estudos futuros, a liquefação com HTC com objetivo de se obter produtos de maior valor a partir da biomassa pode ser um processo de grande interesse do meio industrial. O conceito de biorrefinaria vem crescendo e a produção de produtos químicos através da biomassa, se forem aplicados de forma a selecionar o composto de interesse, é um método com grande potencial no seguimento da indústria química, sendo o benefício comparado à produção de energia e combustíveis. Alguns derivados fenólicos como o catecol, podem ser de grande valor industrial. Outro exemplo é o 2,5-HMF que é um produto muito versátil e um potencial substituto de vários produtos a base de petróleo tornando processos mais sustentáveis e menos dependentes de energia não renováveis.

A avaliação de catalisadores heterogêneos ou outros tipos de catalisadores homogêneos, a agitação durante a carbonização hidrotermal a fim de promover uma maior eficiência das reações de hidrólise, avaliação de reatores de fluxo contínuo etc. Outro ponto seria a avaliação do poder calorífico do hydrochar produzido com diferentes tipos de catalisadores durante a carbonização hidrotermal do bagaço da cana-de-açúcar, já que foi observado diferença entre as composições das fases líquidas com os catalisadores diferentes.

REFERÊNCIAS

- Barros, T. V.; Lopez, G. S.; Santos, R. J.; Parizi, M. P. S.; Cardozo-Filho, L.; Ferreira-Pinto, L.. (2022). Gasification biomass in supercritical water as hydrogen production technology. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 11, n. 9,
- Basso, D.; Castello, D.; Baratieri, M.; Fiori, L. (2013) Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Progress Report and Prospect. 21th *European Biomass Conference and Exhibition*.
- Bhaskar, T.; Sera, A.; Muto, A.; Sakata, Y. (2008). Hydrothermal upgrading of wood biomass: Influence of the addition of K₂CO₃ and cellulose/lignin ratio. *Fuel*. Volume 87.
- Bobleter, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. (1994). *Progress in Polymer Science*. Volume 19.
- Canteroa, D. A.; Bermejoa, M. D.; Cocero, M. J. (2015). Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining. *The Journal Of Supercritical Fluids*. Volume 96.
- Cortez, L. A. B.; Lora, E. E. S.; Gómez, E. O. (2008). *Biomassa para Energia*. Editora da Unicamp.

- Du F-L, Du Q-S, Dai J, Tang P-D, Li Y-M, Long S-Y, et al. (2018) A comparative study for the organic byproducts from hydrothermal carbonizations of sugarcane bagasse and its bio-refined components cellulose and lignin. *Plos ONE* 13(6).
- EPE. Balanço energético Nacional 2023. 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2023>. Acesso em: 12 jan 2024.
- Kruse, A.; Dahmen, N. (2018). Hydrothermal biomass conversion: quo vadis?. *The Journal of Supercritical Fluids Volume* 134.
- LNBR. Biomassa de cana-de-açúcar. (2019). Disponível em: <https://lnbr.cnpem.br/biovalue/biomassas/palha-bagaco>. Acesso em: 15 nov 2022.
- Molina, W. F.; Romanelli, T. L. (2015) Recursos energéticos e ambiente. Editora Intersaberes.
- Nizamuddina, S.; Balochb, H. A.; Griffina, G.J.; Mubarakc, N.M.; Bhuttob, A. W.; Abrod, R.; Mazarib, Sh. A.; Alie, B. S. (2017.) An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume* 73. 2017.
- Peterson, A.A.; Vogel, F.; Lachance, R. P.; Fröling, M.; Antal, M. J.; Tester, J. W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub and supercritical water technologies. *Energy Environmental Science*, 1(1),
- Philippi, A.; Reis, L. B. (2016). *Energia e sustentabilidade*. Editora Manole, 2016.
- Reza, M. T.; Andert, J.; Herklotz, B.; Busch, D.; Pielert, J.; Lynam, J.; Mumme, J. (2014). Review article: Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Applied Bioenergy, volume* 1.
- Santos, J. V.; Fregolente, L. G.; Laranja, M. J.; Moreira, A. B.; Ferreira, O. P.; Bisinoti, M. C. (2012). Hydrothermal carbonization of sugarcane industry by-products and process water reuse: structural, morphological, and fuel properties of hydrochars. *Biomass Conv. Bioref.*
- Sevilla, M.; Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon. Volume* 47.
- Sharma, H. B.; Sarmah, A. K.; Dubey, B. (2020). Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume* 123.
- Sucre. Efeitos da Queima da Palha em Caldeiras Workshop de Processamento e Queima de Palha. 2019. Disponível em: <https://lnbr.cnpem.br/sucre/disseminacao/downloads/>. Acesso em: 05 nov 2022
- Zhang, J.; Li, G.; Borrión, A. (2021). Life cycle assessment of electricity generation from sugarcane bagasse hydrochar produced by microwave assisted hydrothermal carbonization. *Journal of Cleaner Production. Volume* 291.