



Adriel Martins da Silva

**Estudo das condições operacionais para
liquefação hidrotérmica da biomassa de
Kappaphycus alvarezii para a produção de
bio-óleo e biocarvão**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Dr. Francisco José Moura
Co-orientador: Dr. Flávia de Miranda Gonçalves

Rio de Janeiro
Outubro de 2024



Adriel Martins da Silva

**Estudo das condições operacionais para
liquefação hidrotérmica da biomassa de
Kappaphycus alvarezii para a produção de
bio-óleo e biocarvão**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Dr. Francisco José Moura

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Flávia de Miranda Gonçalves

Co-orientador

Instituto Tecgraf – PUC-Rio

Prof. Dr. Rogério Navarro Correia Siqueira

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Alexandre Vargas Grillo

Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ

Dr. David Vilas Boas de Campos

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Solos

Rio de Janeiro, 18 de Outubro de 2024

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Adriel Martins da Silva

Mestre em Engenharia Processo Químicos pela PUC - Rio [2020]. (Rio de Janeiro, RJ)

Ficha Catalográfica

Silva, Adriel Martins da

Estudo das condições operacionais para liquefação hidrotérmica da biomassa de *Kappaphycus alvarezii* para a produção de bio-óleo e biocarvão / Adriel Martins da Silva; orientador: Dr. Francisco José Moura; co-orientador: Dr. Flávia de Miranda Gonçalves. – 2024.

v., 128 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2024.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Algas. 3. Liquefação hidrotermal. 4. Glicerol. 5. Etanol. 6. Bagaço de cana-de-açúcar. I. Moura, Francisco José. II. Gonçalves, Flávia de Miranda. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Aos meus pais, Adinaldo Bento da Silva e Marina Chagas Martins da Silva.

Agradecimentos

A Deus por tudo que sou e por tudo o que tem feito em minha vida.

Aos meus pais, Adinaldo B. da Silva e Marina C. M. da Silva por todo amor, valores, dedicação, educação, incentivo e construção do meu caráter, não medindo esforços para que nunca faltasse nada, e que por muitas vezes indo além do que podiam para proporcionar condições ao meu crescimento pessoal e profissional.

A minha esposa por todo companheirismo, atenção, compreensão em todos os momentos e por está ao meu lado me motivando sendo fundamental como apoio emocional.

Aos meus sogros, Itamar G. Ramos e Miria S.F. Ramos pelo carinho, acolhimento e todas ações contribuíram diretamente na minha jornada estudantil.

Ao meu orientador Dr. Francisco José Moura pela confiança, disposição, conhecimento científico e sua orientação.

A minha co-orientadora Dr. Flávia de M. Gonçalves pela fundamental ajuda, conselhos, por sua amizade e complacência.

Ao técnico do laboratório da Casa XXI Henrique Meira por todo suporte e prestatividade.

Ao meu colega Mykhailo Nazarkovskyi pela sua prontidão na ajuda e essencial contribuição no desenvolvimento do estudo.

Aos meus colegas Ronald Rojas, Matheus W. P. da Silva e Carolina R. Simões pela amizade e assistência na concretização do trabalho.

A Dr. Maria Isabel P. da Silva, a técnica em química Gisele Barbosa e a pós-doutoranda Tamires M. Machado por todo auxílio e colaboração na realização do estudo.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC- Rio) e ao departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) por todo suporte, apoio e infraestrutura.

Ao Laboratório de Catálise (LACAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Resumo

Silva, Adriel Martins da; Moura, Francisco José; Gonçalves, Flávia de Miranda. **Estudo das condições operacionais para liquefação hidrotérmica da biomassa de *Kappaphycus alvarezii* para a produção de bio-óleo e biocarvão.** Rio de Janeiro, 2024. 128p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A liquefação hidrotérmica (HTL, do inglês *Hydrothermal Liquefaction*) surge como uma técnica alternativa para gerar recursos energéticos. O uso de algas passa ser atraente, uma vez que elas representam uma promissora fonte de biomassa mitigando as limitações das fontes de primeira e segunda geração na produção de bio-óleos. Diante deste cenário, foi realizado um estudo que buscou investigar a produção de bio-óleo a partir da alga *Kappaphycus alvarezii* (KA) sob diferentes condições por HTL. Foi realizada a caracterização da alga que demonstrou através da análise imediata e química que se tratava de uma biomassa com considerável teor de carboidrato, rica em teor de cinza e baixo teor de lipídio. Também foram realizadas análises de TGA e FTIR. O estudo examinou duas abordagens: liquefação direta e com glicerol como cossolvente em temperaturas de 250 e 300 °C por 15 e 45 minutos. O etanol foi adicionado como cossolvente para possibilitar a liquefação em condições mais brandas de temperatura e tempo de residência (200 °C por 15 minutos). O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) também foi utilizado na co-liquefação para aumentar a eficiência do processo. A HTL da alga usando etanol como cossolvente na temperatura resultou em um rendimento do bio-óleo da ordem de 16,5% em massa, seguido pela HTL da mistura KA/BCA (50%) e BCA puro com 12,9 e 6,3%, respectivamente. Também foi realizado um estudo cinético da pirólise da alga demonstrando que o modelo Coast-Redfend foi o único que melhor se ajustou a curva de degradação. Além disso, foi realizada análises de ATR e cromatografia gasosa para caracterizar o bio-óleo. Concluiu-se que o estudo demonstrou que a alga KA tem potencial como matéria-prima para a produção de bio-óleo.

Palavras-chave

Algas; Liquefação hidrotermal; Glicerol; Etanol; Bagaço de cana-de-açúcar.

Abstract

Silva, Adriel Martins da; Moura, Francisco José (Advisor); Gonçalves, Flávia de Miranda (Co-Advisor). **Study of operational conditions for hydrothermal liquefaction of *Kappaphycus alvarezii* biomass to produce bio-oil and biochar.** Rio de Janeiro, 2024. 128p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Hydrothermal liquefaction (HTL) emerges as an alternative technique for generating energy resources. The use of algae becomes attractive as they represent a promising source of biomass, mitigating the limitations of first- and second-generation feedstocks in bio-oil production. In this context, a study was conducted to investigate the bio-oil production from the alga *Kappaphycus alvarezii* (KA) under different HTL conditions. The characterization of the alga showed through proximate and chemical analysis that it is a biomass with a considerable carbohydrate content, high ash content, and low lipid content. TGA and FTIR analyses were also performed. The study examined two approaches: direct liquefaction and liquefaction with glycerol as a cosolvent at temperatures of 250 and 300°C for 15 and 45 minutes. Ethanol was added as a cosolvent to enable liquefaction under milder temperature conditions and residence time (200 °C for 15 min). Sugarcane bagasse (BCA) was also used in co-liquefaction to increase process efficiency. HTL of the alga using ethanol as a cosolvent at the temperature resulted in a bio-oil yield of approximately 16.5% by mass, followed by HTL of the KA/BCA (50%) mixture and pure BCA with 12.9% and 6.3%, respectively. A kinetic study of the alga pyrolysis was also conducted, demonstrating that the Coast-Redfend model was the best fit for the degradation curve. Furthermore, ATR analysis and gas chromatography were performed to characterize the bio-oil. It was concluded that the study demonstrated that the alga KA has potential as a feedstock for bio-oil production.

Keywords

Algae; Hydrothermal liquefaction; Glycerol; Ethanol; Sugarcane bagasse.

Sumário

1	Introdução	15
2	Objetivos	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	Revisão Bibliográfica	19
3.1	Biomassa Aquática	19
3.2	Conversões Termoquímicas	21
3.2.1	Combustão Direta	21
3.2.2	Gaseificação	23
3.2.3	Pirólise	24
3.2.4	Liquefação hidrotermal	26
3.3	Parâmetros para Liquefação Hidrotermal	27
3.3.1	Temperatura	27
3.3.2	Pressão	32
3.3.3	Tempo de Residência	33
3.3.4	Catalisadores	34
3.3.5	Solvente e Cossolventes	37
3.3.6	Solvente de extração	41
3.4	Produtos de HTL	44
3.4.1	Bio-óleo	45
3.4.2	Produto Aquoso	46
3.4.3	Biocarvão	46
3.4.4	Produto Gasosos	46
3.5	Avanços na tecnologia de Liquefação hidrotermal de algas	46
3.6	Cinética do Processo HTL	49
3.6.1	Modelo de Reação Ordem Zero	51
3.7	Fundamentos Cinéticos da Pirólise	51
3.7.1	Abordagem <i>Model-free</i>	52
3.7.1.1	Modelo Kissinger	52
3.7.1.2	Modelo de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)	53
3.7.1.3	Modelo de Flynn – Wall – Ozawa (FWO)	54
3.7.2	Abordagem model - fitting: método de Coats - Redfern	54
3.7.3	Seleção do Modelo e Mecanismo	55
4	Metodologia	57
4.1	Caracterização da Biomassa	58
4.1.1	Análise Granulométrica	58
4.1.2	Análise Imediata	58
4.1.3	Análise de composição elementar	59
4.1.3.1	Determinação elementar por ICP-OES	60
4.1.4	Composição Química	60
4.1.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	61

4.1.6	Termogravimetria (TGA)	61
4.2	Estudo da Liquefação Hidrotermal com alga	62
4.2.1	Rendimento e Produtividade	65
4.3	Estudo do comportamento cinético da HTL	65
4.4	Caracterização dos Produtos	66
4.4.1	Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada	66
4.4.1.1	Método Quimiométrico	67
4.5	Cinética por Pirólise	67
5	Resultados	68
5.1	Análise Granulométrica da Alga	68
5.2	Caracterização da Alga <i>Kappaphycus alvarezii</i>	69
5.2.1	Análise Imediata	70
5.2.2	Composição Elementar	71
5.2.2.1	Análise Elementar por ICP-OES	72
5.2.3	Composição Química da Alga	74
5.2.4	Análise de FTIR da biomassa de alga	75
5.2.5	Termogravimetria das biomassas e biocarvões	77
5.2.6	Rendimento e Produtividade da Liquefação Hidrotermal	80
5.3	Estudo Cinético da Liquefação Hidrotermal	85
5.3.1	Reação de ordem zero	85
5.3.2	Análise Imediata do biocarvão	86
5.3.3	Análise por ATR para Bio-Óleo	87
5.3.3.1	Análise por Método Quimiométrico	89
5.4	Estudo cinético da pirólise usando dados de TGA	91
5.4.1	Método de Kissinger	93
5.4.2	Método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)	93
5.4.3	Método de Flynn – Wall – Ozawa (FWO)	94
5.4.4	Método Model-fitting - Coats-Redfern	95
6	Conclusão	101
7	Trabalhos futuros	103
	Referências bibliográficas	104

Lista de figuras

Figura 3.1	Processos principais de classificação e conversão de biomassa, adaptado do Relatório da ANP [52].	22
Figura 3.2	Formação de produtos influenciada pela temperatura. Adaptado de Tian <i>et al.</i> [84].	28
Figura 3.3	Esquema geral de reação de HTL de algas. Adaptado de Gai <i>et al.</i> [99].	30
Figura 4.1	Amostra de alga <i>Kappaphycus Alvarezii</i> cedida pela Embrapa Solos - RJ após trituração e seca.	57
Figura 4.2	Fluxograma do processo de HTL e da extração do bio-óleo do bio-carvão.	63
Figura 4.3	Fluxograma do processo de HTL para recuperação do bio-óleo da fase aquosa.	64
Figura 5.1	Análise Granulométrica da amostra de alga KA.	68
Figura 5.2	Espectroscopia no Infravermelho da alga.	76
Figura 5.3	Termogravimetria da alga KA em comparação com resultado da literatura.	77
Figura 5.4	TGA (Análise termogravimétrica) a $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ de taxa de aquecimento de N_2 de KA, BCA (Gonçalves [154]) e seus respectivos biocarvões obtidos do processo.	78
Figura 5.5	DTG (Termogravimetria diferencial) a $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ de taxa de aquecimento de atmosfera de N_2 de a) KA, biocarvão de KA, biocarvão KA/BCA e b) BCA (Gonçalves [154]) e seu respectivo biocarvão e biocarvão KA/BCA.	79
Figura 5.6	Rendimento e produtividade de HTL direta em diferentes tempos e temperatura.	80
Figura 5.7	Rendimento e produtividade de liquefação hidrotermal com glicerol em diferentes tempos e temperatura.	82
Figura 5.8	Rendimento de HTL utilizando etanol como co-solvente na temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos.	84
Figura 5.9	Espectros infravermelhos (ATR) sem pré-processamento.	88
Figura 5.10	Espectros processados para a discriminação dos óleos, $700 - 1800\text{ cm}^{-1}$.	90
Figura 5.11	Gráfico representativo dos <i>clusters</i> para KA e KA/BCA.	90
Figura 5.12	Gráfico de Pareto dos PC's.	91
Figura 5.13	Resultado de TGA para KA em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.	92
Figura 5.14	Resultado da primeira derivada para KA em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.	92

Lista de tabelas

Tabela 3.1	Temperatura de processos de HTL de diferentes espécies de alga encontrada na literatura.	32
Tabela 3.2	Tempo de residência de HTL para diferentes espécies da alga de acordo com a literatura.	34
Tabela 3.3	Efeito de catalisadores homogêneos e heterogêneos em diferentes espécies de algas.	36
Tabela 3.4	Solvente e cossolventes usados em diferentes espécies de algas encontrada na literatura.	41
Tabela 3.5	Solvente usado para extração em espécies diferentes de algas encontrada na literatura.	45
Tabela 3.6	Resumo dos modelos e suas respectivas equações. Adaptado de Gonçalves [154].	55
Tabela 3.7	Modelos e mecanismos reacionais e respectivas equações Adaptado de Gonçalves [154].	56
Tabela 5.1	Análise imediata da alga <i>Kappaphycus alvarezii</i> .	70
Tabela 5.2	Composição Elementar <i>Kappaphycus alvarezii</i> .	71
Tabela 5.3	Composição elementar da <i>Kappaphycus alvarezii</i> e biocarvão.	72
Tabela 5.4	Composição química da <i>Kappaphycus alvarezii</i> .	74
Tabela 5.5	Análise imediata do biocarvão a partir dada alga <i>Kappaphycus alvarezii</i> e bagaço de cana-de-açúcar.	86
Tabela 5.6	Resultados de R^2 do modelo de Kissinger para <i>K. Alvarezii</i> .	93
Tabela 5.7	Resultados do KAS para <i>K. Alvarezii</i> na Zona 1.	94
Tabela 5.8	Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 1 da <i>K. Alvarezii</i> - Em taxas de 10 e 13 K.min ⁻¹ .	95
Tabela 5.9	Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 1 da <i>K. Alvarezii</i> - Em taxas de 15 e 17 K.min ⁻¹ .	96
Tabela 5.10	Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 1 da <i>K. Alvarezii</i> - Para a taxa de 20 K.min ⁻¹ .	96
Tabela 5.11	Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 2 da <i>K. Alvarezii</i> - Em taxas de 10 e 13 K.min ⁻¹ .	96
Tabela 5.12	Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 2 da <i>K. Alvarezii</i> - Em taxas de 15 e 17 K.min ⁻¹ .	96
Tabela 5.13	Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 2 da <i>K. Alvarezii</i> - Para a taxa de 20 K.min ⁻¹ .	97
Tabela 5.14	Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 3 da <i>K. Alvarezii</i> - Em taxas de 10 e 13 K.min ⁻¹ .	97

Tabela 5.15 Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast- Redfern para Zona 3 da <i>K. Alvarezii</i> - Em taxas de 15 e 17 K.min ⁻¹ .	97
Tabela 5.16 Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast- Redfern para Zona 3 da <i>K. Alvarezii</i> - Para a taxa de 20 K.min ⁻¹ .	98
Tabela 5.17 Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast- Redfern para Zona 4 da <i>K. Alvarezii</i> - Em taxas de 10 e 13 K.min ⁻¹ .	98
Tabela 5.18 Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast- Redfern para Zona 4 da <i>K. Alvarezii</i> - Em taxas de 15 e 17 K.min ⁻¹ .	99
Tabela 5.19 Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast- Redfern para Zona 4 da <i>K. Alvarezii</i> - Para a taxa de 20 K.min ⁻¹ .	99

Lista de Abreviaturas

HTL	-	<i>Hydrothermal Liquefaction</i>
ANP	-	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
TGA	-	<i>Thermogravimetric analysis</i>
FTIR	-	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
EP	-	<i>Enteromorpha prolifera</i>
BIG	-	Baía da Ilha Grande
PCS	-	Poder Calorífico Superior
ANOVA	-	<i>Analysis of Variances</i>
UP	-	<i>Ulva prolifera</i>
DCM	-	Diclorometano
FT-ICR MS	-	<i>Fourier-transform ion cyclotron resonance Mass Spectrometry</i>
RSM	-	<i>Response Surface Methodology</i>
ST	-	<i>Sargassum tenerrimum</i>
E _a	-	Energia de Ativação
DTG	-	<i>Differential thermogravimetry</i>
KAS	-	Kissinger – Akahira – Sunose
FWO	-	Flynn – Wall – Ozawa
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i>
PE	-	PerkinElmer
LACAT	-	LACAT
INT	-	Instituto Nacional de Tecnologia
TDC	-	Thermal Conductivity Detector
ICP OES	-	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	-	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
STA	-	<i>Simultaneous Thermal Analysis</i>
KA	-	<i>Kappaphycus alvarezii</i>
BCA	-	Bagaço de cana-de-açúcar
ATR	-	<i>Attenuated total reflectance</i>
PCA	-	<i>Principal Components Analysis</i>
PC	-	Principal Componente
MAPA	-	Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento
SNV	-	<i>standard normal variate</i>

*"Sempre faça tudo com muito amor e com
muita fé em Deus, que um dia você chega lá.
De alguma maneira você chega lá."*

Ayrton Senna, .

1

Introdução

De acordo com o anuário de 2023 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis [1], os maiores consumidores globais de petróleo em 2022, pelo segundo ano consecutivo, foram os Estados Unidos e a China, que atualmente são as maiores economias do mundo [2]. Isso leva à reflexão de que a produção/consumo de petróleo está intrinsecamente ligado ao poder econômico. A busca por alternativas para substituir ou compensar o uso de energia de fontes não renováveis, como o petróleo, não é uma novidade desta década. Muitos estudos têm sido realizados desde que a humanidade passou a ter uma preocupação maior com o meio ambiente. A redução da emissão de carbono e de outros gases maléficos tem sido um dos principais tópicos de atenção a fim de diminuir os danos causados, como o aquecimento global, a chuva ácida e a poluição urbana [3]. Dessa maneira, grande parte do cenário mercadológico e a comunidade científica desempenham o papel de buscar uma evolução no que diz respeito às fontes de energia, o seu uso e efeitos causados na produção em larga escala [4].

Na revolução industrial, por exemplo, a fonte de energia que outrora era principalmente biomassa, foi progressivamente substituída por derivados de petróleo e carvão mineral, tornando o uso de biomassa obsoleto. Não obstante, tendo em vista a demanda atual no sentido do desenvolvimento de processos de geração de energia mais sustentáveis, o emprego da biomassa vem assumindo uma posição de destaque no setor energético [5]. Pode-se afirmar que a bioenergia, que é uma fonte de energia do material orgânico que compõe as plantas, é uma potencial fonte alternativa, pois é abundante, de baixo custo, possui diversidade de produtos e vantagens ambientais [6].

O termo biomassa tem uma designação geral como toda matéria viva na terra, incluindo biomateriais produzidos pelo crescimento de plantas, esterco, ou seja, qualquer matéria formada biologicamente [7]. Atualmente, a madeira continua sendo a fonte predominante de biomassa para variadas utilizações, tais como na construção civil, em decoração e design, bem como fonte de energia através da gaseificação ou combustão. Além disso, as fontes de biomassa também incluem, por exemplo: plantas, bagaço de cana-de-açúcar, talos de algodão, palha de arroz, algas, culturas bacteriológicas. Desta forma, a biomassa

consiste em uma fonte renovável de energia, servindo de matéria-prima para a síntese de combustíveis, sejam eles gasosos (ex. H_2 , CH_4), líquidos (bio-óleos, etanol) ou sólidos (biocarvões) [8].

Na indústria, as principais tecnologias para a conversão térmica primária de biomassa em energia são: combustão, gaseificação e pirólise [9]. Outro processo largamente empregado na conversão de biomassa em bio-óleos é a liquefação hidrotermal - *Hydrothermal Liquefaction* (HTL). Este conceito foi introduzido pela primeira vez em 1920, no qual a água pressurizada foi utilizada como meio reacional, na presença de metais alcalinos como meio tampão para produzir o bio-óleo [10]. A liquefação hidrotermal é um importante processo de conversão termoquímica, possuindo uma grande vantagem sobre a gaseificação e pirólise no que tange aos custos relacionados à secagem da biomassa. Isso se dá, pois a matéria-prima é inserida no processo úmida [8]. Além disso, por ser realizado na presença de água (solvente), com temperaturas entre 250 a 374° C e com pressões de 4 a 22 MPa, é considerado ambientalmente atrativo [11].

Pela vantagem da não necessidade de secagem da matéria-prima, o processo HTL permite utilizar biomassas como algas, que possuem alto teor de umidade, que podem tornar a pirólise ou gaseificação inviáveis [12]. Basicamente, as macromoléculas da biomassa são inicialmente degradadas em moléculas menores, e então as frações instáveis dos produtos químicos são repolimerizadas em compostos oleosos [13]. Isso possibilita, por exemplo, a conversão de biomassa oriunda de diferentes espécies de algas em bio-óleo, com menor quantidade de consumo de energia [12, 14].

Diferentes espécies de algas e microalgas vêm sendo objeto de estudo na conversão em bioprodutos, porém, para a alga *Kappaphycus alvarezii*, existe uma escassez de pesquisas, principalmente quando se trata de conversão em bio-óleo por liquefação hidrotermal [15, 16, 17, 18, 19]. Vários estudos têm focado nesta alga devido às suas múltiplas vantagens produtivas, como a falta de esporulação, sua propagação vegetativa, capacidade de crescimento diário de até 10%, impacto ambiental mínimo e potencial econômico [20]. Contudo, as pesquisas têm-se focado principalmente na extração de κ -carragenina, um polissacarídeo linear sulfatado rico em fibras alimentares e empregado como agente espessante, modificando a textura de diversos produtos alimentícios [21]. Portanto, estudos com o objetivo de utilizar a *K. alvarezii* como matéria-prima para a produção de bio-óleo são quase inexistentes [22].

A HTL geralmente ocorre em água subcrítica ou quase crítica, com ou sem catalisadores. No entanto, conforme indicado por estudos anteriores, o uso exclusivo de água para HTL resulta em um rendimento significativamente inferior em comparação com processos que empregam catalisadores ou co-solventes

[22, 23, 24]. Além disso, a maior parte do carbono e do hidrogênio presentes na matéria-prima se transfere para a fase aquosa em vez de para a fase oleosa durante a liquefação em água [25]. Para solucionar esse problema, diversos solventes orgânicos (como etanol, metanol, acetona, etc.) foram utilizados na liquefação de algas [26, 27, 28]. Dentre eles, o etanol é destacado como o meio reacional preferível, o que se justifica pela superior degradação das macromoléculas orgânicas presentes, assim como pelo fato de atuar como um doador de hidrogênio, contribuindo para a elevação do rendimento no que se refere à síntese de bio-óleos em condições de processamento moderadas [24].

O uso de algas para produzir o bio-óleo possui uma gama de benefícios e não se limita apenas à conversão e utilização de energia, mas também aos impactos ambientais. Adicionalmente, de modo geral, a liquefação hidrotermal é preferencialmente uma ótima opção para esta conversão. Há ainda desafios e oportunidades que precisam ser superados relacionados ao uso de algas nos processos HTL. A exploração da liquefação hidrotermal (HTL) de algas específicas, que possuem grande potencial de produção no país [21]. Deste modo, este projeto propõe uma abordagem inovadora para a produção sustentável de biocombustíveis por meio da co-liquefação hidrotermal de *Kappaphycus alvarezii* e bagaço de cana-de-açúcar, combinando biomassas subutilizadas para otimizar sinergias químicas e energéticas. Como principais contribuições científicas, destacam-se: (i) o desenvolvimento de um processo eficiente em condições brandas (temperatura $\leq 300^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência ≤ 30 minutos), reduzindo custos energéticos; (ii) a introdução do etanol como co-solvente, capaz de melhorar a qualidade do bio-óleo por meio de reações de esterificação e redução de heteroátomos; e (iii) a caracterização pioneira do biocarvão derivado da macroalga em questão, nas condições específicas empregadas, avaliando seu potencial como fertilizante ou adsorvente. Tecnologicamente, o trabalho avança na integração de resíduos agroindustriais (glicerol bruto e bagaço) em biorrefinarias, promovendo economia circular e mitigando impactos ambientais. Os resultados buscam fornecer parâmetros cinéticos e operacionais para a HTL de algas vermelhas, além de propor rotas de valorização para coprodutos, ampliando o horizonte de aplicações além da geração de energia.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a produção de bio-óleo e biocarvão como co-produto a partir da liquefação hidrotermal da alga *Kappaphycus alvarezii* investigando a possibilidade do uso de matérias primas em uma liquefação com glicerol e etanol como cossolvente e bagaço de cana-de-açúcar como co-matéria-prima em condições mais brandas de processo.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar físico-química da alga (*Kappaphycus alvarezii*) através da análise imediata, análise elementar, termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia Infravermelho (FTIR);
- Realizar testes de liquefação hidrotermal da macroalga explorando o efeito de variáveis de processo, tais como a temperatura, tempo, assim como a presença de glicerol e etanol como cossolvente, e bagaço de cana-de-açúcar como aditivos;
- Estudar a cinética da conversão térmica da biomassa por TGA para identificar estágios de decomposição, energias de ativação e mecanismos reacionais.
- Caracterizar os produtos (bio-óleo e biocarvão) gerados, tendo em vista uma apreciação da eficiência dos processos conduzidos, assim como proposição de eventuais melhorias..

3

Revisão Bibliográfica

3.1

Biomassa Aquática

A vegetação aquática é composta por plantas que se adaptaram à vida em ambientes aquáticos (marinhos e de água doce), habitando ecossistemas que exigem mecanismos específicos para viver submersas ou na superfície da água. [29]. Comparadas com a biomassa terrestre, as algas possuem várias propriedades benéficas, incluindo alta taxa de crescimento, alto rendimento, viabilidade em uma variedade de ambientes, pouca ou nenhuma competitividade com terras agricultáveis, capacidade de absorver dióxido de carbono da atmosfera e maior capacidade de armazenamento [30].

Essa diversidade de biomassa possibilita o estudo de tecnologias baseadas em processos biológicos e termoquímicos com microalgas, macroalgas e macrófitas aquáticas, que devem ser ecologicamente corretas e economicamente viáveis [31].

É possível definir o biocombustível como um material sólido, líquido ou gasoso, que consiste ou deriva de um recurso renovável de biomassa. Quando a biomassa comestível, como milho e soja, por exemplo, é utilizada para a produção de biocombustíveis líquidos, como etanol de grãos e biodiesel de soja, ela é chamada de biocombustível de primeira geração. As fontes de biomassa provenientes de lignocelulose, como o óleo de pinhão, são consideradas biocombustíveis de segunda geração, pois são biomassas não alimentares, mas o produto final permanece o mesmo da primeira geração. Já os biocombustíveis de terceira geração, embora ainda derivados de matérias-primas não alimentares, podem ser substitutos equivalentes aos produzidos por petróleo [32].

A utilização de biocombustíveis de primeira geração e segunda geração tem sido um assunto de debate, pois pode gerar uma competição entre o uso desses combustíveis e a produção de alimentos. Além de demandarem terra arável, água doce e fertilizantes, o uso desses recursos naturais e fertilizantes sintéticos pode causar impactos ambientais, como o escoamento de fertilizantes para as águas subterrâneas [33, 34].

Devido a sua taxa de crescimento que supera a da biomassa terrestre,

além de não requerer terras cultiváveis e utilizar recursos naturais de forma restrita sem impactar a agricultura, as algas são uma matéria-prima promissora no desenvolvimento de biocombustíveis renováveis de terceira geração [35, 15]. Podem ser definidas como um conjunto polifilético, podendo ser unicelulares (microalgas) ou multicelulares (macroalgas). As algas possuem estruturas simples e são ricas em nutrientes. Elas podem viver em água doce ou em ambientes salinos, convertem luz solar, água e dióxido de carbono em biomassa de alga, ou seja, são fotossintéticas [36].

A biomassa terrestre é composta basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, enquanto a alga é composta majoritariamente por lipídios, proteínas e carboidratos [37]. As macroalgas, ou algas marinhas, são algas macroscópicas e multicelulares que vivem perto do fundo do mar (bentônicas). Elas são fotossintéticas e crescem em ambientes aquáticos. Podem ser classificadas em três grupos maiores, com base na sua pigmentação: *Chlorophyceae* (algas verdes), *Phaeophyceae* (algas marrons) e *Rhodophyceae* (algas vermelhas) [38].

As microalgas são microscópicas e fotossintéticas, encontrando-se tanto em água doce quanto salgada. Elas podem ser classificadas em diversas classes, sendo que os biólogos as diferenciam principalmente pela pigmentação, estrutura celular básica e ciclo de vida [39]. As três classes de microalgas que se destacam mais em termos de abundância são as diatomáceas (*Bacillariophyceae*), as algas verdes (*Chlorophyceae*) e as algas douradas (*Chrysophyceae*). As cianobactérias também são consideradas microalgas (algas verde-azuladas), (*Cyanophyceae*). Isso se aplica, por exemplo, à Spirulina (*Arthrospira platensis* e *Arthrospira maxima*) [40].

As algas, devido à sua maior eficiência fotossintética, apresentam uma taxa de crescimento e rendimento específico por área maiores quando comparadas à biomassa terrestre, sendo uma matéria-prima promissora para a produção de biocombustíveis. As microalgas, por exemplo, não dependem de terras aráveis e, portanto, evitam a concorrência com terras destinadas à produção de alimentos. Embora o uso da ureia como alimento para microalgas tenha um impacto significativo no esgotamento de água, seu cultivo está em geral vinculado a um inferior impacto ambiental, quando comparado com outras formas de cultivo terrestres. [41].

Semelhantemente, as macroalgas têm uma alta taxa de crescimento e grande capacidade de fotossíntese. A alga marinha *Enteromorpha prolifera* (EP) contém muitos polissacarídeos, proteínas, uma baixa quantidade de gordura e alguns minerais essenciais para a saúde humana. Por esse motivo, é amplamente usada para alimentos ou medicamentos [42, 43]. Esta espécie cresce no litoral, não necessitando de terras cultiváveis ou outros insumos

agrícolas [26, 44]. Além disso, é um recurso renovável para a produção de biocombustíveis de terceira geração, contribuindo para a redução das emissões de CO₂ a nível global. [45].

Diversas espécies de algas têm sido estudadas para conversão em bio-produtos. No entanto, no caso da alga *Kappaphycus alvarezii*, há pouca literatura disponível, especialmente no que diz respeito à conversão em bio-óleo por liquefação hidrotermal [22]. Trata-se de uma alga natural da região tropical do Indo-Pacífico e uma das principais fontes de matéria-prima para a indústria de κ -carragenina. O cultivo de *Kappaphycus alvarezii* teve origem nas Filipinas na década de 1970, transformando o panorama mundial da indústria de ficocolóides em apenas dez anos. As maiores plantações marítimas dessa alga encontram-se nas Filipinas, Indonésia e Tanzânia [46]. Em 1995, a espécie foi introduzida experimentalmente no litoral norte de São Paulo e, em 1998, a algicultura comercial teve início na Baía da Ilha Grande (BIG), no estado do Rio de Janeiro [21]. Apesar disso, a maioria das investigações tem-se concentrado na extração da κ -carragenina, um polissacarídeo linear sulfatado, rico em fibras alimentares e utilizado como agente espessante para alterar a textura dos alimentos [47, 48, 49, 50, 51]. Dessa forma, a exploração e uso de HTL empregando a alga *Kappaphycus alvarezii* é de suma importância, uma vez que a literatura existente sobre esse tema ainda é escassa.

3.2

Conversões Termoquímicas

A conversão térmica é o processo de submeter a biomassa a altas temperaturas, na presença ou ausência de oxigênio, fazendo com que as estruturas moleculares das biomoléculas constituintes da biomassa sejam decompostas em compostos de menor peso molecular, podendo ser oxidados ou não. As principais rotas termoquímicas para a produção de energia/combustíveis são: combustão direta, gaseificação, pirólise e liquefação; cada uma se diferencia pela temperatura, taxa de aquecimento e nível de oxigênio presente durante o tratamento [44]. A Figura 3.1 ilustra um diagrama dos principais processos de conversão da biomassa – que podem ser classificados como lenhosa, não lenhosa, residual ou líquida – e os principais produtos resultantes desses processos [52].

3.2.1

Combustão Direta

A combustão é reconhecida como um dos processos mais antigos na obtenção de energia, sendo amplamente utilizada em operações de secagem,

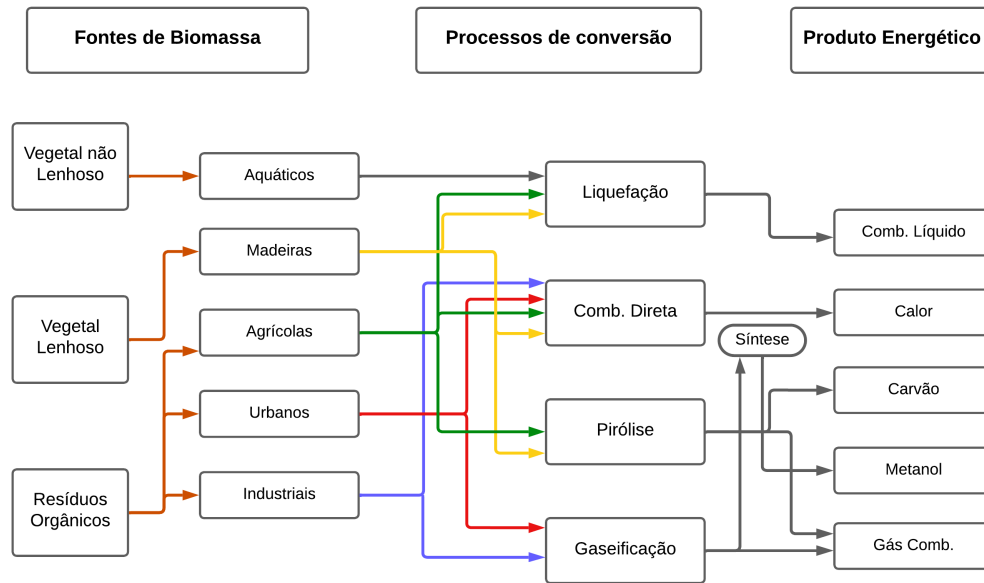


Figura 3.1: Processos principais de classificação e conversão de biomassa, adaptado do Relatório da ANP [52].

geração de calor e produção de vapor. Na indústria, esse processo encontra aplicação em estufas, caldeiras e, inclusive, em sistemas de combustão em leito fluidizado. [53].

O oxigênio é o agente oxidante, e a reação ocorre com o combustível reagindo com o comburente (material gasoso que contém O_2), liberando produtos como dióxido de carbono e água, principalmente quando o combustível é um composto orgânico [54].

Nos fornos de combustão direta, a biomassa é queimada e o calor é liberado. O calor obtido é utilizado tanto de forma direta quanto indireta, por intermédio de trocadores de calor em operações de secagem, por exemplo. Por ser um processo versátil, podem ser utilizadas matérias-primas, como madeira de floresta energéticas, resíduos agrícolas, resíduos sólidos urbanos, resíduos da indústria de celulose, entre outros. O processo também é amplamente utilizado nas agroindústrias, como na indústria de café, arroz, cana-de-açúcar, entre outras [53]. Essas matérias-primas geralmente contêm baixo teor de umidade [55]. A composição da biomassa é um ponto importante a ser considerado, pois pode gerar escória - resíduo sólido formado durante a combustão da biomassa, composto por substâncias não voláteis que se solidificam nas superfícies do sistema - e incrustações, que são depósitos sólidos nas superfícies internas dos equipamentos. Ambos são causados por componentes inorgânicos, minerais como silício, cálcio, magnésio, potássio, sódio, enxofre e fósforo não totalmente queimados [3].

A evolução da tecnologia possibilita sistemas de combustão em leito fluidizado com maior eficiência na geração de energia, redução de emissões e maior tolerância a diferentes tipos de biomassa [55]. Porém, o processo de combustão direta não é considerado uma tecnologia totalmente limpa, devido às emissões de compostos de elevada toxicidade (NO_x e SO_x). Sobretudo durante o tratamento de resíduos sólidos urbanos, gera-se principalmente metano (CH_4) e também grandes quantidades de CO_2 . Ademais, apesar da existência de sistemas sofisticados, a tecnologia é economicamente inviável por causa dos custos associados às redes de distribuição e ao processamento da biomassa que contém elevado teor de água [44].

Sendo assim, para a produção de energia a partir da combustão direta utilizando biomassa de algas, não é o principal processo aplicável, pois a biomassa possui um teor de umidade superior a 60%, resultando em menor geração de energia [56]. Para a combustão, as algas devem ser secadas até que possuam um teor de umidade inferior a 20%, antes de poderem ser usadas como matéria-prima [37, 57].

3.2.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo térmico de oxidação parcial da biomassa que gera principalmente produtos gasosos, com pequenas quantidades de carvão e cinzas [44]. Trata-se de uma tecnologia amplamente reconhecida, que pode ser categorizada conforme o agente utilizado para a gaseificação: ar, vapor d'água, mistura de vapor e oxigênio, ar e vapor, ar enriquecido com oxigênio, entre outros. Este processo é realizado em temperaturas elevadas (800-900 °C) para maximizar a produção de gás [55]. O gás obtido, denominado gás de produtor, consiste em uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio e metano, além de dióxido de carbono e nitrogênio [58].

As etapas importantes do processo de gaseificação são: secagem, pirólise, combustão e redução. Na etapa de secagem, a uma temperatura de cerca de 100 °C, ocorre a evaporação dos componentes com baixo ponto de ebulição, reduzindo também a umidade da biomassa [59, 60, 61].

Na fase de pirólise, ocorre a decomposição termoquímica das frações voláteis na ausência de oxigênio, levando à formação de compostos como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), hidrocarbonetos leves, alcatrões e líquidos derivados da pirólise, em um intervalo de temperatura que varia de 125 a 500 °C [62, 63]. O estágio de oxidação é a combustão. Nesta etapa exotérmica, o agente gaseificador é injetado nos produtos do processo de pirólise para reagir, gerando o calor necessário nas reações endotérmicas

[61, 62]. Em seguida, na redução, também chamada de zona de gaseificação, o carvão reage com a mistura de gases quentes oriunda das zonas superiores, convertendo-a em gases de síntese (*syngas*) [64, 65].

Existem quatro tipos de gaseificadores disponíveis atualmente: leito fixo (contra-corrente e co-corrente), leito fluidizado e leito de arraste. As diferentes condições do processo afetam diretamente o desempenho da gaseificação, como temperatura, propriedades da biomassa, vazão de biomassa, vazão do agente gaseificante, entre outros [66, 67].

Os produtos derivados da gaseificação dependem dos tipos de catalisadores e das condições impostas no processo. Na produção de produtos químicos de alto valor, é possível utilizar o *syngas* como matéria-prima para a obtenção de formaldeído e olefinas [58, 68].

Um desafio que impede a gaseificação de ser aplicada em larga escala é a formação de alcatrão e outros subprodutos indesejáveis. Dessa forma, a limpeza do gás é indispensável para evitar o envenenamento do catalisador antes da síntese do combustível [69].

3.2.3 Pirólise

A pirólise pode ser definida como um processo de decomposição térmica na ausência de oxigênio, obtendo-se um material volátil, o bio-óleo, alcatrão, gás não condensável e biocarvão, um material sólido rico em carbono. A temperatura do processo pode ocorrer entre 300 a mais de 800 °C; porém, para a pirólise de biomassa lenhosa, a produção de bio-óleo geralmente é realizada na faixa de 450-550 °C de temperatura [44, 65].

A pirólise pode ser classificada basicamente em pirólise lenta e rápida, dependendo das condições da reação, como taxa de aquecimento e os produtos principais que se pretende obter. Também existem variações de pirólise rápida, denominadas pirólise intermediária, flash e pirólise a vácuo, que são investigadas para melhorar o rendimento e a qualidade da fase líquida. No processo de pirólise rápida, obtém-se o bio-óleo com rendimento na faixa de 65 a 75%, incluindo a água produzida durante a reação [70]. Em contrapartida, a pirólise lenta é utilizada principalmente para a produção de biocarvão, exigindo um longo tempo (minutos a horas) e baixa taxa de aquecimento de 0,1-10 °C min⁻¹, sob pressão ambiente e atmosfera inerte [71].

Além de ser uma alternativa para a conversão de biomassa lenhosa em bio-óleo, a pirólise é uma técnica eficaz para a produção de biocombustível de alta qualidade a partir de biomassa de algas, sendo um potencial candidato a substituir combustíveis fósseis líquidos, como gasolina e diesel [37, 72]. A pi-

rólise da biomassa de algas possui diversas etapas, que incluem a desidratação para remover os vapores de água e a decomposição dos componentes hemicelulose e celulose. Essas etapas podem ocorrer simultaneamente no reator, e os produtos geralmente são compostos por hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, benzeno, álcoois, ésteres, furanos, ciclopentanonas, compostos nitrogenados, fenólicos e de enxofre [37, 73, 74].

Para eliminar os obstáculos no processo, como baixo valor calórico, alta acidez, baixa estabilidade e corrosividade, pesquisadores têm focado na co-pirólise como uma forma eficiente de resolver esses problemas [75].

A co-pirólise envolve dois ou mais materiais diferentes, na qual a interação entre vários radicais promove a formação de um bio-óleo homogêneo e efeitos sinérgicos, que melhoram as propriedades dos combustíveis. Isso ocorre devido à adição de materiais como plástico, resíduos de bambu e pneus, os quais aumentam o rendimento e o poder calorífico. Além disso, a co-pirólise é vantajosa como uma tecnologia ideal para o gerenciamento de resíduos, sendo uma alternativa sustentável para a utilização de materiais residuais [76].

Os processos de pirólise também podem contar com catalisadores, o que reduz a temperatura e o tempo de reação, permitindo a produção de hidrocarbonetos com maior valor agregado [77]. Basicamente, existem duas categorias nos processos: pirólise com catalisadores *in situ* e *ex situ* [78]. Se o catalisador é introduzido juntamente com a matéria-prima enquanto ocorre a atualização das fases sólidas e vapor no reator, é chamada de *in situ*. Por outro lado, aquele com catalisadores que são colocados em um reator separado do pirolisador e em contato apenas com o vapor de pirólise é denominado pirólise rápida catalítica *ex situ* [79]. A pirólise da biomassa pode ser efetuada com o auxílio de diversos catalisadores, incluindo hidróxido de sódio, sais metálicos, zeólitos, óxidos metálicos e catalisadores de carbono. Cada tipo de catalisador possui suas próprias características e impacta de forma distinta o processo de pirólise [80]. Os catalisadores de zeólita são amplamente estudados principalmente por seus sítios ácidos, os quais promovem várias reações para produzir bio-óleo com elevado rendimento e qualidade [81]. A escolha do catalisador costuma desempenhar um papel crucial na pirólise da biomassa, devendo preferencialmente atender a critérios como baixo custo, elevada atividade/seletividade, resistência à desativação e fácil reciclabilidade [80].

Contudo, assim como na combustão direta e gaseificação, a alta concentração de água na biomassa de algas - cerca de 90% - torna a pirólise um processo economicamente pouco interessante, pois a demanda por etapas de secagem torna o processo caro [82, 57].

3.2.4

Liquefação hidrotermal

A quantidade de água na matéria-prima, ou seja, o teor de umidade da biomassa utilizada, é um parâmetro importante na conversão térmica, gaseificação e pirólise, pois influencia diretamente na qualidade e no rendimento dos produtos e nos custos do processo. Sendo assim, para evitar fumaça e umidade, é crucial que esse teor seja reduzido por meio de etapas como pré-aquecimento, secagem, filtração e sedimentação. Normalmente, a matéria-prima de biomassa é pré-aquecida, principalmente quando possui alto teor de umidade, antes de seguir para o processo de geração de biocombustível, o que ocasiona um aumento no custo de produção, no que se refere ao uso de biomassas aquáticas como microalgas e macroalgas, que podem necessitar uma redução de 70 a 90% de umidade inicialmente existente [37]. Neste contexto, a pirólise hidrotermal se apresenta como uma rota vantajosa, pois não necessita de uma secagem prévia da matéria-prima a ser tratada. [83, 84].

A liquefação é uma conversão termoquímica em condições de alta pressão e temperatura, tanto em água (liquefação direta), quanto em solução aquosa de glicerina alcalina, propanol, butanol e sais alcalinos, como carbonato de sódio e carbonato de potássio [85]. O processo ocorre em meio aquoso a altas pressões (5-25 MPa) e em temperaturas na faixa de 250 a 370 °C [86]. Em tais condições, a presença de moléculas de água estimula a degradação, assim como a condensação de compostos de inferior peso molecular em moléculas maiores que compõem a fase rica em óleo, aqui denominada bio-óleo.[87]. Em condições de alta temperatura e pressão de vapor d'água, as propriedades da água se alteram, especialmente no que diz respeito à sua constante dielétrica e à força das ligações de hidrogênio. A constante dielétrica da água diminui, o que resulta em uma maior solubilidade de moléculas orgânicas de baixa polaridade. Além disso, a constante do produto iônico aumenta, favorecendo a dissociação de compostos ácidos e básicos. Esses efeitos facilitam reações de hidrólise, que podem ser catalisadas por íons H^+ ou OH^- presentes na água, promovendo a quebra de ligações nas moléculas orgânicas. As hidrólises iniciais podem ser seguidas por outras reações, como isomerizações e repolimerizações, que contribuem para a formação de bio-óleo [88, 12].

Estudos demonstram que o rendimento de bio-óleo através do processo de liquefação direta excede o teor de lipídios da matéria-prima. Isso ocorre porque a liquefação hidrotermal (HTL) converte não somente as frações proteicas e lipídicas — principal objetivo — mas também carboidratos, resultando em um bio-óleo com maior densidade energética em comparação com a matéria de origem. Além disso, facilita a separação de nutrientes (nitrogênio, ferro, fósforo,

cálcio, potássio, entre outros) e compostos orgânicos, que são reutilizados como nutrientes para o crescimento de algas [89]. Comparado ao bio-óleo proveniente da pirólise rápida, a liquefação atinge um produto de qualidade superior, maior rendimento com menor consumo de energia, além de resultar em um bio-óleo com maior densidade energética, estabilidade térmica e de armazenamento [12, 87]. Apesar do bio-óleo obtido por HTL possuir menores teores de O e N, comparado ao bio-óleo da pirólise, ele ainda apresenta maior quantidade desses elementos em relação ao combustível fóssil convencional, necessitando de um melhoramento (*upgrading*) antes de ser usado como combustível [82]. O hidrotratamento do bio-óleo, por exemplo, é uma das técnicas usadas para aprimorar o combustível produzido por HTL. Este processo funciona diminuindo os níveis de oxigênio (O), enxofre (S) e nitrogênio (N) no bio-óleo. Para isso, são realizadas reações catalíticas em condições de alta pressão de hidrogênio (10–20 MPa) e temperaturas intermediárias (250–450 °C). O oxigênio é removido na forma de água, enquanto o enxofre e o nitrogênio são eliminados como H₂S e NH₃, respectivamente. Os principais métodos para o hidrotratamento são a hidrogenação e a hidrodessoxigenação (HDO). A hidrogenação visa melhorar a qualidade e a estabilidade do bio-óleo, reduzindo compostos reativos como ácidos orgânicos e aldeídos. Já a hidrodessoxigenação remove o oxigênio de vários grupos oxigenados, como ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas e fenóis, utilizando alta pressão de hidrogênio [90].

Solventes orgânicos (álcoois, cetonas, esteres, etc...) também são adicionados ao sistema de reação no processo de HTL para evitar reações secundárias indesejadas e a formação de carvão sólido pesado durante a repolimerização. Nesse contexto, catalisadores, como hidróxidos e carbonatos alcalinos, são fundamentais para reduzir a quantidade de resíduo sólido e melhorar o rendimento do bio-óleo [44, 91].

3.3

Parâmetros para Liquefação Hidrotermal

As condições operacionais da liquefação hidrotermal, como temperatura, atmosfera de reação, tempo de reação e catalisadores, influenciam diretamente as propriedades físico-químicas do bio-óleo [92]. Deste modo, pode-se destacar na literatura publicada os principais parâmetros de influência na HTL de algas.

3.3.1

Temperatura

A temperatura é o parâmetro mais importante, pois exerce expressiva influência no rendimento do bio-óleo. Além disso, a operação em temperaturas

elevadas requer um maior consumo de energia, encarecendo o processo. Nos processos de HTL de algas, o rendimento máximo de bio-óleo ocorre no intervalo de temperatura entre 250 e 375 °C [12].

Nos processos de HTL, com o aumento da temperatura, a água tende a se dissociar em íons, resultando em uma maior condutividade iônica e alterando o caráter da água para se comportar mais como um solvente iônico do que como um solvente molecular, como é possível ver na Figura 3.2. A hidrólise domina quando as temperaturas são baixas (<220 °C), porém, à medida que a temperatura aumenta, inicia-se uma competição entre a repolimerização e a hidrólise [93]. Entre 220 e 250 °C, os produtos da hidrólise podem ser mais solúveis em água, o que resulta em um menor rendimento de bio-óleo, com tendência à formação de biocarvão como produto principal [94].

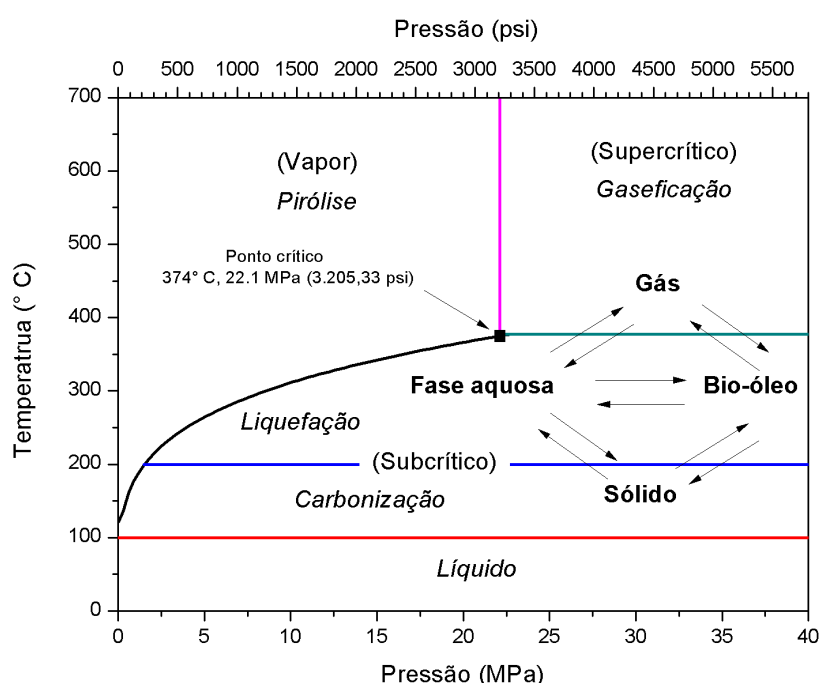


Figura 3.2: Formação de produtos influenciada pela temperatura. Adaptado de Tian *et al.* [84].

Entre 250 °C e o ponto crítico da água, o rendimento do processo atinge seu valor máximo, enquanto os componentes orgânicos são significativamente reduzidos na fase aquosa [95]. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento substancial do produto iônico da água à medida que a temperatura se aproxima do ponto crítico. Com o aumento do produto iônico, a dissociação da água resulta em uma maior concentração de íons H^+ e OH^- na fase líquida quente, o que favorece a ocorrência de reações catalisadas por ácidos e bases [96].

Carboidratos, proteínas e lipídios, que são basicamente os constituintes das algas, realizam, nessas condições, reações de isomerização, reforma, despolimerização e repolimerização, que, eventualmente, produzem bio-óleo. Quando a temperatura ultrapassa a do ponto crítico, favorecem as reações de descarboxilação, clivagem, reforma a vapor e reações de gaseificação intermediária, devido às condições supercríticas, produzindo maior rendimento de biogás no processo denominado gaseificação hidrotérmica [97, 98], visto na Figura 3.2.

A representação geral do processo HTL pode ser vista na Figura 3.3 a partir dos resultados de experimentos e pesquisas prévias [99]. A proteína é hidrolisada na faixa de temperatura de 0 a 100 °C para a produção de aminoácidos e alguns ácidos graxos [100]. O lipídio passa por hidrólise para gerar glicerol e ácidos graxos de cadeias longas. A hidrólise do carboidrato resulta na produção de açúcar reduzido e açúcar não reduzido. Entre 100 e 200 °C [82], aminoácidos, ácidos graxos e açúcares passarão por uma decomposição adicional.

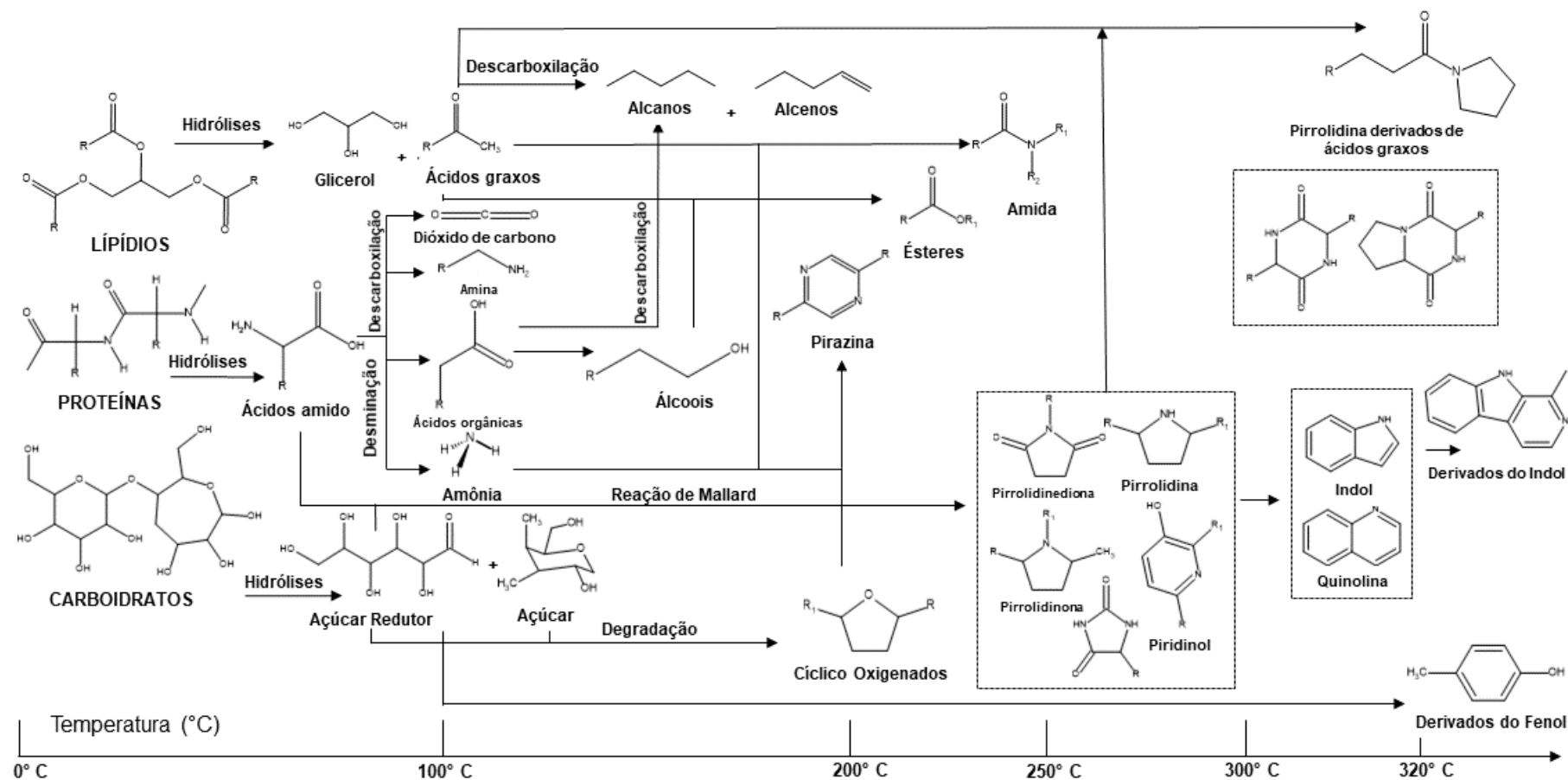


Figura 3.3: Esquema geral de reação de HTL de algas. Adaptado de Gai *et al.* [99].

A descarboxilação de aminoácidos resulta na formação de compostos amino, enquanto o dióxido de carbono é gerado a partir do grupo carboxila durante esse processo, com finalidade de remover o oxigênio das microalgas. Uma quantidade específica de aminoácidos passa pela reação de desaminação para gerar ácidos carboxílicos. A amônia é gerada a partir do grupo amina durante esse processo, com o objetivo de remover o nitrogênio das microalgas. Adicionalmente, alguns alcanos e alcenos são obtidos através da descarboxilação de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos através da hidrólise de lipídios e aminoácidos, enquanto que os oxigenados cíclicos são obtidos a partir de açúcares redutores na mesma faixa de temperatura. Em temperaturas superiores a 200 °C, os grupos hidroxila em ácidos graxos de cadeia longa são trocados por amônia, resultante da desaminação de aminoácidos para a produção de compostos de amina alifática. Certos ácidos graxos de cadeia longa podem interagir com álcoois através da redução de aminoácidos após a desaminação, resultando na formação de ésteres. Os compostos N&O-heterocíclicos são obtidos através da reação de Maillard entre aminoácidos provenientes da hidrólise de proteínas e açúcares redutores provenientes da hidrólise de carboidratos, incluindo pirrol, pirrolidinona, piridina, tiazol e seus derivados. Certos aminoácidos também têm a capacidade de repolimerizar para formar compostos do tipo anel aromático. Adicionalmente, certos compostos N&O-heterocíclicos têm a capacidade de reagir com ácidos graxos de cadeia longa para formar ácidos graxos pirrolílicos [99].

Os autores López Barreiro *et al.* [101] estudaram o HTL de macroalgas nas faixas de temperatura de 330 a 370 °C e concluíram que o rendimento máximo de bio-óleo foi obtido a 360 °C. Também afirmaram que o aumento da temperatura teve influência positiva no poder calorífico superior. Para microalgas, Vo *et al.* [18], ao desenvolverem um estudo cinético da microalga *Aurantiochytrium sp.*, concluíram que o rendimento máximo de bio-óleo de 51,22% em massa foi obtido a 400 °C, temperatura considerada ótima para a produção de bio-óleo. Para a macroalga *Enteromorpha prolifera*, Yang *et al.* [35], em seu experimento, obtiveram melhores resultados de liquefação hidrotermal em temperaturas menores. O rendimento foi de 28,4% em massa, e o poder calorífico superior (PCS) foi de 29,5 MJ/kg, processado a 290 °C por 20 minutos. Yan *et al.* [102] encontraram resultados similares (26,7% em massa) catalisado com KOH e o maior rendimento não catalisado a 290 °C por 10 minutos, levando à obtenção de 12% em massa de bio-óleo .

Zou *et al.* [103] realizaram um estudo de liquefação hidrotérmica catalítica com a microalga *Dunaliella tertiolecta*. Os autores estudaram a faixa de temperatura entre 120 e 200 °C e concluíram que o melhor resultado de

rendimento obtido, usando a análise de variância (ANOVA), ocorreu a 170 °C com 2,4% em massa de catalisador ácido e 33 minutos de processamento. A adequação do modelo previsto foi examinada por experimentos independentes adicionais nas condições ótimas sugeridas. O valor previsto foi de 97,12% de conversão molar, enquanto o valor experimental real foi de 97,05% de rendimento.

Biswas *et al.* [104] estudaram o efeito da temperatura e do solvente na liquefação de uma macroalga *Sargassum tenerrimum* em solvente água/álcool (CH₃OH e C₂H₅OH) (1:6 em massa). Concluíram que o uso de etanol como solvente levou a um rendimento maior em comparação ao metanol ou à água. A uma temperatura de 280 °C por 15 minutos, foi obtido um rendimento de 23,8% em massa de bio-óleo empregando-se etanol, enquanto que água e metanol levaram ao rendimento de 22,8% e 16,33%, respectivamente. Xu *et al.* [105] investigaram o HTL da microalga *Nannochloropsis sp.*. Os pesquisadores relataram que o aumento da temperatura de 350 para 400 °C aumentou o rendimento do bio-óleo insolúvel em água (38,1–42,5% em massa) e sua subfração solúvel em hexano (63,7–85,6% em massa), enquanto diminuiu o rendimento do biocrude extraível e solúvel em água (6,6–2,5% em massa). Com os dados encontrados na literatura, foi possível construir a Tabela 3.1, conforme apresentada a seguir.

Tabela 3.1: Temperatura de processos de HTL de diferentes espécies de alga encontrada na literatura.

Espécie de Alga	Temperatura (° C)	Referência
<i>Fucus vesiculosus</i>		
<i>Laminaria saccharina</i>	330 a 370	[101]
<i>Alaria esculenta</i>		
<i>Aurantiochytrium sp.</i>	400	[18]
<i>Enteromorpha prolifera</i>	290	[35]
<i>Ulva prolifera</i>	290	[102]
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	280	[103]
<i>Sargassum tenerrimum</i>	280	[104]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	400	[105]

3.3.2

Pressão

Além de ser importante por alterar o rendimento do bio-óleo, a pressão é necessária para minimizar perdas energéticas associadas à vaporização parcial do solvente, sendo essencial uma liquefação monofásica. Portanto, será o parâmetro de pressão que suportará um meio monofásico para HTL sub e

supercrítica [106]. Isso é necessário, pois, em um ambiente bifásico, é preciso fornecer uma quantidade substancial de calor para manter as temperaturas estáveis [107]. Deste modo, é possível realizar o controle da hidrólise e da taxa de dissolução da biomassa, operando o HTL acima da pressão crítica do meio.

Depois que as condições supercríticas são alcançadas, a pressão não tem efeito considerável no rendimento do bio-óleo ou gás [108]. Além disso, de modo geral, realizar operações de liquefação hidrotermal em pressões mais elevadas pode aumentar os custos associados ao processo, incluindo: equipamentos, segurança e energia [109].

3.3.3

Tempo de Residência

Para garantir a maior conversão de biomassa em bio-óleo, é necessário um tempo de reação suficiente. Assim, um parâmetro de grande importância, não somente para o rendimento, mas também para a economia das operações de HTL, é o tempo de reação. Na maioria dos resultados das pesquisas, se o tempo de reação for curto, afetará negativamente o rendimento do bio-óleo. Em contrapartida, se o tempo de reação for longo demais, pode gerar uma grande quantidade de gases, produtos aquosos ou carvão, resultando em menor rendimento de bio-óleo, ou seja, a relação entre o tempo de reação e o rendimento do bio-óleo na liquefação hidrotermal é influenciada por vários fatores, incluindo a composição química da biomassa, as condições de operação (tais como temperatura e pressão), assim como o balanço entre as reações de decomposição e de formação de produtos. [12].

A maioria das pesquisas anteriores realizadas sugere que o intervalo de tempo para HTL deve ser no definido entre 30 e 60 minutos [110]. No entanto, Shuping *et al.* [111] desenvolveram uma pesquisa na tentativa de produzir bio-óleo a partir da liquefação hidrotermal da microalga *Dunaliella tertiolecta* e afirmaram que os rendimentos de bio-óleo gerado pela rota HTL aumentaram com o tempo de reação até 50 minutos, mas estabilizaram após 60 minutos. Em contra partida, Jin *et al.* [112] estudaram a co-liquefação de micro e macroalgas e afirmaram que, ao aumentar o tempo de residência de 5 para 40 minutos, o rendimento do bio-óleo aumentou de 19,4 para 21,6% em massa. Yang *et al.* [35] concluíram que o aumento do tempo de reação para o emprego da *Enteromorpha prolifera* resultou em uma diminuição do rendimento do bio-óleo, que caiu gradualmente de 28,43% em massa para 15,50% em massa após 20 minutos. O trabalho realizado por Ma *et al.* [113] propôs a liquefação hidrotermal de macroalga do tipo *Ulva prolifera* (UP) e concluíram que a porcentagem de resíduo carbonizado aumentou de 39% com o tempo de 15

minutos para 44,5% em 45 minutos. Foi também observado que o rendimento da conversão total do produto (bio-óleo + gás) diminuiu de 61% para 55,5% à medida que o tempo de residência aumentou de 15 para 45 minutos. Esse decréscimo foi atribuído à repolimerização dos monômeros presentes no bio-óleo, que resultou na formação de mais biocarvão.

Zou *et al.* [103] usaram um modelo para otimizar a liquefação hidrotermal de uma espécie de microalga *Dunaliella tertiolecta* catalisada por H_2SO_4 . Os autores notaram que aumentar o tempo de residência aumenta o rendimento (de cerca de 90% a 97%) até um certo ponto, mas depois diminui, para cerca de 85%. Usando o modelo matemático para prever o rendimento da liquefação, estabelecido por um projeto rotativo composto central e análise de superfície de resposta (ASR), a condição com o melhor resultado foi definida como 33 minutos a 170 °C com 2,4% em massa de um ácido como catalisador.

Xu *et al.* [114] estudaram o efeito do tempo de residência na liquefação hidrotérmica da microalga *Nannochloropsis sp* em frações de bio-óleo solúveis e insolúveis em água, sob uma temperatura de 350 °C. Os autores concluíram que, com o aumento do tempo, o rendimento do bio-óleo na fase aquosa diminuiu de 6,4% em massa para 3,6% em massa, mas o rendimento do bio-óleo que se separou espontaneamente da fase aquosa após o resfriamento dos produtos HTL aumentou de 38,2% em massa para 40,5% em massa, enquanto o valor de aquecimento dos bio-óleos mostrou pouca variação com o tempo de processamento. Na Tabela 3.2, é possível ver diferentes tempos de residência para distintas espécies de algas utilizadas em processos de liquefação.

Tabela 3.2: Tempo de residência de HTL para diferentes espécies da alga de acordo com a literatura.

Espécie de Alga	Tempo (minutos)	Referências
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	>50	[111]
<i>Spirulina platensis</i>	40	[112]
<i>Enteromorpha prolifera</i>	40	[112]
<i>Enteromorpha prolifera</i>	<20	[35]
<i>Ulva prolifera</i>	15	[113]
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	33	[103]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	60	[114]

3.3.4

Catalisadores

Os catalisadores têm sido eficazmente utilizados para aprimorar o rendimento de bio-óleo, tanto com catalisadores homogêneos quanto heterogêneos,

no processo de liquefação hidrotermal (HTL) de biomassa de algas. Sais metálicos e ácidos alcalinos, como KOH e NaOH, são comumente usados como catalisadores homogêneos, e óxidos de metais raros e óxidos de metais de transição, como Ni/TiO₂, Fe/TiO₂, Mo/TiO₂, Mn/TiO₂ e Co/TiO₂, por exemplo, estão entre os catalisadores heterogêneos mais utilizados [115].

Os catalisadores heterogêneos têm vantagens sobre os catalisadores homogêneos, pois melhoram a eficiência por possuírem sítios ativos estruturados em superfícies sólidas, por exemplo, zeólitas, óxidos metálicos, que maximizam a área superficial e facilitam a adsorção seletiva de reagentes. Isso reduz a energia de ativação da reação, aumentando a velocidade específica [116]. Também minimizam a corrosão do reator, pois catalisadores homogêneos podem liberar íons que reagem com o material do reator, acelerando processos eletroquímicos de corrosão. Em contraste, catalisadores heterogêneos são insolúveis e atuam apenas na interface sólido-líquido/gás, minimizando a exposição do reator a espécies corrosivas [117]. Além de proporcionarem produtos de fácil separação, já que catalisadores heterogêneos podem ser recuperados via filtração, centrifugação ou decantação, evitando contaminação do produto final e reduzindo custos de purificação, enquanto homogêneos exigem etapas complexas como extração líquido-líquido ou destilações [118].

Na Tabela 3.3, é possível ver diferentes catalisadores usados em HTL para distintas espécies de algas.

Catalisadores homogêneos, como sais alcalinos (Na₂CO₃ e KOH), atuam como agentes promotores na liquefação de biomassa, principalmente por acelerarem a hidrólise de ligações éster e éter em componentes lignocelulósicos. Essa ação aumenta o rendimento de bio-óleo (até 30-40% em massa) e suprime a formação de subprodutos sólidos (como carvão) e gasosos (CO, CH₄), devido ao controle de reações secundárias de repolimerização e neutralização de ácidos carboxílicos [92, 125, 126]. Outros exemplos incluem catalisadores de zeólita com diferentes proporções de sílica para alumina, que ajudam nas reações de craqueamento, transformando os componentes mais pesados do biocrude em moléculas de menor peso, adequadas para combustíveis [15].

O estudo de Duan *et al.* [15] avaliou a produção de bio-óleos brutos a partir da microalga *Nannochloropsis sp.* pelo processo HTL a 350 °C, utilizando seis catalisadores heterogêneos (Pd/C, Pt/C, Ru/C, Ni/SiO₂-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃ (sulfetado), e zeólita) sob condições inertes e de alta pressão com hidrogênio. Os resultados mostraram que, na ausência de H₂, os catalisadores aumentaram o rendimento do bio-óleo, mas o valor calorífico e a composição elementar do óleo foram pouco afetados. Os catalisadores Ru e Ni geraram os maiores rendimentos de metano, e apenas o catalisador zeólita produziu

Tabela 3.3: Efeito de catalisadores homogêneos e heterogêneos em diferentes espécies de algas.

Espécies de Algas	Catalisadores Homogêneos	Catalisadores Heterogêneos	Referência
<i>Enteromorpha prolifera</i>	Na ₂ CO ₃	-	[43]
	NaOH	-	[90]
	Fe/H-ZSM-5	-	[119]
	Mn/H-ZSM-5	-	[30]
<i>Ulva prolifera</i>	KOH	-	[102]
	NaOH		
	Na ₂ CO ₃		
<i>Botryococcus braunii</i>	Na ₂ CO ₃	Ni-Mo	[120]
	h-zeólita	Co-Mo	
<i>C. sorokiniana</i>	KOH	-	[121]
	H ₂ SO ₄	-	[121]
	Amberlyst-15	-	[121]
	-	Zirconia, Titânia	[122]
	-	Pt-SAPO-11	[123]
	-	Titânia	[123]
	-	Microporosa (HY-340) NiO ₂	[123]
	-	-	
<i>Sargassum tenerrimum</i>	CaO/ZrO ₂	-	[19]
<i>Kappaphycus alvarezii</i>	Na ₂ O ₃	-	[22]
	K ₂ O ₃	-	[22]
	CaO ₃	-	[22]
	Na ₂ SO ₄	-	[22]
	NaOH	-	[22]
	KOH	-	[22]
	-	ZSM-5	[124]

quantidades significativas de N₂. Os principais produtos gasosos foram H₂, CO₂ e CH₄, e o catalisador Ni apresentou uma atividade única de dessulfurização. Na presença de H₂, o rendimento de bio-óleo e seu valor calorífico não foram significativamente influenciados, mas a formação de gases foi reduzida. Yan *et al.* [127], de forma semelhante, estudaram os efeitos dos catalisadores (KOH, NaOH e Na₂CO₃) em macroalga *Ulva* em um reator de autoclave a temperaturas variando entre 270, 290 e 310 °C e tempos de reação (10, 20 e 30 minutos). Eles afirmaram que o catalisador KOH obteve o maior rendimento de bio-óleo (26,7 wt%) com 0,1 g, mas com 1,0 g o rendimento caiu para 20,2 wt%, enquanto o rendimento de gás aumentou. O catalisador NaOH produziu o maior rendimento de bio-óleo (25,2 wt%) com 0,5 g, e o menor rendimento

foi com 0,1 g (18,8 wt%) e 1,0 g (21,8 wt%). O catalisador Na_2CO_3 gerou o menor rendimento de bio-óleo (19,0 wt%) com 0,1 g, mas aumentou para 22,8 wt% com 0,5 g, diminuindo novamente para 20,3 wt% com 1,0 g. O maior rendimento de gás foi obtido com KOH de 1,0 g (22,3 wt%) e o menor com NaOH de 0,1 g (14,2 wt%). O resíduo sólido foi mínimo com KOH de 1,0 g (27,9 wt%) e máximo com Na_2CO_3 de 0,1 g (31,0 wt%). A liquefação catalítica gerou maior rendimento de bio-óleo (26,7–18,8 wt%) comparado à liquefação não catalítica, onde o rendimento de bio-óleo foi menor (12,0–7,8 wt%) devido à decomposição incompleta da biomassa de algas.

No estudo conduzido por Nallasiva *et al.* [22] investigou o processo de liquefação hidrotermal das macroalgas vermelhas *Kappaphycus alvarezii* e *Eucheuma denticulatum* a 350 °C, utilizando catalisadores tanto alcalinos quanto neutros. Como resultado, afirmaram que o maior rendimento de bio-óleo foi de 26,7% para *Kappaphycus alvarezii* (tratamento com Na_2CO_3) e 18,5% para *Eucheuma denticulatum* (tratamento com KOH). O bio-crude consistiu principalmente de oxigenados cíclicos, com maior seletividade para K_2CO_3 e CaCO_3 . O valor calorífico do bio-crude foi de 38,5 MJ/kg para *Kappaphycus alvarezii* e 30,8 MJ/kg para *Eucheuma denticulatum*. O tratamento com Na_2SO_4 apresentou um alto grau de desoxigenação (64,2%) para *Kappaphycus alvarezii*. A maior recuperação de energia (99%) foi observada com Na_2CO_3 em *Eucheuma denticulatum*. Outro estudo com a mesma alga realizado por Santos *et al.* [124], investigou a produção de bio-óleo a partir de resíduos pós-sap de *Kappaphycus alvarezii*, gerados após a extração de fertilizante líquido. A liquefação hidrotermal (HTL) dos resíduos foi realizada sob diferentes condições, com um rendimento máximo de 28,4% de bio-óleo bruto obtido a 300 °C, usando 20 g de biomassa e o catalisador ZSM-5. Em uma análise final da literatura revisada, a seleção dos catalisadores é determinada principalmente pela natureza da biomassa, pela composição e pelos produtos finais desejados [92].

3.3.5

Solvente e Cossolventes

Em geral, em processos de liquefação hidrotérmica, a água é usada em condições subcríticas. Conforme falado anteriormente, a presença da água no processo HTL é vantajosa por razões óbvias e torna possível utilizar biomassa úmida, como algas, eliminando o processo dispendioso de secagem. A água como solvente no processo HTL, atua como doadora de hidrogênio e promove reações de pirólise e hidrólise, o que leva à despolimerização de componentes da matéria-prima, oxidação, formação de moléculas de inferior peso molecular

e repolimerização formando estruturas dos bio-óleos [128].

No entanto, outros solventes também são utilizados, puros ou como cos-solventes com água, como etanol, metanol, isopropanol, glicerol, acetona, acetatos, etc [129]. Estudos relatados na literatura demonstram que os cossolventes doadores de H aumentam o rendimento do bio-óleo, pois os cossolventes podem interagir com a biomassa durante o processo de HTL, facilitando a quebra de ligações químicas complexas na estrutura da biomassa. Também diminuem a quantidade de oxigênio, melhorando também o poder calorífico em comparação com as condições em que a água pura é usada como meio de reação. Esses solventes são capazes de sustentar a quebra de moléculas maiores em moléculas menores por meio de radicais livres de H^+ , além de ajudar a evitar produtos indesejáveis. Dessa forma, os solventes doadores de H conduzem processos com maiores rendimentos em comparação com solventes não doadores de H. Além disso, os solventes possuem um ponto crítico mais baixo, permitindo que o sistema opere de forma eficiente em condições de reação mais brandas, ou seja, menor temperatura e pressão, minimizando a energia necessária no processo [130].

Foi sugerido que os solventes orgânicos (etanol, glicerol, acetona, tolueno) podem estar associados a reações de alquilação e esterificação entre eles e os componentes intermediários liquefeitos (alguns radicais livres aromáticos) da biomassa. As constantes dielétricas mais baixas dos solventes orgânicos podem ajudar na melhor dissolução e estabilização desses intermediários [131]. Hu *et al.* [28] afirmaram que as baixas constantes dielétricas de solventes orgânicos podem ser responsáveis por permitir a dissolução e estabilização de intermediários de bio-óleo polares e não polares, o que pode contribuir para o aumento do rendimento de bio-óleo.

O uso de álcoois como cossolventes foi relatado como uma forma de promover a esterificação e a reação de Maillard, estimulando a síntese de compostos contendo N na fase oleosa e, assim, melhorar o rendimento de bio-óleo. Essa estratégia também foi aplicada para aumentar o rendimento de bio-óleo em matérias-primas de algas com baixo teor de lipídios, embora possa resultar em um aumento do teor de nitrogênio no produto [23, 130].

Uma gama de estudos utilizou diferentes solventes e cossolventes em HTL para diferentes espécies de algas, como por exemplo o estudo realizado por Hu *et al.* [24] que demonstraram o efeito sinérgico da co-liquefação e cossolventes. Ao utilizar cossolventes na co-liquefação de algas e poeira de serra, os autores perceberam uma melhoria significativa na produção de bio-óleo. Utilizando uma mistura de etanol e água (75:25) como cossolvente, obteve-se um rendimento máximo de bio-óleo de 58%, superando os rendimentos

individuais de etanol (29%) e água (11%). Essa observação pode ser justificada pelo fato de que o etanol é um ácido mais fraco do que a água, o que pode restringir a degradação hidrolítica da biomassa durante o processo de liquefação utilizando etanol puro. Cui *et al.* [23] realizaram um estudo com o objetivo de verificar como diferentes tipos de álcoois podem afetar a produção e a composição química do bio-óleo obtido a partir de *G. sulfuraria*. Além disso, foram investigados possíveis mecanismos pelos quais os álcoois podem influenciar a formação do óleo. Os autores relataram que tanto o etanol quanto o isopropanol, assim como o glicerol, aceleram as reações de Maillard, formando compostos mais hidrofóbicos que entram na fase oleosa. O etanol atua como um agente estabilizador de anéis aromáticos, suprimindo a repolimerização. O glicerol, por outro lado, tem um mecanismo mais complexo, pois seus produtos de degradação participam das reações de Maillard e condensação com fragmentos de algas, gerando compostos como pirazinas e piridinas oxigenadas. Ademais, a degradação e a condensação do glicerol com fragmentos proteicos resultam na formação de compostos contendo oxigênio e nitrogênio. Outro fator é que o glicerol bruto pode ser utilizado como aditivo de alto teor lipídico e extrato para melhorar a conversão de matéria-prima de algas com baixo teor de lipídios em combustíveis líquidos. Em resumo, o uso desses compostos pode aumentar a eficiência da produção de bio-óleo a partir de *G. sulfuraria*.

Han *et al.* [132], através do processo HTL, procuraram determinar as condições ideais de temperatura e cossolventes para otimizar tanto a quantidade de biocombustível produzido quanto o seu potencial energético. Nesse estudo, utilizaram a alga *Tetraselmis sp.* e álcool isopropílico (12,5%) e etileno glicol (12,5%) como cossolventes. Os autores afirmaram que, ao empregar cossolventes sob altas temperaturas de reação (350 °C), observou-se que o bio-óleo resultante apresentava uma proporção maior de grupos funcionais alifáticos e uma proporção menor de funcionalidades aromáticas, resultando em um bio-óleo com maior estabilidade térmica, menor viscosidade e melhor desempenho como combustível. Além disso, compostos alifáticos tendem a ser menos reativos, o que reduz a formação de subprodutos indesejáveis. Esses resultados podem ser atribuídos à capacidade do cossolvente de doar hidrogênio, facilitando a remoção de oxigênio e aumentando a incorporação de hidrogênio por meio da hidredesoxigenação. A utilização de álcool isopropílico como cossolvente elevou o rendimento do bio-óleo em cerca de 14%.

Feng *et al.* [133] também estudaram a co-liquefação hidrotérmica de *Spirulina* (microalga) e *Spartina alterniflora* (capim marinho e biomassa lignocelulósica) em água pura e etanol como solventes, a mistura de água-etanol. Os autores concluíram que a sinergia resultante da combinação de

diferentes biomassas como matéria-prima não teve um efeito tão evidente quando foi utilizada água pura como solvente. A maior produção de bio-óleo, em torno de 45,63% em massa, foi alcançada com uma proporção de massa de *Spirulina* e *Spartina alterniflora* de 1:1, utilizando uma temperatura de 340°C e uma concentração de 50% vol de etanol.

Ji *et al.* [134] também realizaram um estudo que teve como objetivo examinar os efeitos dos parâmetros de reação na liquefação direta da microalga *Spirulina*, que possui baixo teor de lipídios, utilizando etanol como substituto da água e etanol e água como cossolventes. Foram obtidos os melhores resultados de produção de bio-óleo com rendimento de 59,5% e taxa de conversão de 94,73% a temperatura de 300°C, tempo de reação de 45 minutos, teor de etanol de 50 vol.% e relação solvente/microalga de 40/4 ml/g. O estudo atribui a melhoria ao efeito sinérgico entre a água e o etanol. A água contribui com acidez, favorecendo reações de radicais livres, enquanto o etanol ajuda a decompor compostos de alto peso molecular e estabiliza radicais livres, evitando a formação de coque. No entanto, quando o etanol ultrapassou 75 vol.%, o rendimento de bio-óleo diminuiu e os resíduos sólidos aumentaram, sugerindo que concentrações elevadas de etanol inibem as reações desejadas. Em conclusão, a mistura de 50 vol.% de etanol foi a mais eficaz, oferecendo bom rendimento e pressão controlada, o que a torna a melhor opção para aplicações industriais. Ácidos e cetonas foram os principais grupos funcionais no bio-óleo produzido com HTL direta, enquanto esteres foram os mais abundantes no bio-óleo produzido com etanol puro ou com etanol como cossolvente. A reação do etanol com ácidos formou os esteres correspondentes, o que melhorou o rendimento e a qualidade do bio-óleo.

Peng *et al.* [135] também realizaram uma pesquisa neste sentido, onde foram analisados os efeitos dos parâmetros (temperatura, tempo de residência, relação sólido/líquido e efeito do etanol) do processo sobre o rendimento de bio-óleo, as propriedades do bio-óleo e a interação sinérgica entre etanol e água como solventes no processo de liquefação da microalga *Chlorella pyrenoidosa*. Foi observado que diferentes proporções de mistura de etanol e água levaram a mecanismos de reação distintos, o que sugere a presença de um efeito sinérgico significativo entre esses solventes. Os resultados mostraram que o aumento do rendimento de bio-óleo ocorreu com 80% de etanol, mesmo que a temperatura crítica do co-solvente etanol-água, com 60% de etanol, estivesse mais próxima da temperatura de reação (300 °C). Isso sugere que um teor de 60% poderia otimizar o rendimento de bio-óleo. Este aumento foi associado a um efeito sinérgico que promoveu tanto a dissolução de compostos com elevado peso molecular quanto a estabilização de intermediários na fase aquosa.

No entanto, aumentar o teor de etanol de 40% para 80% também gerou um acréscimo no rendimento de resíduos sólidos, principalmente em razão da repolimerização de parte do bio-óleo. Além disso, a viscosidade do bio-óleo aumentou bastante quando o teor de etanol superou os 60%, o que pode complicar a manipulação do produto. A principal razão para a melhoria nos resultados foi identificada como o efeito sinérgico entre etanol e água. O etanol, graças à sua habilidade de dissolver eficientemente produtos líquidos de elevada massa molecular, preveniu a formação de coque, o que beneficiou a produção de bio-óleo. Ademais, a menor acidez do etanol em relação à água levou à diminuição dos radicais livres originados da ionização da água, o que incentivou a repolimerização e a produção de mais bio-óleo.

Na Tabela 3.4, é possível ver um resumo dos tipos de solventes/cossolventes utilizados em diferentes processos de HTL com distintas espécies de algas marinhas.

Tabela 3.4: Solvente e cossolventes usados em diferentes espécies de algas encontrada na literatura.

Espécie de Alga	Solvente/Cossolvente	Referência
<i>Chlorella</i>	água/etanol	[24]
<i>G. sulfuraria</i>	etanol isopropanol (40%) glicerol (40%)	[23]
<i>Tetraselmis sp</i>	álcool isopropílico (12.5%) etileno glicol (12.5%)	[132]
<i>Spirulina</i>	etanol/água	[133]
<i>Spartina alterniflora</i>	etanol/água	[133]
<i>Spirulina</i>	água etanol	[134]
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	água/etanol	[135]

3.3.6

Solvente de extração

A etapa de separação do produto é uma etapa crítica no final do processo de liquefação hidrotérmica. Atualmente, não existe um procedimento padrão estabelecido para a separação dos produtos obtidos por HTL [129]. Diferentes solventes orgânicos, incluindo acetona, metanol, etanol, clorofórmio, dicloro-metano, éter dietílico, n-hexano, ciclohexano, tolueno e tetrahidrofurano, entre outros, foram utilizados para extrair compostos com alta densidade energética do bio-óleo produzido pelo processo HTL [130].

Uma das técnicas empregadas para melhorar a recuperação do produto é o método de extração Soxhlet. Após a obtenção do bio-óleo, é comum filtrá-lo sob vácuo, deixando o resíduo sólido no papel filtro. O resíduo sólido e o bio-óleo são então separados usando tolueno como solvente. Para o bio-óleo leve, que não é solúvel em água, é necessário utilizar solventes hidrofóbicos como n-hexano ou éter dietílico no processo de extração [129].

O segundo método de recuperação é o tratamento da parte aquosa insolúvel em água, que envolve a adição direta de solventes orgânicos e a lavagem dos reatores com diclorometano, tolueno ou acetona. Os produtos obtidos após o processo HTL são separados em três fases: o bio-óleo é a parte do material que é insolúvel em água, separada por filtração. O bio-óleo na porção aquosa é extraído com o agente extrator. A porção sólida do agente extrator é definida como o resíduo sólido [136].

O terceiro método consiste em separar o óleo da fase aquosa através do processo de evaporação do solvente a vácuo. A escolha do solvente utilizado na separação pode afetar a recuperação do bio-óleo. Solventes não polares, como ciclohexano, hexano, hexadecano e decano, bem como solventes polares, como clorofórmio, metoxi-ciclopentano e diclorometano, podem ser usados para separar o bio-óleo. Solventes apolares, como decano e hexadecano, apresentam altos rendimentos na separação do bio-óleo [137].

Além disso, a composição química da matéria-prima de algas foi identificada como um dos fatores importantes para a seleção do solvente apropriado na extração de bio-óleo por HTL. Como, por exemplo, o estudo de Watson *et al.* [136], que demonstra o efeito de diferentes solventes (diclorometano, tolueno e acetona) em três espécies de algas: *Chlorella* (rica em carboidratos), *Nannochloropsis sp.* (alta proteína) e *Enteromorpha pr.* (alto teor de cinzas). Os testes de HTL foram conduzidos a 260 °C, com um período de retenção de 60 minutos e um conteúdo total de sólidos de 25% para *Chlorella*; 320 °C, com um período de retenção de 60 minutos e um conteúdo total de sólidos de 10% para *Enteromorpha pr.*; 220 °C, com um período de retenção de 90 minutos e um conteúdo total de sólidos de 25% para *Nannochloropsis sp.* As condições de reação para *Chlorella* e *Nannochloropsis sp.* foram selecionadas com o objetivo de maximizar a produção de óleo bruto biológico a partir de uma matéria-prima rica em carboidratos e proteínas. Os autores definiram que o maior rendimento de óleo bruto foi obtido usando diclorometano como solvente de extração para a espécie de microalga *Chlorella sp.* (48,8%), seguido por *Nannochloropsis sp.* (23,3%) com tolueno e *Enteromorpha pr.* (9,8%) com acetona. O diclorometano (DCM) produziu o maior teor de carbono na fase oleosa para *Chlorella sp.* e *Enteromorpha pr.*, que possuem maior teor de car-

boidratos. Para a espécie *Nannochloropsis sp.*, rica em proteínas, o tolueno proporcionou a recuperação de moléculas de bio-óleo, enquanto a acetona resultou na menor recuperação. A acetona e o DCM extraíram mais compostos contendo nitrogênio e enxofre do que o tolueno para as matérias-primas com alto teor de carboidratos e cinzas. Segundo os autores, estudos anteriores confirmaram que solventes de extração polares, como acetona e DCM, levam a um maior teor de nitrogênio e enxofre na fração de bio-óleo bruto para a espécie *Nannochloropsis sp.*, cuja biomassa é rica em proteínas. O tolueno permite uma melhor extração de moléculas apolares, tais como: compostos heterocíclicos nitrogenados, hidrocarbonetos e aromáticos cíclicos, presentes no petróleo bruto. Os pesquisadores afirmam que solventes apolares ou levemente polares são mais adequados para a obtenção de baixas quantidades de N e S e grandes quantidades de C na fração de bio-óleo. Deste modo, conclui-se que aumentar a polaridade do solvente de extração melhora a extração de compostos polares, como cetonas e fenóis, aumentando a eficiência da extração [138].

Adicionalmente, a quantidade de ácidos graxos livres no bio-óleo depende do solvente utilizado, com solventes polares recuperando mais ácidos graxos do que solventes apolares. Desta forma, razões solventes/algas mais altas levam a rendimentos mais elevados de bio-óleo [30]. A literatura também comprova que os rendimentos do bio-óleo variam dependendo da matéria-prima e das condições de extração [139].

Diferentes parâmetros podem afetar as características do bio-óleo, incluindo a estrutura química e a polaridade do solvente, bem como as ligações de hidrogênio e as interações dipolo-dipolo, que permitem a extração seletiva de diferentes compostos químicos [136]. Segundo Yang *et al.* [140], os métodos de filtração, Soxhlet e extração assistida por micro-ondas não afetam o rendimento e a composição do bio-óleo produzido a partir da coliquefação de *Chlorella sp.* com borra de café. Porém, o uso de diferentes solventes no processo de recuperação influencia significativamente a qualidade e o rendimento do bio-óleo, sendo o diclorometano o solvente mais adequado, com maior rendimento bruto e extração de compostos de maior poder calorífico, seguido pela acetona, tetrahidrofurano e hexano.

Yang *et al.* [141] realizaram testes para otimizar as condições de liquefação hidrotérmica de *Chlorella vulgaris*, a fim de obter o máximo rendimento de bio-óleo, bem como avaliar a qualidade do combustível resultante. Os testes foram executados em diferentes temperaturas e tempos de reação, e foi utilizado clorofórmio como solvente de extração. Os resultados indicaram que as condições reacionais ideais para a recuperação energética e a qualidade do bio-óleo, que estão associadas aos teores de O e N, foram 350 °C por 5 mi-

nutos, 325 °C por 8 minutos e 300 °C por 10 minutos, pois, à medida que a temperatura e o tempo de reação aumentam, mais nitrogênio tende a se mover para a fase aquosa, porque o nitrogênio tanto no bio-óleo quanto na fase sólida se dissolve na fase aquosa ao longo do tempo. A recuperação dos nutrientes fósforo e nitrogênio na fase aquosa obteve alto resultado em 300 °C por 5 minutos e 350 °C por 10 minutos de reação, respectivamente. O clorofórmio foi utilizado para remover produtos HTL do reator, incluindo bio-óleo, fase aquosa e resíduo sólido. A filtração foi utilizada para separar o resíduo sólido.

Vlaskin *et al.* [142] realizaram um estudo para avaliar os rendimentos de bio-óleo e orgânicos residuais em solução aquosa resultante da liquefação hidrotérmica de *Arthrospira platensis* utilizando diferentes solventes de extração: hexano apolar, diclorometano moderadamente polar e acetonitrila relativamente mais polar. Os resultados do FT-ICR MS mostraram que a concentração de bio-óleo em uma unidade de volume de solvente após a extração com solvente seguiu a ordem: acetonitrila; diclorometano; e hexano. A concentração de orgânicos residuais em uma unidade de solução aquosa após a extração com solvente seguiu a ordem: hexano; diclorometano; e acetonitrila. O rendimento orgânico total seguiu a mesma ordem: hexano; diclorometano; e acetonitrila. Além disso, o teor de carbono no bio-óleo aumentou e o teor de oxigênio diminuiu à medida que a polaridade do solvente aumentou. Isso acontece pois, os solventes polares melhoram a eficiência do bio-óleo. A acetonitrila, por ser mais polar, proporcionou um maior rendimento de bio-óleo, enquanto o hexano não polar potencializou a extração de compostos orgânicos residuais em solução aquosa, em contraste com os solventes polares. Ao avaliar o rendimento total de compostos orgânicos, percebe-se que o hexano não polar apresenta o maior rendimento. A elevação da polaridade do solvente reduz a produção de compostos orgânicos totais, uma vez que solventes mais polares são mais reativos e interagem com compostos presentes na solução, resultando em produtos gasosos e/ou sólidos.

A Tabela 3.5 mostra um resumo de diferentes solventes de extração utilizados em distintas espécies de algas.

3.4

Produtos de HTL

HTL é um processo que pode converter biomassa de algas em quatro fases: bio-óleo, produtos aquosos, resíduo sólido (biocarvão) e produtos gasosos [84]. Outros produtos, ou seja, fases aquosa, gasosa e sólida podem ser vistos como intermediários [110].

Tabela 3.5: Solvente usado para extração em espécies diferentes de algas encontrada na literatura.

Espécie de Alga	Solvente de extração	Referência
<i>Chlorella sp.</i>	diclorometano	[140]
	acetona	
	tetraidrofurano	
	hexano	
<i>Chlorella vulgaris</i>	clorofórmio	[141]
<i>Chlorella sp.</i>	acetona	[136]
<i>Nannochloropsis sp.</i>	diclorometano	
<i>Enteromorpha pr.</i>	tolueno	
<i>Arthrospira platensis</i>	acetonitrila	[142]
	diclorometano	
	hexano	

3.4.1

Bio-óleo

O óleo bruto produzido a partir das algas através da HTL tem uma composição energética que oscila entre 70% e 95% do valor do petróleo, de acordo com o poder calorífico superior (HHV). Tanto a matéria-prima empregada quanto as condições operacionais do processo de HTL afetam significativamente as propriedades físicas e químicas deste óleo bruto. A maioria das substâncias encontradas no óleo bruto é solúvel em solventes, como o diclorometano ou a acetona. Normalmente, o valor de aquecimento do óleo oscila entre 30 e 38 MJ/kg [82, 143]. Ao medir os rendimentos após a evaporação do solvente utilizado na extração do material, é crucial tratar o rendimento do óleo bruto com cuidado, já que a separação entre o solvente e compostos com ponto de ebulição mais baixo pode ser difícil. O óleo é uma combinação complexa de vários compostos com uma ampla variação no peso molecular [84, 143].

Em linhas gerais, os compostos mais comumente detectados por Cromatografia Gasosa–Espectrometria de Massa (GC–MS) englobam compostos cíclicos de nitrogênio, como piról, indol, pirazina e pirimidina, compostos cíclicos de oxigênio, como fenóis e derivados de fenol com cadeias laterais alifáticas, além de compostos que possuem tanto nitrogênio quanto oxigênio, como pirrolidinediona, piperidinediona e pirrolizinediona. Para aprimorar as características do óleo bruto obtido das algas através do HTL, é preciso um processo catalítico adicional, principalmente para eliminar oxigênio e nitrogênio, com a finalidade final de fabricar combustíveis derivados de hidrocarbonetos [144]. Outra possibilidade de utilização desse óleo é a extração de produtos químicos

de valor agregado, como açúcares, fenóis, amidas e nitrilas contendo nitrogênio, que podem incluir compostos nitrogenados ou oxigenados presentes no óleo bruto [84, 143, 144].

3.4.2

Produto Aquoso

Os principais componentes do produto aquoso após HTL incluem NH_4^+ , PO_4^{3-} e íons metálicos, como K^+ , Na^+ e Mg^{2+} [145, 25]. As algas podem absorver nitrogênio de uma variedade de fontes, e algumas cepas de algas demonstraram sua capacidade de crescer em águas residuais após o HTL. Compostos orgânicos residuais em produtos aquáticos, tais como açúcares oxigenados e amidas nitrogenadas, também podem ser de interesse como fontes de carbono para cepas de algas heterotróficas [146]. Os produtos aquáticos também podem ser gaseificados em condições supercríticas para obter gás rico em hidrogênio, que pode ser utilizado como gás redutor para atualização de biocombustíveis [84].

3.4.3

Biocarvão

O resíduo sólido consiste na matéria inorgânica e orgânica remanescente após as algas passarem pelo processo de liquefação hidrotérmica (HTL) [87, 82]. Este resíduo sólido é geralmente formado a partir de cinzas e é rico em matéria inorgânica [84]. A quantidade de resíduos sólidos gerados depende em grande parte do teor de cinzas das matérias-primas utilizadas. Para algas com baixo teor de cinzas (menos de 10%), o resíduo sólido produzido após HTL também é muito baixo (menos de 10%). Porém, ao utilizar algas com maior teor de cinzas (30%+), como as flores de alga, o resíduo sólido tende a ser maior [84, 143].

3.4.4

Produto Gasosos

O rendimento de produtos gasosos é de cerca de 10–20% das matérias-primas, principalmente CO_2 e uma pequena quantidade de CH_4 , H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 . Dependendo das condições da reação HTL, parte do nitrogênio da matéria-prima também pode ser convertida em amônia [84].

3.5

Avanços na tecnologia de Liquefação hidrotermal de algas

As microalgas são o foco principal de estudos para a produção de biocombustíveis devido ao seu alto teor de lipídios. Já as macroalgas, ricas em

carboidratos, recebem menos atenção para essa finalidade [35]. Entretanto, alguns autores, como Yu *et al.* [147], demonstraram que proteínas e carboidratos também contribuem para o rendimento do bio-óleo. Além disso, algas com baixo teor de lipídios, mas com alta taxa de crescimento, podem ser promissoras para alcançar biocombustíveis eficazes no futuro. Zhou *et al.* [43] utilizaram a macroalga marinha. *Enteromorpha prolifera* (EP) como matéria-prima para converter em bio-óleo por HTL em temperaturas de 220-320 °C. Prepararam a biomassa, secando-a e moendo-a, e em seguida a levaram ao reator em batelada com adição de carbonato de sódio como catalisador. Foram investigados a temperatura, o efeito do catalisador, o tempo de reação e o rendimento do produto. Os autores concluíram que a temperatura e o tempo de reação podem afetar significativamente o processo de liquefação, especialmente para a formação de bio-óleo. O rendimento do bio-óleo foi tão alto quanto 23,0% em massa (calculado como alimentação) a 300°C, tempo de reação de 30 min e adição de 5% em massa de Na₂CO₃. O bio-óleo produzido por *Enteromorpha prolifera* é composto por cetonas, aldeídos, fenóis, olefinas, ácidos graxos, ésteres e compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, e possui alto teor alifático. Produtos químicos valiosos, como ácido acético e glicerol, foram recuperados de matéria orgânica solúvel em água, e vários compostos contendo nitrogênio também foram encontrados. A liquefação da macroalga pode potencialmente produzir bio-óleo e produtos agregados.

O bio-óleo de macroalgas pode produzir NO_x durante o processo de combustão devido ao baixo teor de lipídios (1-3%), alta concentração de cinzas (25-35%) e alto teor de nitrogênio (5,42%), que é significativamente maior que o teor de nitrogênio no petróleo (<1%). Portanto, a fim de diminuir o teor de nitrogênio e aumentar o rendimento do bio-óleo, Lu *et al.* [26] utilizaram glicerol bruto, que é o principal subproduto da indústria de biodiesel, para melhorar o rendimento e a qualidade do óleo proveniente de *Enteromorpha prolifera* (EP). Foram otimizados os principais parâmetros do processo, tais como temperatura de reação (240-360°C), tempo de reação (10 a 90 minutos) e razão de massa EP para glicerol bruto (1:2-1:6). Após os testes de análise termogravimétrica (TGA) e infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), os resultados demonstraram que o bio-óleo da liquefação de EP com glicerol bruto foi de 47,28%, obtido a 320 °C com uma razão de massa de 1:5 e um tempo de retenção de 50 minutos. O teor de nitrogênio foi inferior a 1%, valor muito menor do que o de EP sem a presença de glicerol e semelhante ao do petróleo. Ao final, o glicerol bruto foi considerado uma boa opção como cossolvente para melhorar o rendimento e a qualidade do bio-óleo de algas eutróficas com baixo teor de lipídios e alta proteína.

Neveux *et al.* [148] estudaram seis espécies diferentes de macroalgas (*Derbesia tenuissima*, *Ulva ohnoi*, *Chaetomorpha linum*, *Cladophora coelothrix* e duas espécies de macroalgas de água doce, *Cladophora vagabunda*, *Oedogonium sp.*). A condução do processo ocorreu em um reator contendo 1 g de alga e 14 ml de água destilada, com a temperatura de reação variando entre 330°C e 341°C (máxima), pressão controlada entre 140 e 170 bar por um tempo total de reação de 8 minutos. Ao final, concluíram que os teores de cinzas da biomassa e carbono orgânico influenciam na produção de bio-óleo, pois a relação matéria inorgânica (cinzas + umidade) é uma desvantagem na liquefação de macroalgas, pois constitui uma fração sem valor calorífico e, portanto, reduz o rendimento do bio-óleo ao processar a mesma quantidade de matéria-prima. Além disso, as cinzas causam problemas de escória e incrustações em grandes reatores de fluxo contínuo devido à presença de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos ou halogenetos. As espécies de água doce *Edogonia* (26,2% em peso seco) e *Cladophora* (19,7% em peso seco) apresentaram os maiores rendimentos em peso seco de biocrude devido ao seu menor teor de cinzas e, portanto, maior teor orgânico. A *Derbésia* (19,7% do peso seco) é a mais produtiva das espécies marinhas, apesar do dobro do teor de cinzas dos *Cladophora* de água doce, seguida de perto pela *Ulva* (18,7% do peso seco). Em comparação, as *Chaetae* marinhas (9,7% do peso seco) tiveram o menor rendimento de bio-óleo, em parte devido ao seu elevado teor de cinzas.

Finalmente, cabe ressaltar que a maioria das pesquisas voltadas ao estudo da liquefação de biomassas de algas, concentra-se na utilização de alga seca em pó, o que vai contra a vantagem de economizar os custos relacionados à secagem. Diante disso, Yang *et al.* [35] realizaram experimentos convertendo diretamente EP sem secagem, com adição de ácidos como catalisadores. Os ácidos usados foram o ácido acético (0,2 mol.L⁻¹) e o ácido sulfúrico (0,02 mol.L⁻¹). A reação foi realizada em uma autoclave, variando a temperatura entre 230-290 °C, para diferentes quantidades iniciais de água (0, 30, 60, 90, 120 mL). Os autores relataram que a composição do bio-óleo apresentou alterações significativas antes e após a adição do catalisador ácido. O teor de cetonas no bio-óleo aumentou significativamente quando um catalisador ácido foi adicionado. Comparadas sem catalisador, as olefinas quase desaparecem. Por exemplo, 20,12% de 1,4-pentadieno no bio-óleo obtido sem catalisador desapareceu completamente quando o catalisador ácido foi adicionado. Não foi encontrada 2-ciclopenten-1-ona no bio-óleo obtido sem catalisador, enquanto os teores de bio-óleo obtido com ácido sulfúrico e ácido acético atingiram 23,53% e 17,84% respectivamente. Isto pode ser devido à conversão de 1,4-pentadieno em 2-ciclopenten-1-ona sob condições catalisadas por ácido. Portanto, a melhoria

nas propriedades de fluxo pode ser devida à redução de hidrocarbonetos. Após a adição de um catalisador, o teor de 5-metilfurfural obtido a partir da desidratação da glicose também aumentou. Isto indica que os catalisadores ácidos podem promover a degradação de hemicelulose e polissacarídeos no bio-óleo para produzir 5-metilfurfural. Quando o ácido acético está presente, o teor de ácidos graxos aumenta significativamente, indicando que a adição de ácido acético pode promover a hidrólise dos ésteres. Como resultado da reação de esterificação, o palmitato de etila é formado na presença de ácido sulfúrico. O teor de pirazina diminui após a adição de catalisador ácido. A formação de pirazina resulta da reação de Maillard. Isto indica que os catalisadores ácidos não conduzem à reação de Maillard. Os autores ainda afirmaram que a reação de Maillard pode desempenhar um papel importante na redução da formação de resíduos sólidos. Portanto, isso leva a um aumento na produção de resíduos obtidos na presença de catalisadores ácidos.

3.6

Cinética do Processo HTL

Em um processo de liquefação hidrotermal de algas, muitas reações complexas podem ocorrer simultaneamente, como: volatilização, desoxigenação, descarboxilação, desidrogenação, craqueamento, abertura de anel, condensação e polimerização. Medir cada reação e os produtos formados de forma isolada é impossível. A modelagem cinética tem um papel fundamental na análise e melhoria do processo HTL de algas. Diversos métodos de modelagem foram criados para prever o comportamento da biomassa de algas durante o HTL e para avaliar tanto a quantidade quanto a qualidade do biocombustível gerado. A cinética desse processo é afetada por vários fatores, como temperatura, tempo de reação, pressão e características do solvente. Cada um desses elementos pode ter um grande impacto no rendimento e na qualidade do biocombustível extraído da biomassa de algas [149]. Por exemplo, o modelo cinético detalhado proposto por Valdez *et al.* [150] incorpora os constituintes bioquímicos presentes nas algas. Este modelo agregado descreve a evolução temporal dos produtos gerados, incluindo bio-óleo, sólidos e gases, para as três espécies de microalgas.

O modelo foi simplificado, combinando as frações de bio-óleo leve e pesado em uma única fração. De acordo com as previsões cinéticas, algas com alto teor de lipídios e proteínas produzem rendimentos maiores de bio-óleo em comparação com aquelas mais ricas em carboidratos. Também é possível realizar uma modelagem e obter as constantes cinéticas através da medição do rendimento dos produtos e do conteúdo de biomassa residual ao longo do tempo de reação em diferentes temperaturas [151]. Para isso, é necessário

que o processo de liquefação aconteça com um alto tempo de residência, e a temperatura final deve ser baixa, para garantir que toda a biomassa com capacidade de liquefazer na temperatura imposta passe para a fase líquida [94].

A razão de liquefação é definida pela divisão da biomassa que foi liquefeita pelo material total de biomassa na alimentação. Esta é a quantidade de biomassa capaz de se degradar e passar para o estado líquido. Ela é calculada através das Equações (3-1) e (3-2):

$$\text{Razão de liquefação} \quad \alpha = \frac{W_o - W_n}{W_o} \quad (3-1)$$

$$\text{Conteúdo residual} \quad 1 - \alpha = \frac{W_o}{W_o} \quad (3-2)$$

Onde, α é a razão de liquefação, W_o é a massa inicial da biomassa alimentada e W_n é a massa final que não liquefez.

Definindo-se n como a ordem global do processo de pirólise e k sua constante cinética, a equação (3-3) têm sido empregada tendo em vista a modelagem da variação de alfa no tempo [152].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (3-3)$$

Linearizando a Equação (3-3), tem-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(k) + n \cdot \ln(1 - \alpha) \quad (3-4)$$

Nota-se que a Equação (3-4) é equivalente a uma equação de reta. Assim, é possível traçar um gráfico da reta com os valores obtidos de α em cada intervalo de tempo t , e, conseqüentemente, encontra-se a ordem aparente da reação (n), e a constante de velocidade k .

A constante de velocidade da reação é medida pela Equação (3-5) de Arrhenius,

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3-5)$$

onde, k é a constante de velocidade, A é o fator de frequência (s^{-1}), E_a é a energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$), R é a constante de gases ideais ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) e T é a temperatura de processo (T).

Linearizando a Equação (3-5), obtém-se a Equação (3-6):

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3-6)$$

É possível traçar um gráfico com os valores de k em cada temperatura T , e assim determinar os valores experimentais do fator de frequência (A) e da energia de ativação (E_a), pela obtenção dos coeficientes linear e angular, respectivamente, satisfazendo assim os principais parâmetros cinéticos.

3.6.1

Modelo de Reação Ordem Zero

Um outro modelo analisado é o de ordem zero. A equação diferencial correspondente ao modelo é apresentada pela Equação 3-7:

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_a^0 \quad (3-7)$$

onde C_a é a concentração do agente (a), na ordem n igual a 0, sendo assim, escreve-se a Equação 3-8

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_a^0 = k \quad (3-8)$$

A velocidade da reação não depende da concentração e, por isso, permanece constante. Integrando a Equação 3-8 e representando como na Equação 3-9, se C_a contra t formar uma linha reta, a ordem da reação está correta e a inclinação da reta representa a constante de reação.

$$C_a = C_o - kt \quad (3-9)$$

3.7

Fundamentos Cinéticos da Pirólise

A cinética de pirólise de uma biomassa qualquer pode ser modelada de forma genérica através da equação diferencial definida pela Equação 3-10 [153, 154].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (3-10)$$

Onde α é a conversão do reagente sólido, k é a constante de velocidade, descrita na Equação 3-5 e $f(\alpha)$ é uma função de α (Equação 3-11).

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (3-11)$$

Onde m_o é a massa de biomassa inicial, m_t é a massa em um determinado tempo t e m_f é a massa de sólido no final do processo. Inserindo Equações 3-3 e 3-11 na Equação 3-10 obtém-se a Equação 3-12.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (3-12)$$

De acordo com a regra da cadeia, a Equação 3-13 pode ser empregada para expressar a taxa de decomposição [154]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \times \frac{dt}{dT} \quad (3-13)$$

O primeiro termo representa a variação da conversão ($d\alpha$) em função da variação da temperatura (dT), enquanto o terceiro termo descreve a variação do tempo (dt) em função da alteração da temperatura (dT).

Definindo a taxa de aquecimento β ($K.s^{-1}$) como:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3-14)$$

E inserido as Equações 3-12 e 3-13 na Equação 3-14, têm-se a Equação 3-15:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (3-15)$$

Que pode ser organizada obtendo a Equação 3-16:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (3-16)$$

Considerando que a integral definida $G(\alpha)$ é dada pela integral inversa de $f(\alpha)$, conforme mostra a Equação 3-17:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad (3-17)$$

Substituindo a Equação 3-16 na Equação 3-17, têm-se a Equação 3-18:

$$G(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (3-18)$$

A solução da integral apresentada na Equação 3-18 é complexa. Assim, para resolvê-la, foram desenvolvidos modelos cinéticos baseados em aproximações matemáticas, os quais foram posteriormente calculados por meio de regressão multilinear, utilizando os dados obtidos das curvas TGA e DTG [154, 155].

3.7.1

Abordagem *Model-free*

A partir das equações 3-15 ou 3-18 é possível construir equações para a determinação da energia de ativação global do processo sem a necessidade de definição da natureza da função $f(\alpha)$, ou seja, na ausência de conhecimento a respeito do mecanismo que rege o processo.

3.7.1.1

Modelo Kissinger

A seguir está apresentada a dedução do método de Kissinger, que inclui as etapas de cálculo. A Equação 3-19 é obtida derivando a Equação 3-12 em função do tempo [156].

$$\frac{d(d\alpha/dt)}{dt} = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \frac{df(\alpha)}{dt} + A f(\alpha) \frac{d\left(e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}\right)}{dt} \quad (3-19)$$

Onde β é identificado como a taxa de aquecimento, $(\frac{dT}{dt})$ constante e $\frac{d(e^{-E_a/RT})}{dt} = \frac{E_a\beta}{RT^2}e^{-E_a/RT}$. No máximo do pico exotérmico da reação, $T = T_m$, então $\frac{d[d\alpha/dt]}{dt} = 0$. Assim, a Equação 3-19 [156] se torna:

$$0 = \frac{df(\alpha)}{dt} + f(\alpha) \frac{E_a\beta}{RT_m^2} \quad (3-20)$$

Dada a identidade $f'(\alpha) = \frac{df(\alpha)}{dt}$, quando $\frac{df(\alpha)}{dt} = f' \frac{d\alpha}{dt}$, substituindo na Equação 3-20, obtém-se a Equação 3-21.

$$0 = Af(\alpha)e^{(-\frac{E_a}{RT})}f'(\alpha) + f(\alpha) \frac{E_a\beta}{RT_m^2} \quad (3-21)$$

Simplificando e reorganizando a (3-21) e fazendo o logaritmo natural, resulta na Equação 3-22:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + \ln(-f'(\alpha)) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (3-22)$$

Se a reação for assumida como de primeira ordem ($n = 1$) então:

$$f'(\alpha) = (1 - \alpha), f' = -1, \quad \ln(-f'(\alpha)) = 0 \quad (3-23)$$

Assim pode-se escrever a Equação 3-22 como a Equação 3-24

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \left(\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (3-24)$$

3.7.1.2

Modelo de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)

O modelo de KAS é um método isoconversional utilizado no cálculo da pirólise, que emprega a partir da integral demonstrada na Equação 3-17, que não possui uma exata integral para o lado direito, mas pela substituição de u como $\frac{E}{RT}$ e usando a relação:

$$\int_u^\infty e^{-u}u^{-b}du \approx u^{1-b}e^{-u} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n(b)_n}{u^{n+1}} \quad (3-25)$$

Então a Equação 3-17 se torna:

$$G(\alpha) = \frac{ART^2}{E_a\beta} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] e^{(-\frac{E_a}{RT})} \quad (3-26)$$

Organizando os termos, obtém-se a Equação 3-27

$$\frac{\beta}{T^2} = \frac{AR}{E_aG(\alpha)} \left[1 - \frac{2RT}{E_a}\right] e^{(-\frac{E_a}{RT})} \quad (3-27)$$

Aplicando o logaritmo neperiano e considerando $\ln(\frac{2RT}{E_a}) \rightarrow 0$, têm-se a Equação 3-28 para a representação do modelo KAS [154, 157]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_aG(\alpha)}\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-28)$$

A inclinação da curva linear de $\ln(\frac{\beta}{T^2})$ versus $-\frac{1}{T}$ é utilizada para calcular a energia de ativação correspondente a cada grau de conversão (α). O fator pré-exponencial (A) é determinado pela intercepção da mesma curva [158].

3.7.1.3

Modelo de Flynn – Wall – Ozawa (FWO)

O método Flynn-Wall-Ozawa é um método relativamente simples para determinar a energia de ativação a partir da análise da curva de perda de peso em relação à temperatura sob diferentes taxas de aquecimento.

Ao integrar a Equação 3-16 sob a condição de que α varia de α_0 a α_p em ambos os lados, a expressão resultante é apresentada na Equação 3-29.

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-\frac{E_a}{RT})} dT \quad (3-29)$$

Considerando que $x = \frac{E_a}{RT}$, a integral pode ser representada por uma função empírica de x ($p(x)$), conforme definido pela Equação 3-30:

$$G(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (3-30)$$

Aplicando-se o logaritmo natural a ambos os lados e, após a devida reformulação algébrica, tem-se:

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{G(\alpha)R} + \log p(x) \quad (3-31)$$

Para avaliar o termo associado a $p(x)$, a aproximação de Doyle pode ser empregada (3-32).

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad (3-32)$$

O substituir a Equação 3-32 na Equação 3-31, obtém-se a forma final da equação do modelo Flynn-Wall-Ozawa, conforme apresentada na Equação 3-33.

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{G(\alpha)R} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (3-33)$$

O método de FWO estabelece uma relação entre a taxa de aquecimento, a energia de ativação e o inverso da temperatura. Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial são determinados a partir da inclinação $\frac{0,4567E_a}{R}$ e a interseção ($\log \frac{AE_a}{RG\alpha} - 2,315$) [159].

3.7.2

Abordagem model - fitting: método de Coats - Redfern

O método Coats-Redfern é amplamente empregado para determinar o fator pré-exponencial e a energia de ativação, além da ordem global de

reações de pirólise. Em essência, consiste em um método integral que exige um conhecimento prévio acerca do modelo representativo do mecanismo envolvido no processo.

Organizando a Equação 3-27, obtém-se a Equação 3-34:

$$\frac{G(\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{E_a\beta} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3-34)$$

Realizando-se as devidas operações algébricas e aplicando o logaritmo neperiano a ambos os lados Equação 3-34, tem-se a Equação 3-35:

$$\ln \left(\frac{G(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a\beta} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] \right) - \ln \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3-35)$$

Para a maioria dos valores de E_a a para o intervalo de temperaturas que as reações em geral ocorrem, considera-se $\left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] \rightarrow 0$ [160]. Então, o modelo de Coats-Redfern pode ser simplificado como a Equação 3-36.

$$\ln \left(\frac{G(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a\beta} \right) - \ln \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3-36)$$

3.7.3

Seleção do Modelo e Mecanismo

A partir dos coeficientes lineares e angulares gerados para cada gráfico, o fator de frequência, a energia de ativação e o mecanismo de reação podem ser determinados usando as equações que representam os gráficos de cada modelo. Na Tabela 3.6 é possível ver o resumo dos modelos e os eixos dos gráficos formados pela respectiva equação correspondente.

Tabela 3.6: Resumo dos modelos e suas respectivas equações. Adaptado de Gonçalves [154].

Modelos		Equação
<i>Mode-free</i>	Kissinger	$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \left(\frac{E_a}{RT_m} \right)$
	KAS	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a G(\alpha)} \right) - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$
	FWO	$\log(\beta) = \log \left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.457 \left(\frac{E_a}{RT} \right)$
<i>Model-Fitting</i>	Coats-Redfern	$\ln \left(\frac{G(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a\beta} \right) - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$

Vários modelos de reação que definem $G(\alpha)$ correspondente a $f(\alpha)$ de maneiras diferentes (Tabela 3.7), e essas definições de $G(\alpha)$ darão valores diferentes de energia de ativação (E) e fatores de frequência (A) ao serem ajustadas nas equações dispostas na Tabela 3.6.

Tabela 3.7: Modelos e mecanismos reacionais e respectivas equações Adaptado de Gonçalves [154].

Modelo Reacional	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$	Mecanismo Reacional	M	Referências
Reação Química	$-\ln(1 - \alpha)$	$1 - \alpha$	Reação de ordem 1	M1	[155, 161, 162, 163]
	$2[(1 - \alpha)^{-1/2} - 1]$	$(1 - \alpha)^{-3/2}$	Reação de ordem 1,5	M2	[155, 162, 161, 163]
	$(1 - \alpha)^{-1}$	$(1 - \alpha)^2$	Reação de ordem 2	M3	[155, 162, 163]
	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$	$(1 - \alpha)^3$	Reação de ordem 3	M4	[162, 163]
Reação por controle difusional	a^2	$1/2\alpha$	Difusão unidimensional	M5	[155, 162, 161, 163]
	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)^{-1}$	Difusão bidimensional	M6	[155, 162, 161, 163]
	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2$	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{2/3}/[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	Difusão tridimensional	M7	[162, 163]
	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{1/3}/[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	Ginstling-Brounshtein	M8	[162, 161, 163]
Nucleação	$-\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Avarami-Erofe'ev (A2)	M9	[162, 161, 163]
	$-\ln(1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Avarami-Erofe'ev (A3)	M10	[162, 161, 163]
	$-\ln(1 - \alpha)^{2/3}$	$1, 5(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Avarami-Erofe'ev (A15)	M11	[162, 163]
	$-\ln(1 - \alpha)^{1/4}$	$4(1 - \alpha)[\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	Avarami-Erofe'ev (A4)	M12	[162, 163]
Contração geométrica	α	1	Unidimensional	M13	[155, 161, 163]
	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	Bidimensional	M14	[162, 161, 163]
	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	Tridimensional	M15	[162, 161, 163]
Lei de potência	$a^{3/2}$	$\frac{2}{3}a^{-3/2}$	Lei de potência (P23)	M16	[162, 163]
	$a^{1/2}$	$2a^{1/2}$	Lei de potência (P2)	M17	[162, 163]
	$a^{1/3}$	$3a^{1/3}$	Lei de potência (P3)	M18	[162, 163]
	$a^{1/4}$	$4a^{1/4}$	Lei de potência (P4)	M19	[162, 163]

4 Metodologia

A alga *Kappaphycus alvarezii*, também conhecida como musgo marinho de Elkhorn, é uma macroalga vermelha muito cultivada no mundo, sendo a principal matéria-prima para a produção de κ -carragenina [49]. Atualmente, a alga é cultivada comercialmente no Brasil, principalmente entre a Baía de Sepetiba (RJ) e a Ilha Bela (SP) [46]. Uma amostra representativa da região Paraty - RJ de alga *Kappaphycus alvarezii* proveniente da fazenda marinha da UFRJ foi fornecida pela Embrapa Solos - RJ, previamente moída e desidratada (Figura 4-1) - e, antes de começar as pesquisas sobre a produção de bio-óleo por liquefação hidrotermal, foi feita uma caracterização da biomassa.



Figura 4.1: Amostra de alga *Kappaphycus Alvarezii* cedida pela Embrapa Solos - RJ após trituração e seca.

4.1

Caracterização da Biomassa

4.1.1

Análise Granulométrica

Inicialmente foi feito o quarteamento obtendo uma amostra de 60,0 g da alga *Kappaphycus Alvarezii* para a análise granulométrica. As aberturas das peneiras utilizadas foram de 6,68 mm, 4,76 mm, 2,38 mm, 1,70 mm, 0,84 mm, 0,355 e uma sem abertura no fundo. O material foi submetido a agitação mecânica por 20 minutos para separar as porções conforme o tamanho das partículas. Ao final, foi feita a pesagem da massa da amostra retida na peneira, e subtraiu-se pela massa da peneira vazia pesada previamente. Com os resultados é feito o cálculo da fração massa retida (em % m/m) em cada peneira, $\frac{M}{M_o} \cdot 100$, onde M é a massa retida em cada peneira, e M_o é a massa inicial.

4.1.2

Análise Imediata

Antes do processamento da biomassa de alga se torna fundamental apreciar caracterizá-la no tocante ao teor de cinzas, umidade e quantidade de materiais voláteis. Para isso, foi utilizada a Norma ASTM D1762-84.

Sendo assim, para o teor de umidade, primeiramente, levou-se um cadinho de porcelana para forno tipo mufla a 750 °C por 10 minutos, para garantir a limpeza do mesmo. Em seguida, o cadinho foi levado para o dessecador por uma hora. Depois disso, pesou-se o cadinho em uma balança analítica e adicionou-se aproximadamente 10 g da biomassa de alga moída. Em seguida, o cadinho com a amostra foi tampado e colocado no forno a 105 °C por 2 h. Logo após, a amostra seca foi colocada em dessecador por 1 h e pesada. A umidade da biomassa foi calculada pela diferença de massa segundo a Equação (4-1),

$$Umidade (\%) = \frac{W_o - W_u}{W_o} \times 100 \quad (4-1)$$

Onde W_o é a massa inicial da amostra, e W_u é a massa final da amostra após o processo de secagem.

Para os materiais voláteis, foi pré-aquecido o cadinho tampado utilizado na determinação da umidade da seguinte forma: com a porta do forno mufla aberta, por 2 min na borda externa do forno (300 °C) e depois por 3 min na borda do forno (500 °C). Em seguida, a amostra foi movida para a parte traseira do forno por 6 min com a porta da mufla fechada. Na sequência, a

amostra foi resfriada em dessecador por 1 h e sua massa foi aferido. As matérias voláteis foram calculadas pela diferença de massa segundo a Equação (4-2),

$$\text{Matérias Voláteis (\%)} = \frac{W_u - W_v}{W_u} \times 100 \quad (4-2)$$

onde W_u é a massa final após o forno da análise de umidade e W_v é a massa final após o uso do forno do teste de matérias voláteis.

Para o teor de cinza, o cadinho utilizado na análise de matérias voláteis foi tampado e levado ao forno mufla a 750 °C por 6 h. Depois, o cadinho foi levado para um dessecador por 1 h e pesado. O teor de cinzas foi calculado pela diferença de massa segundo a Equação (4-3),

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{W_c}{W_u} \times 100 \quad (4-3)$$

onde W_u é a massa final após o forno da análise de umidade e W_c é a massa final após o uso do forno do teste de teor de cinza.

Com os valores obtidos é possível também calcular o teor de carbono fixo (CF) através da Equação (4-4):

$$CF (\% \text{ em massa}) = 100 - (\text{cinzas} + \text{umidade} + \text{Matérias Voláteis}) \quad (4-4)$$

4.1.3

Análise de composição elementar

Basicamente, as macroalgas são compostas majoritariamente por carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. Utilizando o analisador elementar PerkinElmer PE-2400 - CHNS, é possível determinar o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes. O ensaio foi conduzido no Laboratório de Catálise (LA-CAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Essa análise é fundamental para otimizar o processo de liquefação hidrotérmica (HTL) e alcançar os objetivos de produção de bio-óleo de qualidade.

Inicialmente, cerca de 2,5 mg da amostra da biomassa marinha foi pesada em balança analítica e conduzida ao equipamento. Através dos gases produzidos pela combustão em atmosfera pura de oxigênio, é possível quantificá-los em um TDC (detector de condutividade térmica) e, em seguida, os valores são comparados com a curva de calibração com os elementos padrões. Identificando assim, o teor dos elementos C , H e N presentes na alga [35]. Para o cálculo da quantidade de oxigênio, é feito pela diferença, assim como é mostrado na Equação 4-5 [111, 164, 165]

$$O (\% \text{ em massa}) = 100 - (C + H + N + \text{cinza} + \text{umidade}) \quad (4-5)$$

Onde, O é o teor de oxigênio em porcentagem mássica.

4.1.3.1

Determinação elemental por ICP-OES

Um ensaio para determinar a quantidade de matéria inorgânica também foi realizado por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES)). O equipamento utilizado foi um ICP-OES - Optima 7300 DVB, Perkin Elmer, localizado no Laboratório de ICP-MS e ICP-OES do Departamento de Química da PUC-Rio. Para a alga, cerca de 0,5 g foram submetidas à digestão com 5 mL de ácido nítrico subdestilado concentrado em tubo tipo Falcon de 50 mL, durante 1 h a 90 °C. Depois de atingida a temperatura ambiente, o digerido foi volumado para 20 mL com água ultra pura e depois diluído por um fator de vinte vezes com água da mesma qualidade, constituindo assim a solução de leitura do ICP-OES.

4.1.4

Composição Química

As algas são constituídas basicamente por três componentes principais: proteínas, carboidratos e lipídios [36]. No entanto, a composição química pode variar entre as espécies, assim como a proporção.

É importante definir a concentração desses compostos pois, é possível ajustar as condições do processo, como por exemplo, alto teores de carboidratos são suscetíveis a reações secundárias de repolimerização em condições hidrotérmicas, gerando subprodutos sólidos (biocarvão) que reduzem o rendimento de bio-óleo, exigindo ajustes de temperatura (250–300°C) e uso de catalisadores ácidos para minimizar perdas [166]. As proteínas, por outro lado, introduzem nitrogênio no bio-óleo (3–6% em massa), formando compostos como aminas e piridinas. Altos teores de N (>5%) exigem etapas de upgrading (ex.: hidrodess-nitrogenação) para evitar emissões de NO_x durante a combustão, aumentando custos operacionais [143]. Já os lipídios são convertidos diretamente em hidrocarbonetos e ésteres, contribuindo para bio-óleos com alto poder calorífico (35–40 MJ/kg) [166].

Mediante isso, foi medido, através do método do fator de conversão N-proteína ($N \times 6,25$) [167, 168], a gordura bruta por extraída por método Soxhlet. A análise do teor de fibra bruta foi realizada a partir do método de hidrólise ácido-base [169, 168], o qual envolve extração sequencial utilizando 1,25% de H_2SO_4 e 1,25% de NaOH. O material extraído é então seco em papel

filtro a 110 °C por 2 horas. O conteúdo de fibra bruta é determinado pela massa restante, e os carboidratos totais, por diferença [169].

4.1.5

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Tendo em vista identificar a natureza dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas do bio-óleo, foi utilizada a técnica *Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)*. As bandas de absorção geradas, ou seja, a capacidade da amostra de absorver radiação, fornecem características de certos grupos funcionais e, então, são analisadas por meio do exame do espectro e da consulta a dados tabelados.

O experimento foi realizado em um equipamento PerkinElmer 89282, no Laboratório de Engenharia Química e Materiais, nas dependências da PUC-Rio. As amostras foram analisadas na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} . No equipamento, 0,002 g de amostra foi misturada com 0,028 g de brometo de potássio (KBr) e prensada para formar pastilhas translúcidas.

4.1.6

Termogravimetria (TGA)

O estudo do perfil de degradação térmica da amostra de biomassa foi realizado em uma balança termogravimétrica, TG Netzsch STA 449 F3 Jupiter, localizado nas dependências do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Esse equipamento tem a capacidade de identificar a decomposição térmica por meio da diferença de massa final e inicial em um intervalo de temperatura, com aquecimento contínuo.

O equipamento TGA (análise termogravimétrica) é crucial para avaliar o comportamento térmico dos materiais, pois pode identificar a decomposição térmica medindo as alterações na massa da amostra durante o aquecimento contínuo dentro de uma faixa de temperatura controlada. Esta análise fornece informações valiosas sobre alterações nas propriedades da amostra, como perda de voláteis, degradação de componentes ou perda de umidade, ajudando a entender como o material se comporta sob diferentes condições térmicas.

A análise termogravimétrica foi feita com 25,0 mg de amostra, na faixa de temperatura ambiente a 900 °C, em uma atmosfera inerte de nitrogênio, sob fluxo de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2

Estudo da Liquefação Hidrotermal com alga

O processo foi realizado em reator tipo autoclave Parr modelo 452HC2, com capacidade máxima de 0,5 L. Este reator está localizado no Laboratório de Engenharia Química e de Materiais da PUC – Rio. O processo foi conduzido em diferentes vertentes: a liquefação direta da biomassa marítima, co-liquefação (bagaço de cana-de-açúcar) e utilizando um co-solventes (glicerol e etanol).

Inicialmente, foi realizada uma purga com gás inerte (argônio) por 5 minutos, a uma pressão de 18 psi.

Em seguida, foi adicionada uma amostra da alga *Kappaphycus alvarezii*, cedida pela Embrapa, para iniciar o processo de liquefação. A temperatura de maior degradação da alga costuma variar entre 200 e 450 °C [92]. O intervalo de temperatura foi escolhido com base nessas condições, variando entre 250 e 300 °C.

O tempo de residência dos experimentos variou entre 15 e 45 minutos, baseado em valores reportados na literatura para algas semelhantes, assegurando que as amostras permanecessem dentro da faixa de maior rendimento observada em estudos anteriores (seção 3.3.3).

O equipamento foi fechado e aquecido a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ por uma manta térmica até atingir a temperatura escolhida, o que levou entre 60 e 90 minutos. Após o tempo de reação estipulado, o equipamento foi resfriado por meio de refrigeração forçada com água e aberto apenas quando a pressão foi liberada, atingindo 50 °C, o que levou, em média, 20 minutos.

Com a abertura da autoclave, os produtos gasosos foram liberados. A fração sólida e líquida foi separada por filtração utilizando um papel filtro, funil de Buchner e uma bomba a vácuo.

A parte sólida foi transferida para a estufa a 70 °C e pesada repetidamente até que a massa se estabilizasse, garantindo a remoção completa da umidade. Em seguida, o material foi submetido à extração Soxhlet utilizando 200 mL de acetona, visto que o bio-óleo impregnado no sólido é solúvel em solventes polares. A extração durou 5 horas, com 3 a 5 refluxos por hora, a fim de garantir a completa extração do óleo [94]. A fração líquida extraída foi encaminhada para destilação para recuperação da acetona, sendo, posteriormente, deixada em temperatura ambiente para evaporação do resíduo do solvente.

A parte sólida foi seca na estufa a 70 °C até alcançar uma massa constante, com o objetivo de obter o biocarvão. A Figura 4.2 ilustra o fluxograma com as etapas do processo HTL para a extração do bio-óleo a partir do biocarvão.

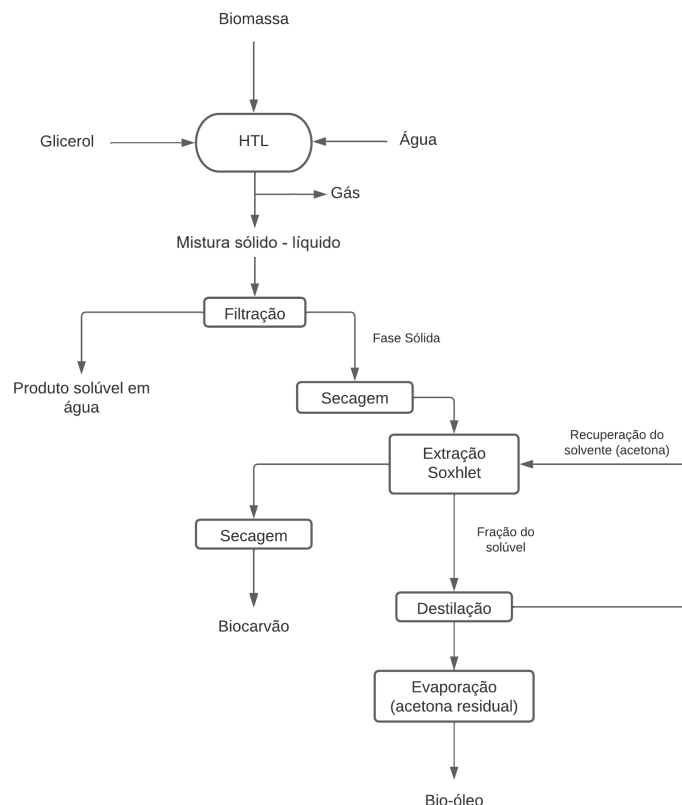


Figura 4.2: Fluxograma do processo de HTL e da extração do bio-óleo do bio-carvão.

Também foram realizados testes nas mesmas condições, adicionando glicerol como cossolvente, nas proporções de 0 e 50% da massa de carbono em relação à alga, realizando, assim, uma co-liquefação com a intenção de aumentar o rendimento do bio-óleo.

Após uma avaliação da influência da temperatura, da adição do glicerol e do tempo de reação, o processo foi realizado em condições mais brandas, porém com a adição de etanol (50% do volume do solvente) como cossolvente, para que fosse possível manter a condição de reação dentro da janela de trabalho da liquefação, conforme a Figura 3.1. Também foi realizada a adição de bagaço de cana-de-açúcar nas proporções de 0 e 50% da massa de carbono em relação à alga, a fim de aumentar o rendimento do bio-óleo.

A liquefação hidrotermal (HTL) foi realizada à temperatura de 200 °C, por 15 minutos de residência, com aproximadamente 60 a 80 minutos de aquecimento e 20 minutos de resfriamento. O processo de separação dos produtos foi realizado de maneira distinta, como exibido na Figura 4.3. Segundo Brand *et al.* [170], a recuperação do produto a partir da liquefação utilizando álcool é facilitada pela formação de uma fase líquida, a partir da

qual se obtém o bio-óleo.

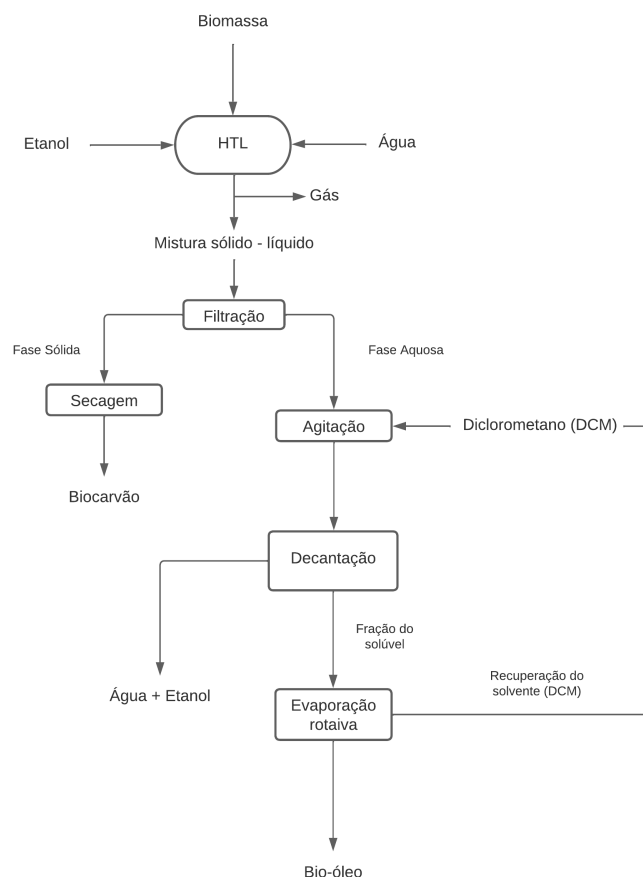


Figura 4.3: Fluxograma do processo de HTL para recuperação do bio-óleo da fase aquosa.

Após a retirada dos produtos da autoclave, realizou-se a separação das fases utilizando filtro de papel, conforme descrito anteriormente. A fase aquosa, nesse processo, é a mais relevante, pois é responsável pela maior produção de bio-óleo [170]. Assim, após a separação por filtração a vácuo, o biocarvão foi transferido para a estufa a 70 °C até que a massa se estabilizasse.

A fase aquosa obtida foi transferida para um béquer, ao qual foi adicionado diclorometano (DCM), um solvente polar que interage com a fase oleosa. A mistura foi agitada com barra magnética por 5 minutos, formando duas fases distintas, que foram separadas utilizando um filtro decantador. A fase mais densa, composta pelo óleo, foi então misturada com Na₂SO₄ (anidro) para garantir a remoção completa da água.

Após essa etapa, a mistura foi filtrada em papel filtro, e a fase aquosa foi encaminhada para um evaporador rotativo, onde o DCM foi removido, resultando na separação do bio-óleo como produto final.

4.2.1

Rendimento e Produtividade

Ao final, o rendimento dos produtos foi calculado. Para o rendimento do bio-óleo, foi determinado da seguinte maneira (Equação (4-6)),

$$R_{bo} (\%) = \frac{W_{bo}}{W_o} \times 100 \quad (4-6)$$

Onde R_{bo} é o rendimento do bio-óleo, W_{bo} é a massa do bio-óleo final, e W_o é a massa inicial da alga na alimentação.

Para o biocarvão, o rendimento foi calculado pela Equação (4-7),

$$R_{bc} (\%) = \frac{W_{bc}}{W_o} \times 100 \quad (4-7)$$

Onde R_{bc} é o rendimento do biocarvão, W_{bc} é a massa do biocarvão final, e W_o é a massa inicial da alga na alimentação.

Com base nos valores de rendimento obtidos, a produtividade pode ser calculada. Ao contrário do rendimento, que corresponde à quantidade de produto produzido ao final de um processo, em temperaturas e tempos variados, a produtividade refere-se à taxa de produção de cada material durante todo o processo. Este conceito é relevante porque o ponto de rendimento ideal pode ocorrer durante um longo período de tempo, de modo que, em última análise, a sua produtividade seja inferior à observada durante um processo de menor duração. Para calcular a produtividade, é utilizada a equação (4-8).

$$Produtividade (\%.min^{-1}) = \frac{R_p}{t} \quad (4-8)$$

onde, R_p é o rendimento de cada produto no tempo total, t do processo.

4.3

Estudo do comportamento cinético da HTL

Devido à complexidade química da reação de liquefação, é quase inviável medir a taxa de liquefação das biomassas estudadas — *Kappaphycus alvarezii* (KA) e *Kappaphycus alvarezii* com bagaço de cana-de-açúcar (KA/BCA) — de forma individual. Adicionalmente, a complexidade química das reações heterogêneas que ocorrem durante a liquefação da biomassa torna difícil isolar uma reação específica e medir sua taxa. Apesar disso, é factível medir a concentração de produtos liquefeitos ao longo do tempo, e a quantidade de produtos formados pode ser modelada utilizando constantes de taxa de reação aparente, proporcionando uma compreensão mais ampla do processo de reação. Portanto, é desejável desenvolver um modelo físico que descreva o processo de liquefação da biomassa em termos das variações na taxa de liquefação que ocorrem no sistema [152].

O bio-óleo produzido por liquefação de algas inicia-se em temperaturas entre 200 e 400 °C [171]. Desta forma, para o estudo cinético, foi usada uma amostra de 9,78 g de KA ($\approx$ 2,50 g de C) e, para a mistura KA/BCA, 7,40 g ($\approx$ 2,50 g de C total), o que corresponde a 50% da massa de carbono de cada biomassa. O processo foi realizado nas temperaturas entre 120 e 180 °C, com tempos de residência entre 5 e 20 minutos, com base nos estudos de Yan *et al.* [152], Medeiros [94], Gonçalves [154].

A liquefação hidrotermal da macroalga e da mistura KA/BCA foi conduzida, e os valores dos parâmetros cinéticos foram determinados utilizando as equações apresentadas na seção 3.6, assim como os resultados obtidos para a modelagem da reação de ordem zero, na seção 3.6.1.

4.4

Caracterização dos Produtos

Para a caracterização do biocarvão, foram utilizadas as técnicas semelhantes às usadas para caracterizar a biomassa, como: Análise Imediata, TGA, DTG e ICP-OES, com a diferença de ter sido usado 1 mL de ácido nítrico e 10 mL de água. Para análise do bio-óleo, foi realizada ATR. Todo o biocarvão e bio-óleo caracterizados foram obtidos a partir da conversão das biomassas (KA e BCA) com etanol como solvente, em temperatura de 200 °C por 15 minutos de tempo de residência.

4.4.1

Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada

A espectroscopia de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada — do inglês, Attenuated Total Reflectance (ATR) — é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como líquidos e sólidos que não podem ser analisados pelos métodos convencionais, como pastilhas ou filmes [172]. A técnica é rápida, não destrutiva, não requer a preparação sofisticada da amostra e, para efetuar a leitura de espectros, necessita de um volume mínimo da amostra.

Na espectroscopia ATR, a amostra líquida é posicionada sobre um cristal opticamente denso, com alto índice de refração. A radiação que é produzida e direcionada a um ângulo específico pelo equipamento passa através do cristal em direção à amostra, sendo totalmente refletida em sua superfície interna. Dessa forma, o feixe de luz penetra numa camada fina da superfície da amostra absorvente ($0,5\ \mu\text{m}$ - $5,0\ \mu\text{m}$) e sofre perda de energia nos comprimentos de onda em que o material absorve [173].

Os espectros de ATR foram obtidos em um aparelho ALPHA II (Bruker), contemplando-se uma faixa de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} (150 acumulações por medida) e equipado com acessório para medição por ATR com cristal de diamante. Sendo assim, foram realizadas oito medições de cada amostra de bio-óleo obtido (KA e KA/BCA).

4.4.1.1

Método Quimiométrico

Uma série de abordagens quimiométricas foi aplicada, com o objetivo de reduzir o amplo número de variáveis para um menor número de fatores ortogonais, de forma linear ou não linear. A análise de gráficos de infravermelho obtidos por ATR pode ser simples para a determinação qualitativa de funções químicas presentes na amostra, mas pequenas variações e espectros sobrepostos impossibilitam uma análise quantitativa detalhada. Desta forma, técnica com ATR combinada com a análise multivariada, é operada com sucesso para substâncias orgânicas e suas composições naturais ou sintéticas [174, 175, 176, 177, 178]. A análise multivariada incluiu a análise de componentes principais, do inglês *Principal Components Analysis* – PCA. O PCA cria e avalia novas dimensões reduzidas do imenso universo de dados, por meio de um menor número de fatores independentes, chamados de componentes principais ou principal componente (PCs, no singular PC). Assim, permite descrever essas informações em um sistema de características próprias, porém parcialmente dependente das variáveis iniciais [179]. Com essa abordagem buscou-se identificar padrões químicos relevantes em espectros sobrepostos ou com variações sutis, permitindo a discriminação de grupos funcionais entre os dois óleos (bio-óleos de KA e KA/BCA).

4.5

Cinética por Pirólise

A pirólise lenta da biomassa (KA) foi investigada utilizando análise termogravimétrica em atmosfera inerte. Os testes foram conduzidos no equipamento TG Netzsch STA 449 F3 Júpiter, no laboratório do Departamento de Engenharia Química e Materiais da PUC-Rio, em atmosfera de nitrogênio ultrapuro, com um fluxo de gás de 20 mL.min^{-1} . As taxas de aquecimento foram de 10, 13, 15, 17 e 20 K.min^{-1} , desde a temperatura ambiente até 900 $^{\circ}\text{C}$. A variação nas taxas de aquecimento possibilita a aplicação dos modelos cinéticos previamente apresentados. A escolha do modelo e do mecanismo reacional que melhor descrevem a reação será feita com base no melhor ajuste dos dados experimentais, indicado pelo coeficiente de determinação (R^2).

5 Resultados

5.1 Análise Granulométrica da Alga

Os resultados obtidos a partir do ensaio para análise granulométrica estão apresentados na Figura 5.1, onde os dados do percentual mássico retido e fração acumulada como função do tamanho de furos podem ser observados.

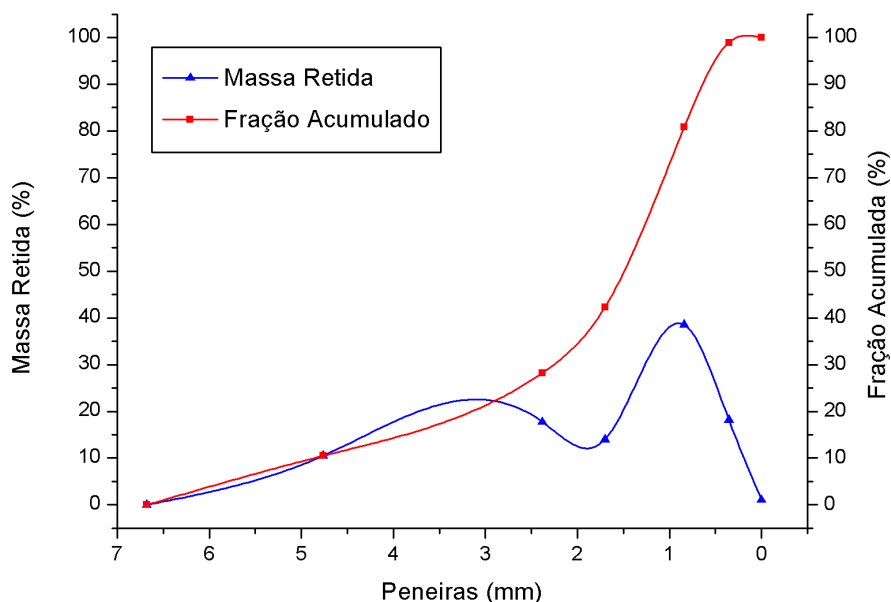


Figura 5.1: Análise Granulométrica da amostra de alga KA.

Na Figura 5.1, nota-se a grande heterogeneidade da biomassa da alga KA, com uma distribuição bimodal, mostrando a existência de duas populações granulométricas: uma mais fina, com tamanho médio da ordem de 0,9 mm, e outra mais grossa, com tamanho médio da ordem de 3,1 mm. Essa informação é importante para compreender o processamento da alga e como o tamanho das partículas pode afetar suas propriedades em aplicações futuras, como na produção de biocarvão ou bio-óleo. A fração acumulada é a soma das porcentagens retidas nas peneiras à medida que o tamanho das aberturas das peneiras diminui. As partículas mais finas, com diâmetros até 1,8 mm,

representam uma fração mássica em torno de 65% do total, enquanto as mais grossas, com diâmetros acima de 1,8 mm, representam os 35% restantes, que parecem ser agregadas após a moagem, mostrando a predominância das partículas mais finas, o que pode ser interessante para as reações de liquefação.

A análise granulométrica é útil para avaliar a uniformidade no tamanho das partículas. Materiais mais homogêneos frequentemente resultam em reações mais previsíveis durante o processamento, ao passo que a heterogeneidade pode causar flutuações na eficiência e qualidade do produto final. Assim, determinar e controlar os tamanhos de partículas se torna não apenas importante, mas também um desafio [180].

O tamanho das partículas de biomassa afeta o rendimento do produto na liquefação hidrotérmica (HTL) devido a fatores como transferência de calor, acessibilidade de componentes estruturais e controle de reações secundárias. Partículas menores (50–200 μm) aumentam a área de superfície, facilitando a penetração de calor e solvente, acelerando assim a hidrólise do biopolímero e aumentando a produção de bio-óleo. Nas microalgas, partículas de 100–200 μm aumentaram os rendimentos em 15–20% em comparação com partículas maiores (>500 μm), melhorando a homogeneização térmica e reduzindo a formação de carvão [181].

Porém, partículas muito finas (<50 μm) podem formar aglomerados e aumentar a viscosidade do meio reacional, comprometendo assim a eficiência do processo [126]. A moagem prévia da biomassa lignocelulósica aumentou em 25% a liberação de ácidos graxos, favorecendo a conversão em hidrocarbonetos [166]. Por outro lado, partículas grandes (>500 μm) retêm açúcares na estrutura cristalina, reduzindo a hidrólise e aumentando a formação de coque [182].

Partículas grandes também apresentam gradientes térmicos que podem levar à reações incompletas e indesejáveis, como a formação de CO e CH₄ na superfície [97]. O tamanho ideal depende do tipo de biomassa: para biomassa aquática, partículas de 100–200 μm são ideais [181], enquanto para biomassa lignocelulósica, partículas de 300–500 μm são mais eficientes e evitam custos excessivos de moagem [183].

5.2

Caracterização da Alga *Kappaphycus alvarezii*

5.2.1

Análise Imediata

A análise imediata possibilita a identificação dos níveis de umidade, matéria volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (CZ). Após a realização dos ensaios, foram obtidos os resultados, os quais estão dispostos na Tabela 5.1. Como é possível observar, também foram adicionados alguns valores reportados na literatura.

Tabela 5.1: Análise imediata da alga *Kappaphycus alvarezii*.

Umidade (%)	Matéria Volátil (%)	Cinza (%)	Carbono Fixo (%)	Referência
5,43	55,58	35,72	3,27	Autor
14,98	52,59	17,46	15,23	[153]
6,43	-	19,7	-	[184]
-	68,8	24,1	7,1	[185]
-	61,3	38,3	0,4	[22]

A composição da alga pode variar de acordo com alguns fatores, como o ambiente de crescimento, o momento de colheita, a forma de processamento e o armazenamento, mas, em geral, possui níveis semelhantes.

Uma alta quantidade de cinzas normalmente está associada a uma menor quantidade de carbono fixo. Valores próximos ou superiores a 35% de cinza são encontrados na literatura, como, por exemplo, Yong *et al.* [186] e Nallasivam *et al.* [22], que obtiveram os valores de 38,86% e 38,3% em massa de cinza da mesma alga em seus estudos, respectivamente. Teores de cinza na biomassa marinha relativamente elevados – cerca de 50% em massa – tendem em geral a prejudicar o poder calorífico, assim como reduzir a quantidade de óleo leve gerado via HTL [182]. A cinza elevada na biomassa marinha atua como um "diluyente energético" e catalisador indireto de reações paralelas, desviando a conversão de matéria orgânica para produtos indesejados [166, 181]. Entretanto, nos processos de liquefação, o teor de cinzas pode auxiliar na desnitração e atuar como catalisador - carbonato de cálcio, por exemplo - para a formação de hidrocarbonetos [182].

O valor de carbono fixo encontrado se mostrou inferior a alguns trabalhos já reportados na literatura. Este resultado é coerente com os valores encontrados de teor de cinzas, pois o carbono fixo é inversamente proporcional a esse [187]. O carbono fixo é um dos principais contribuintes para o poder calorífico ou energia destinada ao combustível de biomassa. O carbono fixo é um indicador direto da densidade energética do bioóleo, pois representa a fração não volátil rica em hidrocarbonetos estáveis [188]. O teor de carbono fixo mais

baixo, juntamente com teores mais altos de cinzas e material volátil, diminui o poder calorífico da biomassa [189].

Em suma, a amostra exibe características que apontam para um potencial energético restrito e dificuldades operacionais. Para aprimorar sua viabilidade como combustível, seria recomendável buscar maneiras de elevar o teor de carbono fixo ou diminuir o conteúdo de cinzas, realizando um pré-tratamento, por exemplo.

5.2.2

Composição Elementar

Foi realizada uma análise dos principais elementos da alga *Kappaphycus alvarezii* utilizando o espectrômetro PerkinElmer PE – 2400. Em seguida, foi feito o cálculo da quantidade de oxigênio, utilizando a Equação 4-5. Os resultados (%) em massa estão apresentados na Tabela 5.2, incluindo alguns valores da literatura a título de comparação.

Tabela 5.2: Composição Elementar *Kappaphycus alvarezii*.

Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)	Referência
25,56	4,16	0,36	32,2	Autor
31,36	6,36	0,6	57,97	[153]
34,9	4,6	0,3	47,8	[185]
26,2	5,4	1,0	27,6	[22]

O teor de hidrogênio varia de 4,16% a 6,36%, e o nitrogênio é relativamente baixo, variando de 0,3% a 1,0%. A amostra analisada é predominantemente rica em carbono e oxigênio. A variabilidade nos resultados pode ser influenciada por fatores como as condições de cultivo, estágio de crescimento, método de coleta, entre outros. A composição elementar é fundamental para avaliar o potencial de conversão em bio-óleo, pois uma maior proporção de carbono geralmente indica um maior rendimento na conversão térmica [190]. Enquanto o hidrogênio pode melhorar a qualidade ao remover impurezas eliminando heteroátomos indesejados, como oxigênio e nitrogênio, durante o processo, e também contribui para a estabilidade do bio-óleo durante o armazenamento [191, 192].

O excesso de nitrogênio e oxigênio pode comprometer as propriedades desejáveis do bio-óleo, reduzindo a densidade energética do produto final e se transformando em compostos nitrogenados durante o processo HTL, como aminas e amidas, no caso do nitrogênio [193, 194]. Portanto, otimizar

as condições de cultivo e processamento é fundamental para maximizar a qualidade do bio-óleo produzido.

5.2.2.1

Análise Elementar por ICP-OES

A análise química elementar via ICP-OES da alga e do biocarvão de *K. alvarezii* gerado a 200 °C por 15 minutos, com etanol como co-solvente, foi realizada, e os resultados estão dispostos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Composição elementar da *Kappaphycus alvarezii* e biocarvão.

Elemento	Alga	Biocarvão	Unidade
Al	13	163	mg/kg
B	90	269	mg/kg
Ba	1,8	5,7	mg/kg
Ca	1309	3982	mg/kg
Fe	28	109	mg/kg
K	13	37	% m/m
Mg	2755	7990	mg/kg
Mn	2,5	7,8	mg/kg
Na	1,8	5,2	% m/m
P	475	1266	mg/kg
S	5,1	13,4	% m/m
Si	59	300	mg/kg
Sr	24	72	mg/kg
Zn	11	35	mg/kg

A coluna de biocarvão exhibe maiores concentrações de quase todos os elementos em relação à da alga. Isso sugere que esses elementos são concentrados durante o processo de liquefação do biocarvão. Elementos como cálcio (Ca) e magnésio (Mg) aparecem em maiores quantidades no biocarvão em comparação com a alga bruta. Isso sugere que, durante o processo de carbonização, esses componentes volatilizam em menor quantidade ou se concentram mais, devido à redução, principalmente, dos elementos C, H, O e N, que são responsáveis pela formação de bio-óleo, biogás e extrativos.

Esta informação é fundamental para analisar a segurança e a aplicação do biocarvão, principalmente se for considerado para uso no melhoramento de solos ou como adsorventes e fertilizantes, com amplo potencial de uso agrícola no condicionamento do solo, remediação de ambientes contaminados e mitigação de gases de efeito estufa. Assim, a transformação de *Kappaphycus alvarezii* em biocarvão pode ser vista como uma estratégia de valorização de biomassas residuais, contribuindo para a gestão de resíduos e a produção de um material com potenciais aplicações ambientais [195].

Pode-se observar os níveis de fósforo (P) e potássio (K), elementos que são essenciais para o desenvolvimento das plantas e frequentemente encontrados em fertilizantes, sendo definidos como macronutrientes primários. O incremento do fósforo (475 para 1266 mg.kg⁻¹) no biocarvão em relação à alga original é notável, indicando que o processo de produção de biocarvão pode concentrar esse nutriente. O fósforo desempenha um papel essencial no desenvolvimento das raízes das plantas, no amadurecimento das sementes e flores, além de ser um componente fundamental nas moléculas de energia das células [196].

Percebe-se também um aumento expressivo na quantidade de potássio no biocarvão (13 para 37 % m/m), indicando que a carbonização pode concentrar esse elemento, fazendo do biocarvão um suplemento de potássio altamente valioso para o solo. O potássio é crucial para o desenvolvimento das plantas, pois auxilia na regulação dos processos osmóticos e iônicos, melhora a resistência à seca e é indispensável para o transporte de açúcares e a síntese de proteínas [197]. Assim, o biocarvão com elevado teor de fósforo e potássio pode ser um aditivo eficaz para enriquecer o solo, aumentando sua fertilidade e melhorando o crescimento saudável das plantas. De modo semelhante, o aumento de elementos como cálcio e magnésio pode beneficiar o uso do biocarvão em solos ácidos, ajudando a melhorar a disponibilidade de nutrientes e a capacidade de troca catiônica do solo. Outros elementos como boro, ferro, manganês e silício, assim como Ca e Mg, são considerados micronutrientes ou elementos benéficos ao solo, e possuem valores acima do mínimo requerido para fertilizantes minerais e complexos, independentemente da aplicação, segundo a Instrução Normativa Nº 39, de 8 de agosto de 2018, pelo MAPA (Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento) [198].

Contudo, também foi encontrada uma quantidade considerável de sódio (5,2 % m/m). O sódio (Na) presente no biocarvão usado como fertilizante pode gerar vários problemas para a agricultura e a saúde do solo. O Na, apesar de não ser um nutriente fundamental para as plantas, pode resultar em salinidade do solo, comprometendo a disponibilidade de outros nutrientes e impactando de forma negativa o desenvolvimento das plantas [199]. O excesso de sódio no solo pode levar à compactação, diminuição da permeabilidade e problemas na penetração das raízes, além de intensificar a toxicidade de certos íons, como o cloreto [200]. Pesquisas indicam que a utilização de biocarvão com altos teores de sódio pode intensificar essas questões, tornando-o menos eficiente na melhoria das características físicas e químicas do solo [201]. Assim, é essencial acompanhar e regular a concentração de sódio no biocarvão antes de sua utilização, assegurando que ele aumente positivamente a fertilidade do solo e não prejudique as plantações.

Certos metais, como bário (Ba) e zinco (Zn), são encontrados em quantidades moderadas e também aumentam no biocarvão. A preocupação com a presença de elementos químicos tóxicos, incluindo o zinco, ocorre quando estes estão em quantidades que superam os níveis considerados seguros e benéficos (acima de 450 mg.kg^{-1}) para o solo e as plantas. No entanto, é crucial enfatizar que o zinco, por si só, é um micronutriente vital para o desenvolvimento das plantas e é requerido em quantidades mínimas. O bário pode ser considerado um contaminante em menores concentrações (aproximadamente 300 mg.kg^{-1}), com sua toxicidade vinculada ao cátion livre, implicando que os compostos solúveis são mais tóxicos que os insolúveis [202, 203]. Nas amostras de biocarvão analisadas, a quantidade de zinco está muito abaixo da considerada inapropriada e acima do nível mínimo requerido para fertilizantes minerais ou mistos, independentemente da aplicação, assim como a de bário, que é muito inferior à quantidade considerada tóxica para terras agrícolas [198]. Portanto, apesar de o biocarvão ser um co-produto da reação estudada, os resultados obtidos, considerando a quantidade de macro e micronutrientes encontrada, abrem um horizonte para as possibilidades de estudo acerca de seu uso na indústria agrícola, dependendo do estado em que esses metais se encontram associados ao bio-carvão.

5.2.3

Composição Química da Alga

A caracterização das algas frequentemente envolve a análise das quantidades de proteínas, carboidratos, fibras e lipídios, que são os componentes essenciais de sua estrutura. Os resultados obtidos (% em massa) estão apresentados na Tabela 5.4, assim como também os valores da literatura para comparação.

Tabela 5.4: Composição química da *Kappaphycus alvarezii*.

Proteína (%)	Carboidrato (%)	Lipídios (%)	Fibra (%)	Referência
2,25	51,69	0,25	4,66	Autor
19,52	25,87	0,64	14,52	[125]
8,33	35,91	1,66	6,04	[167]
5,74	59,58	0,75	5,74	[47]
8,9	30,6	2,5	-	[22]

Examinar a composição química é crucial, pois a matéria-prima das algas é um dos principais elementos que influenciam tanto a qualidade quanto a produção de bio-óleo através da HTL. Obeid *et al.* [204] demonstraram que

a análise de componentes principais da composição bioquímica de várias algas revelou uma correlação positiva entre o conteúdo de lipídios e o rendimento do bio-óleo, enquanto a fração de carboidratos mostrou uma correlação negativa com o rendimento. Biller e Ross [166] investigaram como o processamento HTL e variações bioquímicas de microalgas (*Chlorella vulgaris*, *Nannochloropsis oculata*, *Porphyridium cruentum* e *Spirulina*) e a utilização de catalisadores (ácido fórmico e Na_2CO_3) afetam a produção de bio-óleos. Os autores concluíram que a produção de óleo de tais algas não se baseia somente na parte lipídica, mas também nas partes de proteínas e carboidratos. As algas *Chlorella* e *Nannochloropsis* geram os maiores rendimentos, particularmente sem a necessidade de catalisadores, devido à maior conversão de proteínas em bio-óleo. *Spirulina*, com 65% de proteína, apresentou um rendimento superior de bio-óleo sem a necessidade de catalisador (29% em vez de 17–18% com catalisadores). Em contrapartida, *Porphyra* apresenta os rendimentos mais baixos quando utilizada com água e ácido fórmico. Contudo, os rendimentos aumentam quando associada ao carbonato de sódio, que aprimora a conversão dos carboidratos.

Existem fatores que contribuem para uma variabilidade na composição da alga, como, por exemplo, as condições ambientais do crescimento. Ao cultivar uma alga com deficiência de nitrogênio, pode-se observar uma diminuição dos aminoácidos e, conseqüentemente, das proteínas. Enquanto a quantidade de lipídios neutros aumenta significativamente. No entanto, com um suprimento suficiente de CO_2 e energia luminosa em condições de escassez de nitrogênio, o teor de proteína pode ser consumido como fonte de nitrogênio, e a quantidade de carboidratos pode aumentar significativamente [205].

A composição química de *Kappaphycus alvarezii*, em geral, apresenta valores próximos aos encontrados na literatura, conforme descrito no estudo de ABD-Rahim *et al.* [47] e no estudo de Trivedi *et al.* [125] que alcançou uma quantidade de lipídios de 0,75 e 0,64% em massa, respectivamente.

A *Kappaphycus alvarezii*, com sua baixa quantidade de lipídios e elevado nível de carboidratos, pode não ser a opção mais ideal para a produção eficiente de bio-óleo, quando conduzida em liquefação direta. Dessa forma, utilizar um pré-tratamento, catalisadores ou co-matéria-prima, com maior teor lipídico durante a HTL pode maximizar a eficiência de conversão.

5.2.4

Análise de FTIR da biomassa de alga

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica analítica utilizada para identificar os grupos funcionais presentes em um composto.

Os resultados da análise da alga *K. alvarezii*, obtidos na forma de picos de transmitância, foram processados e estão representados na Figura 5.2.

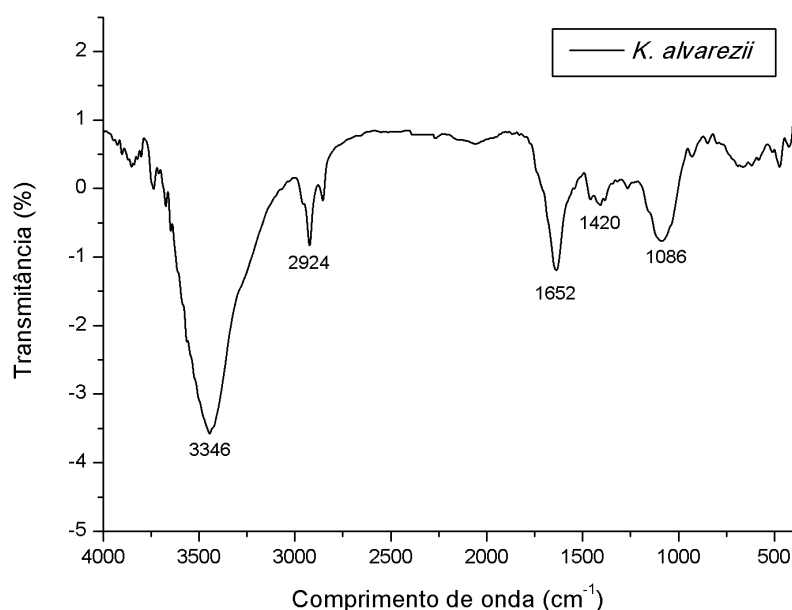


Figura 5.2: Espectroscopia no Infravermelho da alga.

Foram obtidos vários picos na faixa de 4.000–400 cm^{-1} e comparados aos dados dos principais picos relatados na literatura. A faixa de absorção de amplo espectro de 3.000–3.700 cm^{-1} mostra a vibração do grupo de estiramento hidroxila (O-H), o qual demonstrou seu pico em aproximadamente 3.346 cm^{-1} [206, 207, 208, 209, 48, 210].

A faixa de transmitância de 2.900–3.000 cm^{-1} demonstra a vibração do grupo de estiramento dos alcanos (C-H), correspondente ao pico em 2.924 cm^{-1} [206, 207, 209] e a um pequeno pico remanescente ao lado, que não foi encontrado na literatura para a biomassa *Kappaphycus alvarezii*. No entanto, este pico é reportado como pequenas faixas de alongamento (C-H) alifático em outras macroalgas [211]. Um pico também foi observado em 1.637 cm^{-1} , que corresponde ao grupo carbonila (C=O) [208, 209].

Os picos observados em 1.420 e 1.086 cm^{-1} estão associados, respectivamente, às vibrações da ligação dupla entre carbonos em compostos aromáticos, às deformações angulares das ligações (C-H) e à absorbância da ligação (C-O) no grupo 3,6-anidro-galactose. É importante ressaltar que este último também é identificado na região espectral em 928 cm^{-1} [208, 209, 210].

A análise de espectroscopia infravermelha em *Kappaphycus alvarezii* revelou a presença de diversos grupos funcionais, como hidroxilas, alcanos, carbonilas e estruturas aromáticas, que são cruciais para entender a composição

química da alga. O estudo visou à identificação desses grupos funcionais para avaliar o potencial da alga na produção de bio-óleo e suas propriedades. Esses dados são essenciais para fundamentar pesquisas sobre a viabilidade do uso da alga na bioconversão e para aprimorar processos voltados para a bioenergia [212].

5.2.5

Termogravimetria das biomassas e biocarvões

A Figura 5.3 ilustra o resultado de TGA obtido da decomposição térmica da macroalga *Kappaphycus alvarezii* (KA), em comparação com o resultado encontrado por Hans *et al.* [48]. É possível notar a semelhança no perfil de perda de massa ao longo da temperatura.

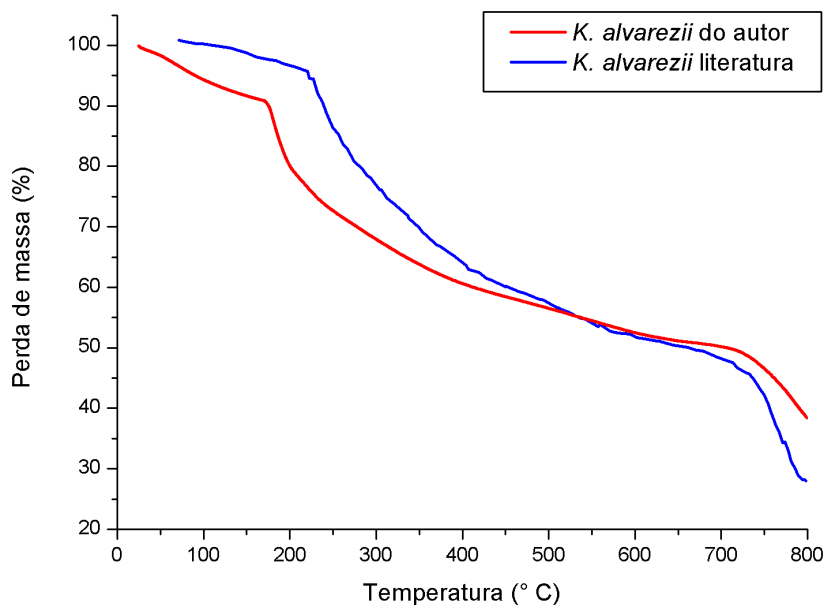


Figura 5.3: Termogravimetria da alga KA em comparação com resultado da literatura.

Apenas a análise realizada sob uma taxa de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ em atmosfera inerte (N_2 a $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) foi escolhida como representativa para ambos os casos. Em relação à alga utilizada no estudo, a diminuição de massa inicial foi atribuída à eliminação de umidade da biomassa ou à evaporação de compostos voláteis leves, que ocorreu numa faixa de temperatura entre 70 e 150 °C. Em seguida, a matéria orgânica começa a ser vaporizada entre 150 e 270 °C, com dois picos de temperatura que representam a degradação de carboidratos, proteínas e polissacarídeos insolúveis, respectivamente, um processo que se prolonga até aproximadamente 650 °C. Após o aquecimento

a 850 °C, a biomassa restante é predominantemente composta por cinzas e carbono fixo, resultando em uma composição final semelhante à medida pela análise imediata, que incorpora os níveis de cinzas e carbono fixo, totalizando 38,9% [153, 48].

A análise de decomposição térmica dos biocarvões produzidos (KA, BCA e KA/BCA), pela liquefação hidrotermal da alga a 200 °C por 15 minutos, e do bagaço de cana-de-açúcar (BCA), foi igualmente realizada, conforme descrito na literatura por [154]. Neste cenário, as curvas de TGA da alga *in natura*, do BCA e dos seus respectivos biocarvões são ilustradas na Figura 5.4. Além disso, a Figura 5.5 apresenta dois gráficos da primeira derivada, possibilitando a avaliação da taxa de alteração da massa das amostras em relação à temperatura, o que simplifica a identificação das diversas fases de decomposição.

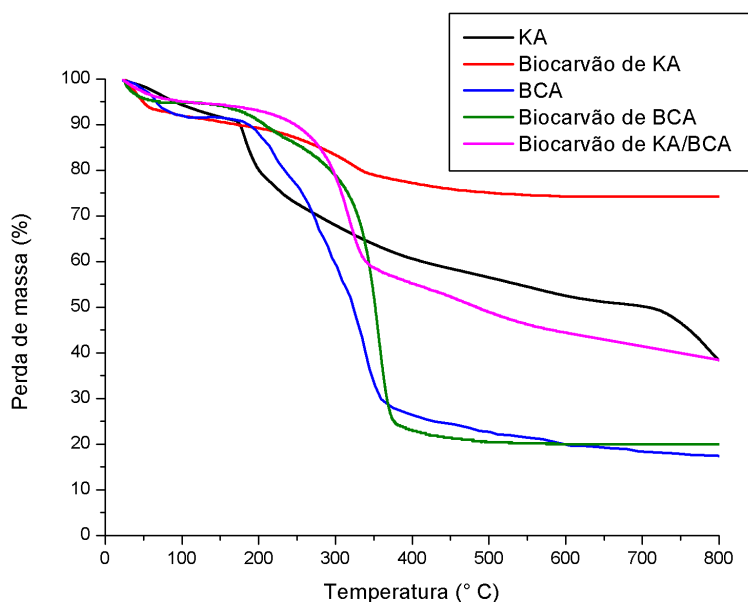


Figura 5.4: TGA (Análise termogravimétrica) a 10 K.min⁻¹ de taxa de aquecimento de N₂ de KA, BCA (Gonçalves [154]) e seus respectivos biocarvões obtidos do processo.

O trecho pode ser reescrito da seguinte forma para maior clareza, formalidade e vocabulário científico:

O estágio inicial de perda de massa foi observado em todos os materiais analisados, podendo ser associado à perda de umidade. A segunda faixa térmica corresponde à principal perda de massa da alga, conforme discutido anteriormente, sendo observada tanto para o bagaço de cana-de-açúcar quanto para os biocarvões, com essa variação sendo claramente evidenciada no gráfico da primeira derivada. Essas duas regiões térmicas representam a decomposição da hemicelulose e celulose no BCA, bem como a decomposição dos carboidratos

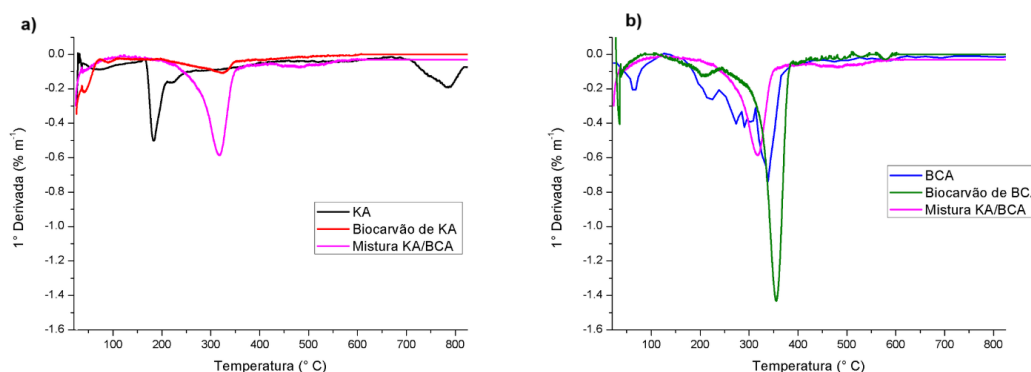


Figura 5.5: DTG (Termogravimetria diferencial) a 10 K.min^{-1} de taxa de aquecimento de atmosfera de N_2 de a) KA, biocarvão de KA, biocarvão KA/BCA e b) BCA (Gonçalves [154]) e seu respectivo biocarvão e biocarvão KA/BCA.

na alga, ocorrendo entre 180 e 380 °C. A Figura 5.4 e Figura 5.5 ilustram a disparidade na perda de massa entre os materiais, sendo que a maior degradação ocorre no biocarvão derivado do bagaço de cana-de-açúcar (BCA), em uma faixa de temperatura mais alta, seguido pela biomassa de BCA. O biocarvão obtido da alga KA apresenta uma degradação menor, seguido pela biomassa marinha pura, com a degradação ocorrendo em temperaturas mais baixas. O biocarvão da mistura (KA/BCA) encontra-se entre os dois biocarvões mencionados, refletindo a influência da matéria-prima utilizada.

A baixa porcentagem de perda de massa na região de maior degradação sugere que a maior parte dos carboidratos, proteínas e outras fibras que compõem a alga foram degradadas e transformadas em produtos durante a HTL. Isso é diferente do biocarvão produzido com BCA puro e da mistura com KA, que apresentaram maiores picos e maior perda de massa. Acima de 600 °C, praticamente toda a matéria orgânica foi decomposta, com exceção da biomassa da alga, que apresenta um último pico, comumente associado à fusão de alguns sais, como o $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, conforme relatado na literatura [153]. Esse pico não está relacionado a uma perda significativa de massa, mas à transição de fase desses compostos.

Portanto, os gráficos de TGA e DTG indicam que o biocarvão exibe maior estabilidade térmica em comparação com as amostras não carbonizadas (*K. alvarezii* e BCA), já que o processo de carbonização aprimora a resistência térmica das amostras. Esse comportamento demonstra a superior estabilidade dos materiais carbonizados, os quais possuem uma menor quantidade de componentes voláteis e uma maior presença de estruturas carbonáceas estáveis. Em ambientes expostos a elevadas temperaturas, como solos agrícolas ou

sistemas de gestão de resíduos, o biocarvão, devido à sua superior estabilidade térmica, pode desempenhar um papel essencial na manutenção da integridade estrutural e na preservação das propriedades desejadas ao longo do tempo [213].

5.2.6

Rendimento e Produtividade da Liquefação Hidrotermal

O processo térmico da alga foi realizada inicialmente de forma direta a 250 e 300 °C, com tempos de reação de 15 a 45 minutos, uma vez que tempos de reação mais longos nessas condições favorecem a formação de produtos gasosos. A pressão no reator variou conforme a temperatura durante o processo, alcançando entre 3,78 e 3,92 MPa a 250 °C e entre 8,19 e 8,49 MPa a 300 °C, respectivamente. Ao final do processo, todos os produtos foram pesados, e seus valores de rendimento e produtividade foram calculados conforme explicado na seção 4.2.1, conforme apresentado na Figura 5.6.

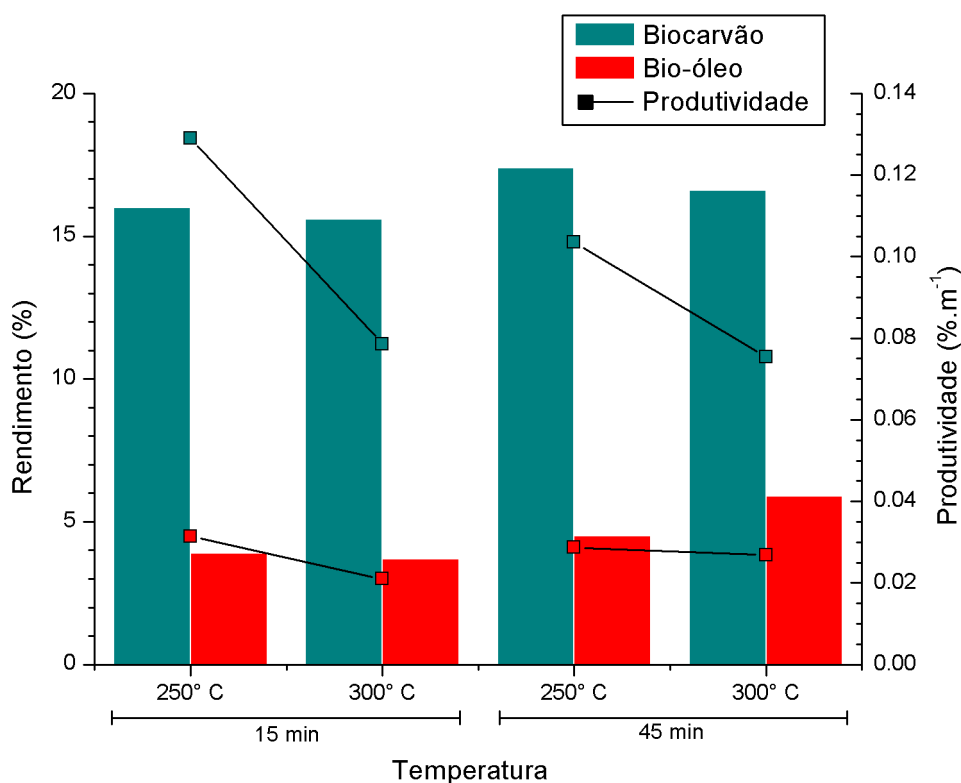


Figura 5.6: Rendimento e produtividade de HTL direta em diferentes tempos e temperatura.

Observando a Figura 5.6, pode-se concluir que o aumento da temperatura não foi suficiente para provocar um aumento significativo no rendimento, da mesma forma que o aumento do tempo de reação. O aumento da temperatura

resultou em uma queda no rendimento do biocarvão, o que é previsível, pois temperaturas de reação mais baixas nos processos de liquefação favorecem a produção de sólidos. Por outro lado, o tempo de exposição apresentou um leve aumento para a mesma temperatura [95]. Em relação ao bio-óleo, o aumento dos parâmetros de operação resultou, de maneira geral, em um maior rendimento. No entanto, exceção foi observada no caso do aumento da temperatura durante o tempo de 15 minutos, o qual ocasionou uma redução na formação do bio-óleo. Apesar disso, em ambos os cenários, o rendimento foi insatisfatório, alcançando apenas aproximadamente 5,9% na temperatura de 300 °C, com 45 minutos de reação. Yang *et al.* [35] obtiveram rendimentos quase 5 vezes maiores em liquefação direta de macroalgas *Enteromorpha prolifera* sem pré-secagem. Em condições semelhantes, 290 °C e 20 minutos produziram um rendimento de bio-óleo de 28,4% em massa.

Sob a perspectiva da produtividade, em 15 minutos de reação, obteve-se a maior produtividade na temperatura de 250 °C. À medida que a temperatura aumentava, as produtividades de biocarvão e bio-óleo diminuía. Essa queda foi mais acentuada para o biocarvão, devido à redução do rendimento. Além disso, o aumento da temperatura e do tempo de reação não alteraram significativamente o rendimento do bio-óleo, que é o produto de maior interesse. Em 15 minutos com o aumento da temperatura, diminuiu a quantidade de bio-óleo produzido, de 3,9% para 3,7%; e para 45 minutos um aumento de 4,5% para 5,9%.

Uma das alternativas para resolver essa questão é utilizar outra matéria-prima que aumente o rendimento do bio-óleo. Assim, o glicerol foi utilizado com o intuito de aumentar o rendimento e a produtividade da co-liquefação hidrotermal, já que o glicerol bruto pode ser utilizado como aditivo de alto teor lipídico e extrato para melhorar a conversão de matéria-prima de algas com baixo teor de lipídios em combustíveis líquidos [23]. Lu *et al.* [26], por exemplo, relataram que o glicerol bruto foi considerado uma boa opção como cossolvente para melhorar o rendimento e a qualidade do bio-óleo de algas eutróficas com baixo teor de lipídios e alta proteína. Eles alcançaram 38,71% a 320 °C utilizando *Enteromorpha prolifera* (EP) com glicerol bruto, ao passo que a HTL com EP isoladamente, nas mesmas condições de processo, levou a um rendimento de 13,35% em massa.

Os resultados de rendimento e produtividade da liquefação hidrotermal da KA com glicerol estão apresentados na Figura 5.7. Através dela, é possível observar que houve um aumento na produção de bio-óleo, principalmente para a HTL a 300 °C e com maior tempo de residência, demonstrando a influência da adição de glicerol, atingindo 7,5% após 45 minutos de reação. A

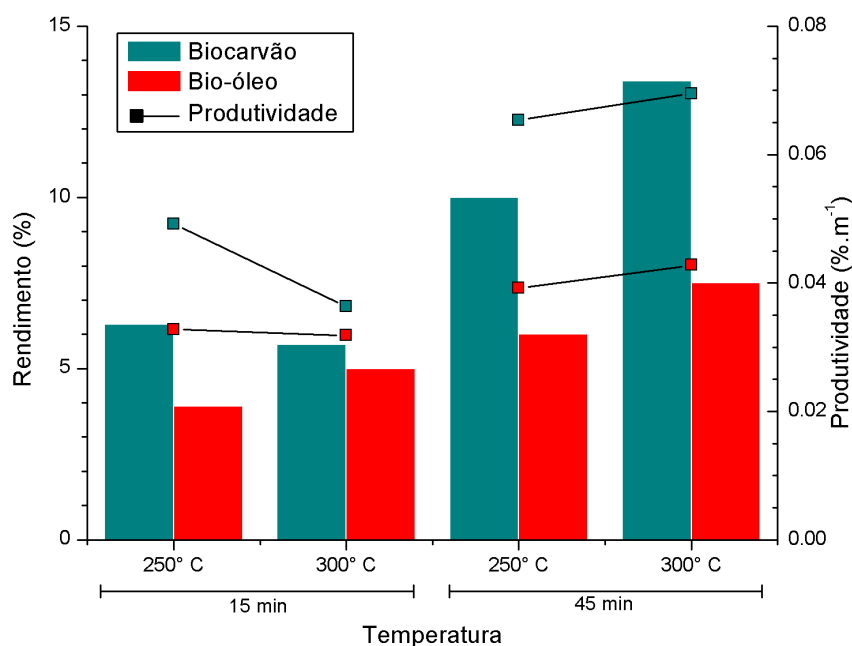


Figura 5.7: Rendimento e produtividade de liquefação hidrotérmica com glicerol em diferentes tempos e temperatura.

produção de biocarvão também foi reduzida para todas as condições estudadas, alcançando um máximo de 13,4%, com o nível mais baixo nos processos de 15 minutos (5,7%). Com menor tempo de reação, o bio-óleo atingiu rendimentos semelhantes aos obtidos sem a utilização de glicerol. Dessa forma, nota-se que o glicerol influenciou no rendimento do bio-óleo e na redução do biocarvão, assim como no estudo realizado por Harisankar *et al.* [214], que obteve maior rendimento de bio-óleo (36,2% em massa) com a adição de glicerol (50:50 água e glicerol), e redução na quantidade de bio-carvão (9,5% em massa). Isso acontece pois, as baixas constantes dielétricas de solventes orgânicos, como o glicerol, podem favorecer a dissolução e estabilização de intermediários do bio-óleo, tanto polares quanto não polares, o que pode contribuir para o aumento do rendimento de bio-óleo [28].

No entanto, ainda aquém do esperado e do que é registrado na maioria dos estudos disponíveis na literatura com outras algas, como de Neveux *et al.* [148] que analisaram seis espécies de macroalgas, concluindo que *Oedogonium* apresentou os maiores rendimentos de bio-óleo, com 26,2%, seguido por *Derbesia tenuissima*, com 19,7%, e *Ulva ohnoi*, com 18,7%. Estes achados sugerem que a composição da biomassa tem influência na geração de bio-óleo. Nallasiyam *et al.* [22] também alcançaram um rendimento de bio-óleo superior a 15% em massa, utilizando a mesma alga no processo de HTL, com Na₂CO₃ como catalisador. Ademais, o uso do glicerol não resultou em alterações significativas

nas pressões, que se mantiveram em cerca de 3,87 MPa e 8,55 MPa para as temperaturas de 250 e 300 °C, respectivamente.

Com base nos resultados obtidos nos dois processos executados, onde nem a temperatura nem o tempo de reação influenciaram significativamente o rendimento do bio-óleo, o baixo rendimento deste pode ser atribuído a fatores termodinâmicos do processo. Conforme indicado na Figura 3.2, verifica-se que as condições de temperatura e pressão aplicadas nos processos não são ideais para a produção de líquidos, por não proporcionar um ambiente reacional que favoreça a liquefação hidrotermal. Mesmo com temperaturas acima de 300 °C, a combinação com pressões mais baixas faz com que o processo ocorra no limite entre a liquefação e a reação que propicia a geração de produtos gasosos. Dessa forma, a adição de etanol, um solvente orgânico com menor ponto de ebulição, pode ser uma alternativa para contornar esse ponto, possibilitando que o processo ocorra totalmente na janela de trabalho da liquefação. Isso ocorre porque esses solventes apresentam um ponto crítico inferior, o que possibilita que o sistema opere de maneira mais eficiente sob condições de reação menos rigorosas, ou seja, em temperaturas e pressões reduzidas, diminuindo a necessidade de energia durante o processo. Além disso, cossolventes que doam prótons (H) contribuem para a elevação da produção de bio-óleo. Esses cossolventes se envolvem com a biomassa durante a liquefação hidrotermal (HTL), ajudando na desintegração das ligações químicas complexas que existem na estrutura da biomassa [130].

Para os novos experimentos, foram usados 50% de etanol como co-solvente, com base na literatura, que aponta essa proporção como a ideal para algas com baixo teor lipídico [134]. Neste estudo, também foi empregado o bagaço de cana-de-açúcar (BCA), visando aumentar o rendimento do bio-óleo, uma vez que pesquisas anteriores indicam a presença de óleo solúvel em solvente orgânico após o processo de HTL utilizando BCA como co-matéria-prima [154]. As condições do processo também foram alteradas, visando uma temperatura que permitisse que as reações ocorressem na faixa de liquefação. Na busca por economia de energia e otimização do processo, testes preliminares indicaram 200 °C de temperatura geraram uma pressão adequada, executando dentro da janela de condições da liquefação (ver Figura 3.2), pois, conforme esperado, a adição de etanol aumentou rapidamente a pressão em temperaturas mais baixas, garantindo que, além da economia, as condições mais brandas mantivessem a segurança do experimento. Sendo assim, a 200 °C, os processos de HTL com etanol levaram as pressões de trabalho no reator a aproximadamente 2,64 MPa (KA), 2,62 MPa (BCA) e 2,69 MPa (KA/BCA), enquanto nas temperaturas de 250 e 300 °C, as pressões atingiram 6,12 MPa e

11,03 MPa, respectivamente. Os resultados de rendimento obtidos para HTL direta da KA e BCA e a co-liquefação KA/BCA estão apresentados na Figura 5.8.

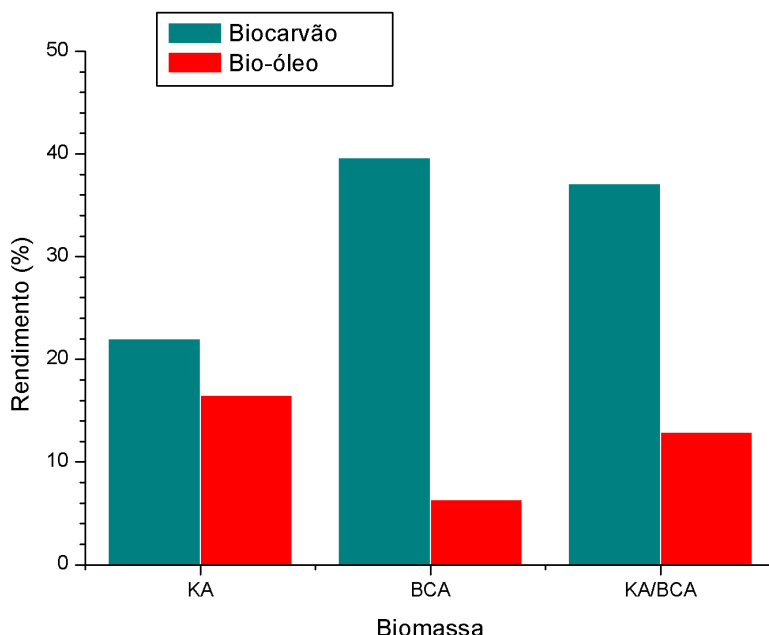


Figura 5.8: Rendimento de HTL utilizando etanol como cossolvente na temperatura de 200 °C por 15 minutos.

Assim como esperado, a utilização do etanol aumentou nitidamente a produção de bio-óleo, atingindo sua máxima conversão com apenas alga como matéria-prima, cerca de 16,5% em massa. Esse valor é semelhante ao estudo conduzido por Nallasivam *et al.* [22], que executou a liquefação hidrotermal com diferentes catalisadores da mesma espécie de alga, atingindo 16,6% em massa de bio-óleo como melhor resultado em condições mais "severas", com temperatura de 350 °C, tempo de residência de 30 minutos e pressão de 19,5 a 20 MPa. O biocarvão resultante da reação com apenas alga também aumentou em comparação com os processos a maior temperatura, devido à maior propensão à produção de sólidos em menores temperaturas. A liquefação com apenas bagaço de cana-de-açúcar levou à produção de uma grande quantidade de biocarvão (39,6% em massa) e a uma quantidade de bio-óleo comparável aos processos anteriores, cerca de 6%. A mistura de KA/BCA com 50% de alga proporcionou um valor intermediário para o rendimento de bio-óleo, mas ainda assim um valor alto para o biocarvão, 12,9% e 37,1%, respectivamente.

Os resultados obtidos apoiam os dados da análise termogravimétrica realizada. No caso da alga, foi observado um pico de perda de massa em tem-

peraturas próximas a 200 °C, o que indica o início de uma decomposição significativa devido às reações térmicas que ocorrem nessa faixa de temperatura, conforme discutido na seção 5.2.5. Por outro lado, o bagaço de cana-de-açúcar (BCA) apresenta um pico identificado no gráfico da análise de DTG (Figura 5.5), que se inicia por volta de 180 °C, mas atinge sua maior intensidade em aproximadamente 350 °C. Isso sugere que a degradação da hemicelulose, celulose e, principalmente, da lignina ocorre a temperaturas mais elevadas do que as observadas para a alga, resultando em uma menor produção de bio-óleo sob as condições experimentais utilizadas.

Conclusivamente, a combinação de BCA com a alga *K. alvarezii* não ofereceu um rendimento superior à utilização exclusiva da biomassa marinha, devido à baixa conversão do BCA, que necessita de condições mais severas de temperatura e pressão para uma conversão mais eficiente em produtos líquidos. Assim como no trabalho realizado por Gai *et al.* [215] que mostrou que a co-liquefação de microalgas e biomassa lignocelulósica exige condições operacionais distintas, e quando processadas juntas sob parâmetros não otimizados, a conversão do componente lignocelulósico é prejudicada, reduzindo o rendimento de bio-óleo.

5.3

Estudo Cinético da Liquefação Hidrotermal

Na modelagem cinética, o processo de HTL abordado na seção 3.6 foi conduzido em temperaturas de 120, 140, 160 e 180 °C, com tempos de residência de 5 a 20 minutos, para as duas biomassas (KA e KA/BCA), realizando em duplicata.

Pelo fato de haver múltiplas reações e diferentes mecanismos que acontecem durante o processo estudado, de acordo com os valores calculados, não é possível afirmar a consistência dos parâmetros cinéticos encontrados, devido à disparidade das variáveis quando calculadas considerando a reação química como modelo majoritário. Pode-se afirmar que por mais que haja uma parcela contribuinte do mecanismo de reação química no processo, existem outros que influenciam diretamente na produção de bio-óleo por liquefação, principalmente quando se considera a mistura de alga e BCA.

5.3.1

Reação de ordem zero

Após executar os cálculos empregando as equações apresentadas na seção 3.6.1 conclui-se também que o mecanismo de reação não é de natureza química,

conforme Gonçalves [154] afirmou em seu trabalho, que utilizou bagaço de cana-de-açúcar, realizando o estudo em condições semelhantes [154].

5.3.2

Análise Imediata do biocarvão

Os resultados da análise imediata do biocarvão produzido a partir da biomassa da alga *K. alvarezii*, do bagaço de cana-de-açúcar e da co-liquefação da alga *K. alvarezii* com bagaço de cana-de-açúcar a 200 °C por 15 minutos estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.5: Análise imediata do biocarvão a partir dada alga *Kappaphycus alvarezii* e bagaço de cana-de-açúcar.

Biocarvão	Matéria Volátil (%)	Cinza (%)	Carbono Fixo (%)
KA	37,42	60,88	1,70
BCA	85,43	1,38	13,19
BCA/KA	66,89	30,32	2,79

É possível observar que o biocarvão derivado da alga *Kappaphycus alvarezii* possui um teor moderado de matéria volátil, o que indica que há uma quantidade significativa de compostos orgânicos que podem ser liberados quando o material é aquecido. No entanto, o bagaço de cana-de-açúcar possui valores mais altos de matéria volátil, sendo praticamente toda a matéria constituinte da amostra. Para a mistura (KA/BCA), a porcentagem de matéria volátil alcançou um valor intermediário. (66,89%).

Quanto ao teor de cinza, o biocarvão de BCA produziu um valor ínfimo (1,38%), semelhante a vários tipos de biocarvão, que podem apresentar um teor de cinzas inferior ao da biomassa original, pois os componentes inorgânicos são liberados durante a decomposição da biomassa e dissolvidos no líquido de processamento [216]. Diferentemente, o conteúdo de cinzas no biocarvão derivado de algas demonstrou ser bastante elevado (60,88%), sugerindo uma elevada presença de minerais e outros materiais inorgânicos que não são combustíveis, conforme analisado na seção 5.2.2.1. A mistura das biomassas apresenta um teor de cinzas inferior ao biocarvão derivado de algas, mas superior ao biocarvão do bagaço de cana. A combinação produziu um biocarvão com o teor intermediário de carbono fixo entre as três amostras (2,79%), embora esse teor ainda seja relativamente baixo.

Para o biocarvão derivado da alga (KA), foi encontrado 1,70% de carbono fixo, um teor considerado baixo, sugerindo pouco carbono remanescente após o processo de carbonização.

Parsa *et al.* [217] obteve resultados semelhantes utilizando duas espécies de macroalga *Gracilaria gracilis* e *Cladophora glomerata*. Os autores afirmaram que o biocarvão derivado das macroalgas *Gracilaria* e *Cladophora* apresentou aumento no teor de carbono fixo devido às reações de condensação e carbonização durante a liquefação hidrotérmica (HTL), que reduz o teor de oxigênio por meio da descarboxilação. O processo também mostrou que, à medida que os compostos orgânicos mais leves são degradados, a proporção de materiais voláteis diminui, tornando o biochar mais estável e menos suscetível à decomposição térmica. Além disso, o teor de cinzas foi significativamente superior ao da biomassa original devido à presença de elementos inorgânicos como silício e ferro, com o teor de cinzas de *G. gracilis* aumentando de 36,00% para 59,96% e o de *C. glomerata* de 26,10% para 44,81%. A sílica, em particular, desempenha um papel importante no aumento do teor de cinzas, formando ligações estáveis com o carbono e sendo resistente mesmo a altas temperaturas de gaseificação.

Esses dados são cruciais para compreender o comportamento do biocarvão em aplicações como a melhoria do solo ou como material de carbono para outros fins. Por exemplo, o elevado teor de cinzas no biocarvão derivado de algas pode sugerir uma excelente fonte de nutrientes inorgânicos para o solo, enquanto o alto conteúdo de matéria volátil do BCA pode influenciar sua combustão, pois a presença de matéria volátil no biochar potencializa sua reatividade durante a combustão, permitindo uma liberação rápida de energia. No entanto, essa mesma característica pode comprometer a eficiência da queima se não for adequadamente controlada. O rendimento energético pode variar, uma vez que, embora os compostos voláteis ajudem na liberação de energia, a eficiência final está ligada a fatores como temperatura e a disponibilidade de oxigênio [218].

Valores semelhantes para o biocarvão de BCA foram encontrados em temperaturas de 180 e 200 °C por Gonçalves [154], com cerca de 81,8% de material volátil, 1,1% de teor de cinza, mas uma maior quantidade de carbono fixo (17,2%).

5.3.3

Análise por ATR para Bio-Óleo

Para identificar os possíveis sítios de ligação existentes no bio-óleo e comprovar a diferença química entre os dois bio-óleos provenientes dos processos conduzidos somente com a biomassa de KA e esta na presença de BCA (KA/BCA), foi realizada a espectroscopia de reflectância total atenuada. Desse modo, os picos de transmitância foram processados e exibidos na Figura 5.9.

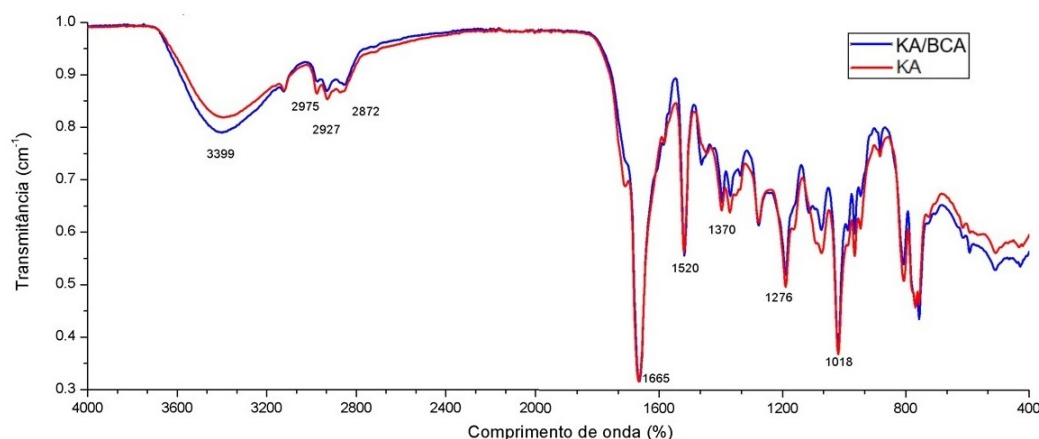


Figura 5.9: Espectros infravermelhos (ATR) sem pré-processamento.

As seguintes vibrações de grupos funcionais foram observadas para ambos os bio-óleos: na faixa de 3700 a 3000 cm^{-1} , foi atribuída às vibrações de estiramento O-H de grupos funcionais hidroxila em compostos carboxílicos, fenólicos e alcoólicos, com o pico máximo em 3399 cm^{-1} , mas que também pode ser contribuída por vibrações de alongamento (N-H). A banda entre 3000 e 2800 cm^{-1} apresentou dois picos evidentes, em 2975 e 2927 cm^{-1} , respectivamente, os quais foram relacionados às vibrações de estiramento dos grupos dos alcanos (C-H) alifáticos. Um pequeno pico em 2872 cm^{-1} nesta banda também pode ser relacionado a esse grupo [219, 211, 212, 220, 43].

Na banda entre 1800 e 1500 cm^{-1} , um grande pico se destaca no ponto de 1665 cm^{-1} , indicando vibrações de estiramento (C=O), sugerindo a presença potencial de cetonas, aldeídos, ésteres ou ácidos carboxílico no bio-óleo [212, 220, 43]. Um forte pico em 1520 cm^{-1} é geralmente observado em análises de FTIR de biocarvões, associado ao estiramento (C=C) de compostos aromáticos [220, 221]. O pico em 1370 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações de alongamento de ligações (S=O) [220]. A vibração de flexão (C-O) em 1276 cm^{-1} sugere a presença de ésteres ou ácidos [219, 212, 43]. A literatura também relata o pico em aproximadamente 1018 cm^{-1} como relacionado a alcenos (C=C) [207]. Ademais, outros picos de absorção observados na faixa de 900 a 650 cm^{-1} estão relacionados às vibrações de flexão C-H em compostos aromáticos [220, 43, 221].

Devido à escassez de estudos sobre a produção de bio-óleo utilizando a alga *Kappaphycus alvarezii* e, ainda, à utilização de bagaço de cana-de-açúcar como co-matéria-prima, a análise torna-se de grande importância. Apesar de ser um desafio realizar comparações pela ausência de estudos nas condições do presente trabalho, novas análises podem ser feitas com base em uma orientação

inicial.

É importante notar que, embora algumas atribuições de picos possam ser semelhantes entre as análises da biomassa (seção 5.2.4) e os bio-óleos, como no caso dos grupos (O-H) e (C-H), as diferenças nos valores exatos dos picos e nas intensidades relativas podem indicar variações na composição química das amostras, como, por exemplo, um forte pico em 1520 cm^{-1} associado ao estiramento (C=C) de compostos aromáticos.

Assim, falta de diferenças significativas pode ser explicada pela baixa taxa de conversão do BCA nas condições operacionais utilizadas. Pesquisas indicam que a decomposição eficaz dos componentes lignocelulósicos, como celulose e hemicelulose, requer severidade termoquímica, com temperaturas superiores a 320°C e tempos de residência prolongados, a fim de liberar compostos voláteis [222]. Dado que o BCA não foi totalmente convertido, sua contribuição para o bio-óleo foi mínima, resultando em espectros que se assemelham aos do KA puro. Isso enfatiza a importância de otimizar parâmetros como temperatura e tempo de reação ao trabalhar com misturas de biomassa que apresentam propriedades termoquímicas diferentes [223].

5.3.3.1

Análise por Método Quimiométrico

Foi realizada a análise dos resultados obtidos por ATR pelo método quimiométrico. Os bio-óleos produzidos por KA e KA/BCA foram submetidos a oito medições no equipamento. Os espectros passaram por um pré-processamento conforme as etapas seguintes: redução de ruído através de *Gaussian smoothing* ($SD = 3$); correção de linha de base e normalização de SNV (*standard normal variate* – para a área de *fingerprint*, $700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, Figura 5.9).

O PCA foi aplicado para a região de $1800\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.10) sem padronização (*scaling*), pois cada variável (número de onda) é dependente entre si, ou seja, as variáveis são consideradas como colineares e o autovalor não é aplicável para extrair os componentes com o maior peso segundo o método do cotovelo ou conforme a regra de Kaiser (carga de autovalor > 1.0).

Com os resultados alcançados, é viável elaborar um gráfico dos scores, ilustrado na Figura 5.11, o qual evidencia que as amostras de KA/BCA e KA estão nitidamente separadas ao longo do eixo PC1. As amostras de KA apresentam valores positivos de PC1, enquanto as amostras de KA/BCA exibem valores negativos. Isso demonstra que as amostras de óleo provenientes de bagaço de cana com alga (KA/BCA) são quimicamente diferentes do óleo obtido apenas da alga (KA).

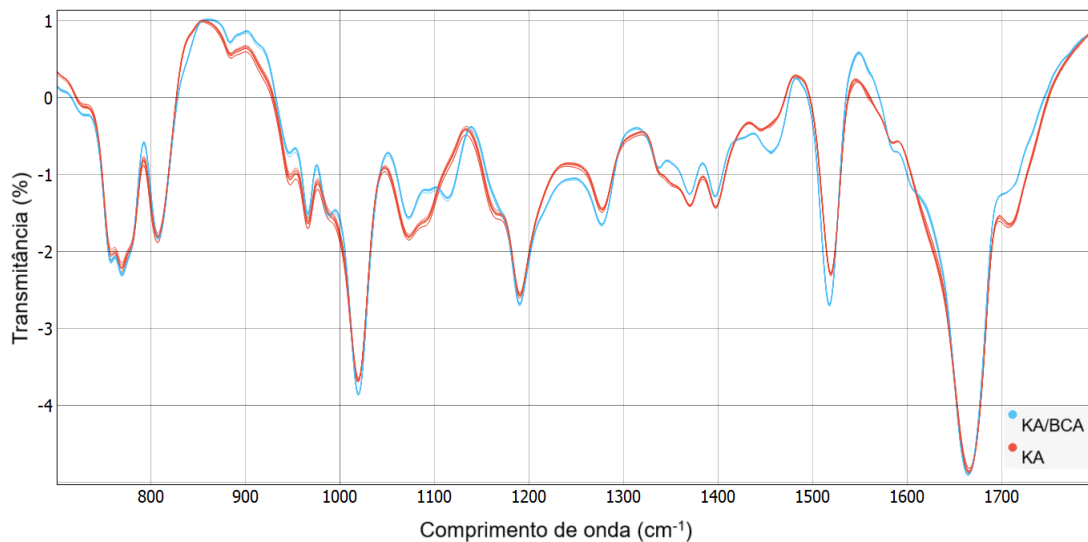


Figura 5.10: Espectros processados para a discriminação dos óleos, 700 - 1800 cm^{-1} .

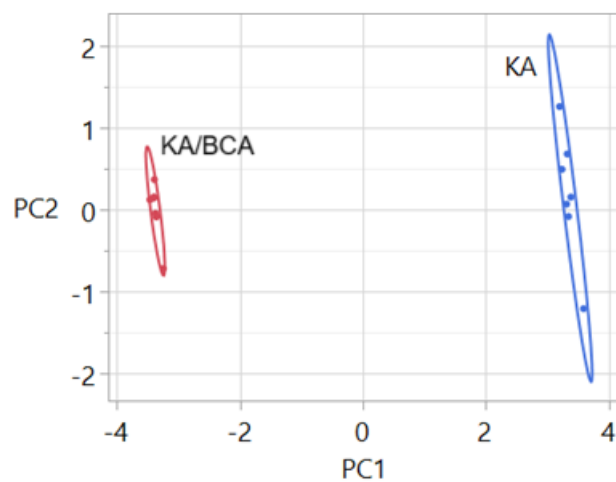


Figura 5.11: Gráfico representativo dos *clusters* para KA e KA/BCA.

Visto que a maior parte da variação é explicada pelo primeiro componente principal (PC1), a distribuição das amostras ao longo deste eixo indica que as divergências entre KA/BCA e KA são principalmente influenciadas pelas características representadas pelo PC1. Embora o segundo componente principal (PC2) explique uma proporção muito menor da variância, ele pode oferecer alguma distinção adicional entre as amostras dentro de cada grupo, mas não parece ser tão crucial quanto o PC1 para a diferenciação geral.

Também foi construído um gráfico de Pareto, que apresenta os autovvalores (*eigenvalue*) para cada componente principal (PC) e sua contribuição percentual acumulada para a variância total, exibido na Figura 5.12.

Número	Eigenvalue	Porcentagem	20	40	60	80	Acumulada
1	12,1630	96,450					96,450
2	0,3980	3,156					99,606
3	0,0368	0,292					99,898
4	0,0054	0,043					99,941
5	0,0033	0,026					99,967
6	0,0016	0,013					99,980
7	0,0010	0,008					99,988
8	0,0004	0,003					99,991
9	0,0004	0,003					99,994
10	0,0003	0,002					99,996
11	0,0001	0,001					99,997
12	0,0001	0,001					99,998
13	0,0001	0,001					99,999
14	0,0001	0,001					100,000

Figura 5.12: Gráfico de Pareto dos PC's.

O (PC1) tem um *eigenvalue* de 12,164, o que representa 96,45% da variância total dos dados. Isso sugere que a maior parte das informações nos dados originais pode ser capturada por esse único componente principal. O segundo componente principal (PC2) representa 3,16% da variância. Juntos, PC1 e PC2 representam mais de 99,6% da variância total, indicando que esses dois componentes são suficientes para capturar a maioria das variações nos dados.

Os dois *clusters* bem definidos demonstram que os dois óleos não são idênticos, ou seja, as fontes deles são diferentes, o que impacta no rendimento e também influencia na composição complexa, tanto qualitativa quanto quantitativamente. Essa nítida diferenciação pode ser essencial para determinar o uso apropriado de cada variedade de óleo, seja em biocombustíveis, produtos químicos específicos ou outros materiais provenientes de biomassa.

5.4

Estudo cinético da pirólise usando dados de TGA

Os resultados obtidos da decomposição térmica por TGA da alga *Kappaphycus alvarezii* em cinco taxas de aquecimento (10, 13, 15, 17 e 20 °C min⁻¹) em atmosfera inerte são apresentados na Figura 5.13. A primeira derivada das curvas obtidas de perda de massa foi calculada e pode ser vista na Figura 5.14.

Assim como foi exposto na análise da alga por TG na seção 5.2.5, a curva de degradação pode ser dividida em quatro zonas: Zona 1 (150–205 °C); Zona 2 (205–250 °C); Zona 3 (250–650 °C); e Zona 4 (700–850 °C), baseada nos estudos

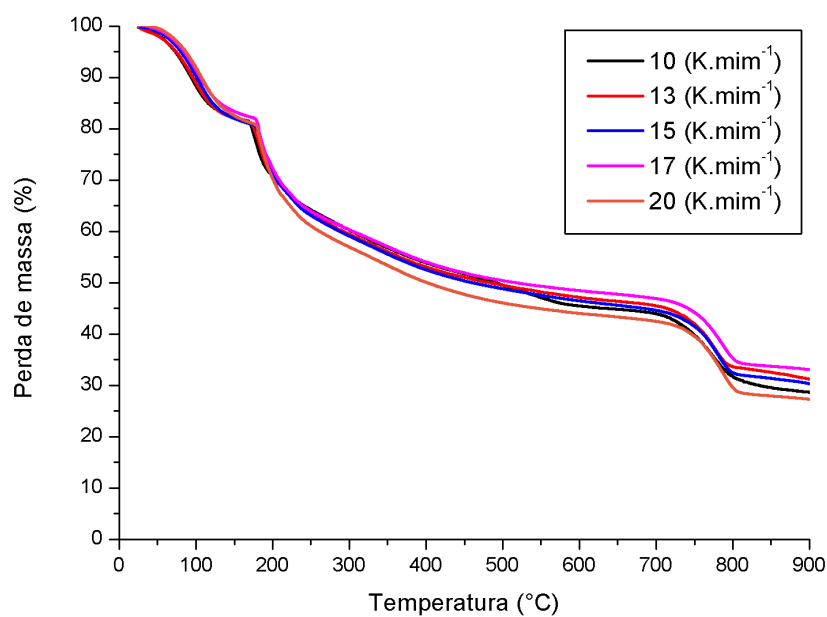


Figura 5.13: Resultado de TGA para KA em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.

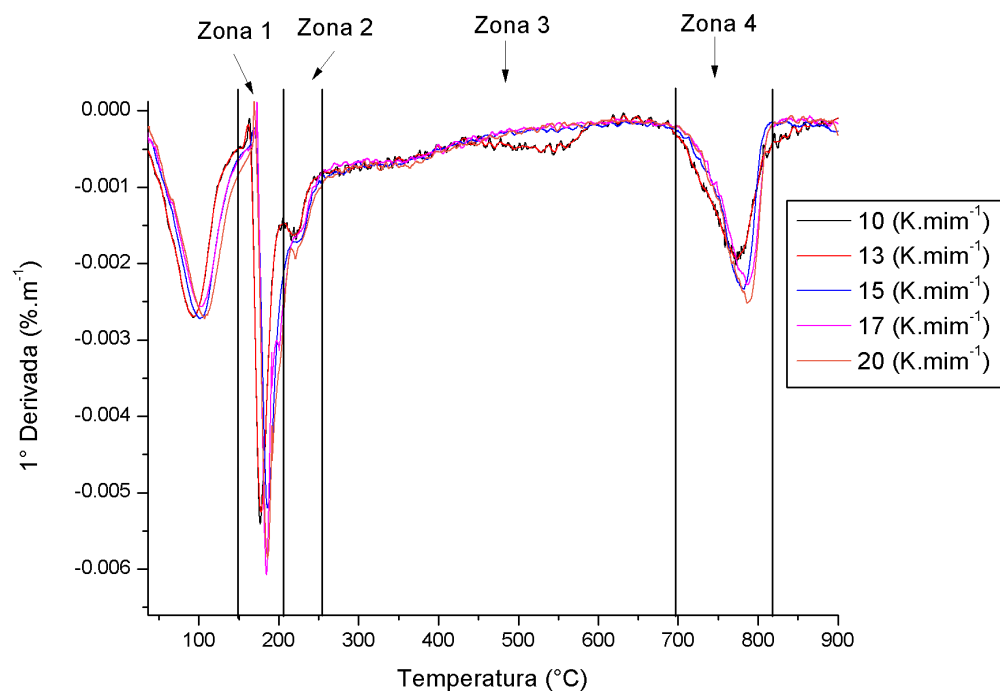


Figura 5.14: Resultado da primeira derivada para KA em diferentes taxas de aquecimento em atmosfera inerte.

de Naqvi *et al.* [161], Wu *et al.* [224], Thangalazhy-Gopakumar *et al.* [225], Shuping *et al.* [226] e Maurya *et al.* [227]. São zonas referentes à degradação de carboidratos, proteínas e decomposição de outros polissacarídeos. Os estudos se

concentraram nessas zonas, pois é essencial estudar a cinética da pirólise por zonas devido à complexidade e à heterogeneidade dos processos envolvidos; essa abordagem possibilita uma compreensão mais aprofundada das reações em cada etapa do processo.

Inicialmente, os dados coletados pelo equipamento foram processados no Excel, resultando em uma coluna com os valores de α (Equação 3-1) e outra com as respectivas temperaturas, repetindo-se esse procedimento para diferentes taxas de aquecimento da alga. Em seguida, foi realizada uma interpolação através do software MATLAB R2018b, permitindo a determinação das porcentagens de perda de massa variando com um passo de 10 no intervalo de cada zona, nas temperaturas correspondentes. Esses dados foram posteriormente aplicados nos modelos Kinsseger, KAS, FWO e Coats-Redfern.

5.4.1

Método de Kissinger

O modelo de Kissinger foi analisado em cinco temperaturas distintas, onde aplicável, focando nos pontos de maior perda de massa: Zona 1, Zona 2, Zona 3, Zona 4 e o T_m geral. Após a aplicação do modelo para a alga, identificou-se que o referido modelo não permitiu a satisfatória descrição dos dados, o que foi constatado através dos valores de R^2 .

Tabela 5.6: Resultados de R^2 do modelo de Kissinger para *K. Alvarezii*.

Perda de Massa (%)	R^2
Zona 1	0,4269
Zona 2	0,4906
Zona 3	0,3014
Zona 4	0,7465
T_m geral	0,4269

5.4.2

Método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)

Para esse modelo, os pontos interpolados das curvas de porcentagem de perdas de massa e temperatura para cada zona, derivada das diferentes taxas de aquecimento, foram inseridos no software (MATLAB). Para cada curva, foi calculado o valor de R^2 para avaliar a adequação do modelo a essa fase da reação e determinar a energia de ativação associada. Os resultados obtidos pelo modelo KAS para a Zona 1 estão inseridos na Tabela 5.7.

O intervalo de perda que se ajustou melhor ao modelo é de 28,5 a 36,5%, considerando a perda de massa ao longo da reação de pirólise de 0 a 100%.

Tabela 5.7: Resultados do KAS para *K. Alvarezii* na Zona 1.

Perda de Massa (%)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R ²
28,5	123,67	0,8218
30,5	139,99	0,8648
32,5	149,53	0,8395
34,5	154,48	0,8398
36,5	163,67	0,8202

Porém, com valores de R^2 baixos, entre 0,82 e próximo de 0,86. A energia de ativação (E_a) aumenta ao longo da perda de massa, variando de 123,67 a 163,67 kJ · mol⁻¹, comportamento similar ao observado por Das *et al.* [153] utilizando a mesma alga, com valores entre 52,09 e 103,12 kJ · mol⁻¹, e por Gonçalves [154] para o bagaço de malte, com valores de 18,82 a 39,75 kJ · mol⁻¹, em ambos os casos com perda de massa entre 20 a 40%.

As perdas de massa apresentadas na Tabela 5.7 foram utilizadas nos mecanismos reacionais, e determinou-se o fator de frequência (A) correspondente a cada um. Para avaliar a adequação do modelo reacional ao processo de pirólise, foi feito um gráfico do logaritmo neperiano de A em relação à energia de ativação, e, em seguida, obteve-se o R^2 através da Equação 5-1, o que possibilitou a verificação do ajuste das bases calculadas a partir dos modelos aplicados, devido à existência de uma relação linear que caracteriza a dependência entre a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

$$\ln A = aE_a + b \quad (5-1)$$

Onde a e b são denominados coeficientes de compensação.

Os resultados obtidos demonstraram uma inconsistência nos modelos testados. Na Zona 1, por exemplo, embora o cálculo para obter o fator de frequência tenha demonstrado ajuste após a avaliação do valor R^2 , os valores de energia de ativação não se adequaram corretamente, levando a um baixo valor de R^2 . Da mesma maneira, foram calculados os parâmetros cinéticos para a Zona 2, 3 e 4; a energia de ativação obtida apresentou valores negativos. Isto sugere que o método KAS não se ajusta a essa biomassa nesta zona, pois, independentemente da biomassa utilizada, a energia de ativação não pode ser negativa [154, 153, 157, 161, 224, 228, 225, 226]

5.4.3

Método de Flynn – Wall – Ozawa (FWO)

O modelo KAS foi empregado para desenvolver uma curva de degradação para cada zona de perda de massa, levando em consideração as diferentes

porcentagens de perda ocorridas ao longo desse processo. Os pontos que compuseram as curvas foram determinados com base nas taxas de aquecimento utilizadas. Para cada curva, calculou-se o valor de R^2 com o intuito de avaliar o ajuste do modelo em cada fase da reação e, assim, determinar a energia de ativação correspondente. Os cálculos foram realizados no MATLAB R2018b.

Na Zona 1, os resultados obtidos demonstraram semelhança com os valores alcançados pelo método KAS, porém com um R^2 menor. Os resultados nas Zonas 2 e 3, constatou-se que valores de R^2 relacionados a cada porcentagem de perda de massa relativamente baixos, alcançando, no máximo, 0,6179 e 0,8195, respectivamente. Além disso, a energia de ativação calculada para essas zonas apresentou valores negativos, indicando um comportamento fisicamente inconsistente com o que se esperaria para reações de degradação.

Embora a Zona 4 tenha mostrado algumas porcentagens de degradação com energia de ativação positiva, os valores de R^2 permaneceram bastante baixos, com o máximo alcançando apenas 0,8394 para a perda de massa de 85,3%. Esses resultados sugerem que o modelo não se ajustou adequadamente aos dados experimentais, levando a conclusões que não são consistentes do ponto de vista físico.

5.4.4

Método Model-fitting - Coats-Redfern

O método de Coats-Redfern foi utilizado para cada taxa de aquecimento, levando em conta o mecanismo de reação para cada faixa durante a conversão da biomassa, a fim de determinar a energia de ativação e o fator de frequência em cada equação identificada, conforme apresentado nas Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10 para a Zona 1.

Tabela 5.8: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 1 da *K. Alvarezii* - Em taxas de 10 e 13 K.min⁻¹.

Mec.	10 K.min ⁻¹			13 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
M5	1,41.10 ⁵	5,37.10 ⁵	0,9193	1,05.10 ⁵	4,37.10 ⁵	0,9416
M6	1,56.10 ⁵	6,17.10 ⁵	0,9167	1,15.10 ⁵	5,05.10 ⁵	0,9253
M15	1,04.10 ⁵	3,32.10 ⁵	0,9167	7,70.10 ⁴	2,37.10 ⁵	0,9392

Os resultados demonstraram que os mecanismos de reação difusão unidimensional (M5), difusão bidimensional (M6), Ginstling-Brounshtein (M8), Contração Geométrica Tridimensional (M15) foram os que melhor se ajusta-

Tabela 5.9: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 1 da *K. Alvarezii* - Em taxas de 15 e 17 K.min⁻¹.

Mec.	15 K.min ⁻¹			17 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R²	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R²
M5	1,09.10 ⁵	5,35.10 ⁵	0,9434	1,42.10 ⁵	9,20.10 ⁵	0,9253
M6	1,20.10 ⁵	6,18.10 ⁵	0,9276	1,56.10 ⁵	1,05.10 ⁶	0,9129
M15	8,01.10 ⁴	2,97.10 ⁵	0,9411	1,05.10 ⁵	5,69.10 ⁵	0,9230

Tabela 5.10: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 1 da *K. Alvarezii* - Para a taxa de 20 K.min⁻¹.

Mec.	20 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R²
M5	1,52.10 ⁵	1,12.10 ⁶	0,9322

ram na primeira zona de conversão, baseando-se no valor de R^2 . Porém, para a taxa de 20 K.min⁻¹, apenas o mecanismo M5 obteve um resultado razoável.

De maneira semelhante, foram obtidos os resultados para a Zona 2, que estão dispostos nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13.

Tabela 5.11: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 2 da *K. Alvarezii* - Em taxas de 10 e 13 K.min⁻¹.

Mec.	10 K.min ⁻¹			13 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R²	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R²
M2	1,12.10 ⁵	3,54.10 ⁵	0,9578	1,53.10 ⁵	7,68.10 ⁵	0,9777
M4	1,90.10 ⁵	8,01.10 ⁵	0,9890	2,55.10 ⁵	1,56.10 ⁶	0,9868

Tabela 5.12: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 2 da *K. Alvarezii* - Em taxas de 15 e 17 K.min⁻¹.

Mec.	15 K.min ⁻¹			17 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R²	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R²
M2	1,60.10 ⁵	9,44.10 ⁵	0,9765	1,75.10 ⁵	1,22.10 ⁶	0,9636
M4	2,67.10 ⁵	1,91.10 ⁶	0,9869	2,93.10 ⁵	2,45.10 ⁶	0,9838

Para a Zona 2, mais mecanismos obtiveram bons ajustes para esta etapa da reação. Em geral, os modelos resultaram em valores de R^2 melhores em

Tabela 5.13: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 2 da *K. Alvarezii* - Para a taxa de 20 K.min⁻¹.

Mec.	20 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
M2	1,70.10 ⁵	1,37.10 ⁶	0,9673
M4	2,83.10 ⁵	2,75.10 ⁶	0,9831

relação à etapa anterior, com valores mais próximos de 1. Houve um ligeiro aumento na energia de ativação em relação à Zona 1 e variação conforme o aumento da taxa de aquecimento. Os mecanismos reação de ordem 1,5 e (M2) e reação de ordem 3 (M4) foram os que melhores ajustaram baseando-se no valor de R^2 obtido. Assim como Naqvi *et al.* [161] em seu experimento utilizando biomassa, o aumento da taxa de reação aumentou os valores da energia de ativação de 0,03 para 0,04 kJ.mol⁻¹ e o fator de frequência de 47,50 para 206,66 min⁻¹, em temperaturas próximas a estudada.

Semelhantemente, foram calculados os parâmetros cinéticos na Zona 3, que estão apresentados nas Tabelas 5.14, 5.15 e 5.16.

Tabela 5.14: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 3 da *K. Alvarezii* - Em taxas de 10 e 13 K.min⁻¹.

Mec.	10 K.min ⁻¹			13 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
M2	3,30.10 ⁴	7,93.10 ⁴	0,9649	3,13.10 ⁴	9,67.10 ⁴	0,9594
M4	6,01.10 ⁴	3,74.10 ⁴	0,9541	5,80.10 ⁴	2,41.10 ⁴	0,9905

Tabela 5.15: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 3 da *K. Alvarezii* - Em taxas de 15 e 17 K.min⁻¹.

Mec.	15 K.min ⁻¹			17 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
M2	3,19.10 ⁴	1,13.10 ⁵	0,9607	3,23.10 ⁴	1,28.10 ⁵	0,9710
M4	5,89.10 ⁴	1,52.10 ⁴	0,9915	5,92.10 ⁴	7,96.10 ⁴	0,9895

Na Zona 3, os mecanismos M4 e M4 obtiveram melhor adequação ao modelo proposto nesta etapa de reação, sendo o mecanismo de terceira ordem (M4) o que melhor se ajustou, principalmente nas taxas acima de 10 K · mol⁻¹. A área mencionada pode ser vista como a de maior estabilidade na degradação,

Tabela 5.16: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 3 da *K. Alvarezii* - Para a taxa de 20 K.min⁻¹.

Mec.	20 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
M2	3,27.10 ⁴	1,52.10 ⁵	0,9688
M4	6,01.10 ⁴	3,36.10 ⁵	0,9897

conforme demonstrado no gráfico DTG na Figura 5.13. Isto sugere que o material pode ter atingido um estado de maior estabilidade em relação às reações químicas ou físicas.

Para a Zona 4, foram identificados os resultados dos mecanismos que apresentaram melhor ajuste, conforme mostrado nas Tabelas 5.17, 5.18 e 5.19.

Tabela 5.17: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 4 da *K. Alvarezii* - Em taxas de 10 e 13 K.min⁻¹.

Mec.	10 K.min ⁻¹			13 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
M1	2,41.10 ⁵	7,57.10 ⁵	0,9971	2,08.10 ⁵	7,51.10 ⁵	0,9556
M2	2,87.10 ⁵	1,02.10 ⁶	0,9897	2,46.10 ⁵	1,03.10 ⁶	0,9273
M5	3,56.10 ⁵	1,39.10 ⁶	0,9787	3,16.10 ⁵	1,52.10 ⁶	0,9858
M6	3,95.10 ⁵	1,62.10 ⁶	0,9886	3,49.10 ⁵	1,75.10 ⁶	0,9816
M7	4,45.10 ⁵	1,89.10 ⁶	0,9959	3,90.10 ⁵	2,04.10 ⁶	0,9721
M8	4,11.10 ⁵	1,69.10 ⁶	0,9918	3,62.10 ⁵	1,82.10 ⁶	0,9789
M9	1,12.10 ⁵	1,19.10 ⁴	0,9967	9,58.10 ⁴	1,60.10 ⁵	0,9485
M10	6,89.10 ⁴	1,49.10 ⁵	0,9962	5,83.10 ⁴	1,80.10 ⁵	0,9396
M12	4,74.10 ⁴	1,22.10 ⁵	0,9969	3,95.10 ⁴	1,38.10 ⁵	0,9523
M13	1,70.10 ⁵	3,28.10 ⁵	0,9764	1,50.10 ⁵	2,40.10 ⁵	0,9843
M14	2,02.10 ⁵	5,11.10 ⁵	0,9927	1,76.10 ⁵	4,64.10 ⁵	0,9753
M15	2,14.10 ⁵	5,74.10 ⁵	0,9955	1,86.10 ⁵	5,33.10 ⁵	0,9699
M16	2,63.10 ⁵	8,65.10 ⁵	0,9780	2,33.10 ⁵	9,09.10 ⁵	0,9853
M17	7,63.10 ⁴	1,55.10 ⁵	0,9704	6,65.10 ⁴	1,95.10 ⁵	0,9805
M18	4,52.10 ⁴	1,19.10 ⁵	0,9621	3,87.10 ⁴	1,37.10 ⁵	0,9750
M19	2,96.10 ⁴	8,42.10 ⁴	0,9502	2,48.10 ⁴	9,38.10 ⁴	0,9667

Foi constatado na Zona 4 a maior quantidade de mecanismos com melhores ajustes, baseados nos valores de R^2 . Dentre os mecanismos que mais se adequaram, demonstrados nas Tabelas 5.17, 5.18 e 5.19, destacam-se M1, M7, M5 e M6 pela boa adequação do coeficiente de determinação R^2 , além de apresentarem valores de energia de ativação (E_a) que são relevantes para avaliar a eficiência das reações analisadas. Os valores de E_a variam

Tabela 5.18: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 4 da *K. Alvarezii* - Em taxas de 15 e 17 K.min⁻¹.

Mec.	15 K.min ⁻¹			17 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
M5	2,89.10 ⁵	1,51.10 ⁶	0,9727	2,89.10 ⁵	1,71.10 ⁶	0,9657
M6	3,18.10 ⁵	1,75.10 ⁶	0,9613	3,17.10 ⁵	1,97.10 ⁶	0,9530
M8	3,29.10 ⁵	1,81.10 ⁶	0,9556	3,29.10 ⁵	2,04.10 ⁶	0,9467
M13	1,36.10 ⁵	4,19.10 ⁴	0,9697	1,36.10 ⁵	3,13.10 ⁴	0,9620
M16	2,13.10 ⁵	8,71.10 ⁵	0,9718	2,13.10 ⁵	9,83.10 ⁵	0,9646
M17	5,97.10 ⁴	2,15.10 ⁵	0,9620	5,97.10 ⁴	2,44.10 ⁵	0,9522

Tabela 5.19: Mecanismos que mais se ajustaram no modelo Coast-Redfern para Zona 4 da *K. Alvarezii* - Para a taxa de 20 K.min⁻¹.

Mec.	20 K.min ⁻¹		
	E_a (J.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R^2
M5	3,12.10 ⁵	2,28.10 ⁶	0,9686
M6	3,43.10 ⁵	2,62.10 ⁶	0,9571
M8	3,56.10 ⁵	2,71.10 ⁶	0,9513
M13	1,48.10 ⁵	3,18.10 ⁵	0,9654
M16	2,30.10 ⁵	1,36.10 ⁶	0,9676
M17	6,55.10 ⁴	2,99.10 ⁵	0,9572

significativamente entre os mecanismos, desde cerca de 2,48.10⁴ J.mol⁻¹ (M19) até 4,45.10⁵ J.mol⁻¹ (M7), na taxa de 10 K.min⁻¹. Em regra, mecanismos com E_a mais elevados tendem a possuir valores de A superiores, o que indica que reações com barreiras energéticas mais altas podem se realizar mais frequentemente [229]. Islam *et al.* [230] investigaram as características de combustão dos cascos de frutos de Karanja (KFH-char) com análise termogravimétrica (TGA), e através do método Coats-Redfern verificaram a combustão do carvão por intermédio de um mecanismo complexo de várias etapas. Semelhante as conclusões obtidas através dos resultados em faixas equivalentes, os autores afirmaram que a cinética de terceira ordem (F3) apresenta a maior energia de ativação (135,83 kJ.mol⁻¹), seguida pela de segunda ordem (F2) com 99,70 kJ.mol⁻¹ e pela de primeira ordem (F1) com 70,50 kJ.mol⁻¹. Apesar de o mecanismo F1 ser dominante na combustão do carvão, o F3 requer mais energia para ativação. Além disso, os modelos cinéticos de difusão influenciam significativamente a degradação do carvão no ar, com a cinética de difusão tridimensional (D3), de menor energia de ativação, sendo a mais influente. A confiabilidade dos valores obtidos indica

que a combustão do carvão segue uma cinética complexa e multi-etapas até sua queima completa. Um resíduo de biomassa lenhosa (pinho) e um resíduo de biomassa não lenhosa (palha de milho) foram empregados como matéria-prima para o estudo do comportamento cinético de pirólise realizado por Mian *et al.* [231]. O estudo concluiu que, ao contrário do observado para KA, a ativação energética de todas as amostras examinadas aumentou com a elevação das taxas de aquecimento, efeito atribuído ao calor e à difusão de massa. Este resultado sugere que a taxa de reação foi majoritariamente impactada por esses elementos, em vez de ser controlada unicamente pela reação química.

É possível notar que vários mecanismos de reação são efetivamente adaptados à avaliação da pirólise da biomassa analisada. A indicação é de que a reação de pirólise é altamente complexa devido à natureza intrincada da biomassa. Nenhum mecanismo de reação único ou combinação de modelos pode descrever completamente este processo.

6

Conclusão

O estudo investigou a produção de bio-óleo e biocarvão a partir da macroalga *Kappaphycus alvarezii* utilizando o método de liquefação hidrotermal (HTL). A análise físico-química da *Kappaphycus alvarezii* identificou um baixo teor de lipídios (0,25%) e uma alta concentração de carboidratos (51,69%), influenciando diretamente a produção de bio-óleo. A análise imediata indicou um elevado teor de cinzas (35,72%), que impacta negativamente o valor calórico do bio-óleo. No entanto, esse alto teor de cinzas possibilitou a geração de biocarvão rico em minerais como cálcio, magnésio, fósforo e principalmente potássio, sugerindo sua viabilidade como aditivo para solo ou como adsorvente em processos ambientais.

A liquefação hidrotermal direta foi realizada a 250 °C e 300 °C por 15 e 45 minutos. Observou-se que a temperatura mais elevada promoveu a formação de produtos gasosos, o que resultou em um baixo rendimento de bio-óleo, atingindo apenas 5,9% após 45 minutos a 300 °C. O emprego de glicerol como cossolvente aumentou ligeiramente a produção de bio-óleo para 7,5%, enquanto o uso de somente bagaço de cana-de-açúcar diminuiu a produção de bio-óleo e provocou um aumento na formação de biocarvão (39,6%).

Os testes que empregaram o etanol como cossolvente a 200°C em 15 minutos registraram os melhores resultados. Tendo em vista sua reduzida temperatura de ebulição (superior volatilidade), o etanol permitiu a liquefação em condições mais brandas, resultando em um aumento significativo na produção de bio-óleo, atingindo 16,5% em massa, em relação a estudos que utilizaram temperaturas mais elevadas, ou seja, a adição de etanol melhorou a eficácia da conversão térmica, resultando em pressões consideravelmente inferiores às registradas em processos sem a adição de co-solventes. No entanto, a co-liquefação com o bagaço de cana-de-açúcar não apresentou os benefícios previstos em relação à produção de bio-óleo, demandando condições mais severas para uma conversão eficaz.

O biocarvão gerado a 200° C mostrou estabilidade térmica e alta concentração de minerais como fósforo e potássio, tornando-o um potencial candidato para uso agrícola. A análise revelou um alto conteúdo de matéria volátil na amostra produzida por bagaço de cana (85,43%) e uma quantidade considerável

de cinzas na amostra produzida por alga (60,88%), indicando que o biocarvão de alga pode ser uma fonte valiosa de nutrientes inorgânicos para o solo.

O bio-óleo demonstrou possuir propriedades químicas favoráveis, refletidas por picos característicos de grupos funcionais, como alcanos e ácidos carboxílicos, identificados por meio da espectroscopia ATR. Com base nessa análise, foi possível concluir que a presença de dois agrupamentos bem definidos sugere diferenças significativas entre os óleos analisados, evidenciando suas origens distintas. Essa distinção não apenas afetou o rendimento do processo, mas também teve um impacto na composição química dos óleos, tanto em termos qualitativos quanto quantitativos.

No estudo cinético conduzido, o modelo de Coats-Redfern se ajustou melhor às reações de pirólise de *Kappaphycus alvarezii*, em comparação aos outros testados. O Coats-Redfern mostrou-se bons ajustes, particularmente nas zonas de degradação térmica, apresentando valores consistentes de energia de ativação e fator de frequência.

Em síntese, os resultados deste estudo indicam que a *Kappaphycus alvarezii* é uma biomassa promissora para a geração de biocarvão e potencialmente de bio-óleo, especialmente sob condições moderadas de liquefação, utilizando etanol como cossolvente. A adição de glicerol e bagaço de cana-de-açúcar não proporcionou os rendimentos esperados; no entanto, o biocarvão produzido demonstrou grande capacidade para uso agrícola devido à sua composição mineral rica, melhorando a fertilidade do solo e microbiota do solo, por exemplo.

7

Trabalhos futuros

Com os achados deste estudo, várias oportunidades se abrem para o refinamento das técnicas e a investigação de novas rotas para a conversão de biomassa. Seguem algumas sugestões de direções para estudos futuros que podem aprofundar o conhecimento e aumentar a eficiência dos processos analisados:

- Aprofundar na cinética das reações e desenvolver um estudo termodinâmico do sistema;
- Realizar mais caracterizações do bio-óleo definindo sua viabilidade na aplicação como um bio-combustível;
- Avaliar a inserção e os impactos de diferentes catalisadores durante o processo de HTL da KA, visando melhorar o rendimento e a qualidade dos produtos, reduzindo a formação de subprodutos indesejáveis.
- Explorar a possibilidade do uso do biocarvão na indústria agrícola como possível condicionador de solos ou fertilizantes;
- Estudar as variáveis do processo (temperatura, pressão, tempo de residência, relação massa/solvente, etc) buscando encontrar um maior eficiência na conversão da alga em bio-óleo.

Referências bibliográficas

- [1] ANP-AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2023**, 2023.
- [2] SMART, T.. **The 10 Largest Economies in the World**, 2024.
- [3] SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S. ; MEKHILEF, S.. **A review on biomass as a fuel for boilers**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(5):2262–2289, 2011.
- [4] HANCHATE, N.; RAMANI, S.; MATHPATI, C. ; DALVI, V. H.. **Biomass gasification using dual fluidized bed gasification systems: A review**. Journal of Cleaner Production, 280:123148, jan 2021.
- [5] BAIN, R. L.; OVEREND, R. P. ; CRAIG, K. R.. **Biomass-fired power generation**. Fuel Processing Technology, 54(1-3):1–16, mar 1998.
- [6] MOORHOUSE, J.; MINIER, Q.. **Bioenergy**, dec 2024.
- [7] FAHMY, T. Y.; FAHMY, Y.; MOBARAK, F.; EL-SAKHAWY, M. ; ABOUZEID, R. E.. **Biomass pyrolysis: past, present, and future**. Environment, Development and Sustainability, 22(1):17–32, jan 2020.
- [8] BALOCH, H. A.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M.; RIAZ, S.; JATOI, A. S.; DUMBRE, D. K.; MUBARAK, N.; SRINIVASAN, M. ; GRIFFIN, G.. **Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview**. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(4):5101–5118, aug 2018.
- [9] SCHUSTER, G.; LÖFFLER, G.; WEIGL, K. ; HOFBAUER, H.. **Biomass steam gasification - An extensive parametric modeling study**. Bioresource Technology, 77(1):71–79, mar 2001.
- [10] ELLIOTT, D. C.. **Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils**, mar 2007.
- [11] DOS SANTOS, J. C. M.. **Produção de combustíveis alternativos a partir de resíduos de biomassa verde por conversão hidrotérmica**. PhD thesis, UNIVERSIDADE DE LISBOA, 2016.

- [12] GUO, Y.; YEH, T.; SONG, W.; XU, D. ; WANG, S.. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae, jul 2015.
- [13] DEMIRBAŞ, A.. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. Energy Conversion and Management, 42(11):1357–1378, jul 2001.
- [14] ZHANG, M.; HU, Y.; WANG, H.; LI, H.; HAN, X.; ZENG, Y. ; XU, C. C.. A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects. Molecular Catalysis, 504:111438, mar 2021.
- [15] DUAN, P.; SAVAGE, P. E.. Hydrothermal liquefaction of a microalga with heterogeneous catalysts. Industrial and Engineering Chemistry Research, 50(1):52–61, 2011.
- [16] NGUYEN, S. T.; LE, T. M. ; NGUYEN, H. V.. Iron-catalyzed fast hydrothermal liquefaction of *Cladophora socialis* macroalgae into high quality fuel precursor. Bioresource Technology, 337:125445, oct 2021.
- [17] SINGH, R.; BALAGURUMURTHY, B. ; BHASKAR, T.. Hydrothermal liquefaction of macro algae: Effect of feedstock composition. Fuel, 146:69–74, apr 2015.
- [18] VO, T. K.; LEE, O. K.; LEE, E. Y.; KIM, C. H.; SEO, J. W.; KIM, J. ; KIM, S. S.. Kinetics study of the hydrothermal liquefaction of the microalga *Aurantiochytrium* sp. KRS101. Chemical Engineering Journal, 306:763–771, dec 2016.
- [19] BISWAS, B.; KUMAR, A.; FERNANDES, A. C.; SAINI, K.; NEGI, S.; MURALEEDHARAN, U. D. ; BHASKAR, T.. Solid base catalytic hydrothermal liquefaction of macroalgae: Effects of process parameter on product yield and characterization. Bioresource Technology, 307:123232, jul 2020.
- [20] RODRIGUES, M. E. A. D. S.. Estudos Técnicos sobre o Cultivo da macroalga *Kappaphycus Alvarezii* Doty Ex P.C. Silva(Rhodophyta, Gigartinales) no Estado do Rio Grande do Norte. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, jul 2023.
- [21] GUATIMOSIM, P.. Alga marinha pode ser alternativa econômica sustentável para o Rio de Janeiro, 2023.

- [22] NALLASIVAM, J.; FRANCIS PRASHANTH, P.; HARISANKAR, S.; NORI, S.; SURYANARAYAN, S.; CHAKRAVARTHY, S. ; VINU, R.. **Valorization of red macroalgae biomass via hydrothermal liquefaction using homogeneous catalysts.** *Bioresource Technology*, 346:126515, feb 2022.
- [23] CUI, Z.; GREENE, J. M.; CHENG, F.; QUINN, J. C.; JENA, U. ; BREWER, C. E.. **Co-hydrothermal liquefaction of wastewater-grown algae and crude glycerol: A novel strategy of bio-crude oil-aqueous separation and techno-economic analysis for bio-crude oil recovery and upgrading.** *Algal Research*, 51:102077, oct 2020.
- [24] HU, Y.; FENG, S.; BASSI, A. ; XU, C. C.. **Improvement in bio-crude yield and quality through co-liquefaction of algal biomass and sawdust in ethanol-water mixed solvent and recycling of the aqueous by-product as a reaction medium.** *Energy Conversion and Management*, 171:618–625, sep 2018.
- [25] YANG, Y.; FENG, C.; INAMORI, Y. ; MAEKAWA, T.. **Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae.** *Resources, Conservation and Recycling*, 43(1):21–33, dec 2004.
- [26] LU, J.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; LI, B.; LU, Q.; MA, Y.; SHEN, R. ; ZHU, Z.. **Improved production and quality of biocrude oil from low-lipid high-ash macroalgae *Enteromorpha prolifera* via addition of crude glycerol.** *Journal of Cleaner Production*, 142:749–757, jan 2017.
- [27] CHEN, Y.; WU, Y.; ZHANG, P.; HUA, D.; YANG, M.; LI, C.; CHEN, Z. ; LIU, J.. **Direct liquefaction of *Dunaliella tertiolecta* for bio-oil in sub/supercritical ethanol–water.** *Bioresource Technology*, 124:190–198, nov 2012.
- [28] HU, Y.; QI, L.; FENG, S.; BASSI, A. ; (CHARLES) XU, C.. **Comparative studies on liquefaction of low-lipid microalgae into bio-crude oil using varying reaction media.** *Fuel*, 238:240–247, feb 2019.
- [29] HUTCHINSON, G. E.. **A Treatise on Limnology.** John Wiley Sons, New York, 2 edition, 1975.
- [30] DJANDJA, O. S.; WANG, Z.; CHEN, L.; QIN, L.; WANG, F.; XU, Y. ; DUAN, P.. **Progress in hydrothermal liquefaction of algal biomass and hydrothermal upgrading of the subsequent crude bio-oil: a mini review.** *Energy & Fuels*, 34(10):11723–11751, 2020.

- [31] COUTO, E.; ASSEMAN, P. P.; ASSIS CARNEIRO, G. C. ; FERREIRA SOARES, D. C.. **The potential of algae and aquatic macrophytes in the pharmaceutical and personal care products (PPCPs) environmental removal: a review.** Chemosphere, 302:134808, sep 2022.
- [32] PLANAS, O.. **As 4 gerações diferentes de biocombustíveis,** apr 2018.
- [33] RABALAIS, N. N.; TURNER, R. E. ; WISEMAN, W. J.. **Gulf of Mexico Hypoxia, A.K.A. “The Dead Zone”.** Annual Review of Ecology and Systematics, 33(1):235–263, nov 2002.
- [34] YEH, T. M.; DICKINSON, J. G.; FRANCK, A.; LINIC, S.; THOMPSON, L. T. ; SAVAGE, P. E.. **Hydrothermal catalytic production of fuels and chemicals from aquatic biomass.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 88(1):13–24, 2013.
- [35] YANG, W.; LI, X.; LIU, S. ; FENG, L.. **Direct hydrothermal liquefaction of undried macroalgae Enteromorpha prolifera using acid catalysts.** Energy Conversion and Management, 87:938–945, 2014.
- [36] SUGANYA, T.; VARMAN, M.; MASJUKI, H. H. ; RENGANATHAN, S.. **Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 55:909–941, mar 2016.
- [37] AYUB, H. M. U.; AHMED, A.; LAM, S. S.; LEE, J.; SHOW, P. L. ; PARK, Y.-K.. **Sustainable valorization of algae biomass via thermochemical processing route: An overview.** Bioresource Technology, 344:126399, jan 2022.
- [38] EL-BELTAGI, H. S.; MOHAMED, A. A.; MOHAMED, H. I.; RAMADAN, K. M.; BARQAWI, A. A. ; MANSOUR, A. T.. **Phytochemical and Potential Properties of Seaweeds and Their Recent Applications: A Review.** Marine Drugs 2022, Vol. 20, Page 342, 20(6):342, may 2022.
- [39] GROBBELAAR, J. U.. **Algal nutrition: mineral nutrition.** In: HANDBOOK OF MICROALGAL CULTURE: BIOTECHNOLOGY AND APPLIED PHYCOLOGY, chapter 41, p. 97–1115. Wiley, Oxford, 2004.

- [40] VIEIRA, M. V.; PASTRANA, L. M. ; FUCIÑOS, P.. **Microalgae Encapsulation Systems for Food, Pharmaceutical and Cosmetics Applications**. *Marine Drugs*, 18(12), dec 2020.
- [41] BUSSA, M.; ZOLLFRANK, C. ; RÖDER, H.. **Life-cycle assessment and geospatial analysis of integrating microalgae cultivation into a regional economy**. *Journal of Cleaner Production*, 243:118630, jan 2020.
- [42] CAI, C.; YAO, B.; SHEN, W. ; HE, P.. **Determination and analysis of nutrition compositions in *Enteromorpha clathrata***. *Journal of Shanghai Ocean University*, 18:155–159, 2009.
- [43] ZHOU, D.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; FU, H. ; CHEN, J.. **Hydrothermal liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* to bio-oil**. *Energy and Fuels*, 24(7):4054–4061, 2010.
- [44] SRIRANGAN, K.; AKAWI, L.; MOO-YOUNG, M. ; CHOU, C. P.. **Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources**. *Applied Energy*, 100:172–186, dec 2012.
- [45] KAJASTE, R.. **Chemicals from biomass – managing greenhouse gas emissions in biorefinery production chains – a review**. *Journal of Cleaner Production*, 75:1–10, jul 2014.
- [46] REIS, R. P.. **Monitoramento Ambiental da Alga Exótica *Kappaphycus Alvarezii* Cultivada Comercialmente nas Baías de Sepetiba e da Ilha Grande, RJ**. Technical report, Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- [47] ABD-RAHIM, F.; WASOH, H.; ZAKARIA, M. R.; ARIFF, A.; KAPRI, R.; RAMLI, N. ; SIEW-LING, L.. **Production of high yield sugars from *Kappaphycus alvarezii* using combined methods of chemical and enzymatic hydrolysis**. *Food Hydrocolloids*, 42:309–315, dec 2014.
- [48] HANS, N.; GUPTA, S.; PATTNAIK, F.; PATEL, A. K.; NAIK, S. ; MALIK, A.. **Valorization of *Kappaphycus alvarezii* through extraction of high-value compounds employing green approaches and assessment of the therapeutic potential of κ -carrageenan**. *International Journal of Biological Macromolecules*, 250:126230, oct 2023.
- [49] LUPATINI, I. P.; LOCATELLI, L. Y.; DA SILVA, L. C.; DA COSTA, M. A.; PENSIN, C. F. ; MASSAROLO, K. C.. **Carragena da Farinha da Alga *Kappaphycus Alvarezii*: Extração e Caracterização**. *Ciências da Saúde*, 27(123), 2023.

- [50] RUDKE, A. R.; DE ANDRADE, C. J. ; FERREIRA, S. R. S.. **Kappaphycus alvarezii macroalgae: An unexplored and valuable biomass for green biorefinery conversion.** Trends in Food Science Technology, 103:214–224, sep 2020.
- [51] NASERI, A.; HOLDT, S. L. ; JACOBSEN, C.. **Biochemical and Nutritional Composition of Industrial Red Seaweed Used in Carrageenan Production.** Journal of Aquatic Food Product Technology, 28(9):967–973, oct 2019.
- [52] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil**, 2005.
- [53] QUISPE, I.; NAVIA, R. ; KAHHAT, R.. **Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review.** Waste Management, 59:200–210, jan 2017.
- [54] FOGAÇA, J. R. V.. **O que é combustão?**, 2015.
- [55] MCKENDRY, P.. **Energy production from biomass (part 2): conversion technologies.** Bioresource Technology, 83(1):47–54, may 2002.
- [56] AZIZI, K.; KESHAVARZ MORAVEJI, M. ; ABEDINI NAJAFABADI, H.. **A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method**, feb 2018.
- [57] MATHIMANI, T.; BALDINELLI, A.; RAJENDRAN, K.; PRABAKAR, D.; MATHESWARAN, M.; PIETER VAN LEEUWEN, R. ; PUGAZHENDHI, A.. **Review on cultivation and thermochemical conversion of microalgae to fuels and chemicals: Process evaluation and knowledge gaps.** Journal of Cleaner Production, 208:1053–1064, jan 2019.
- [58] BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E. ; BALAT, H.. **Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems.** Energy Conversion and Management, 50(12):3158–3168, dec 2009.
- [59] CALÌ, G.; DEIANA, P.; BASSANO, C.; MELONI, S.; MAGGIO, E.; MASCIA, M. ; PETTINAU, A.. **Syngas production, clean-up and wastewater management in a demo-scale fixed-bed updraft biomass gasification unit.** Energies, 13(10):2594, may 2020.

- [60] SINGH SIWAL, S.; ZHANG, Q.; SUN, C.; THAKUR, S.; KUMAR GUPTA, V. ; KUMAR THAKUR, V.. **Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier – A review.** *Bioresource Technology*, 297:122481, feb 2020.
- [61] TEZER, Ö.; KARABAĞ, N.; ÖNGEN, A.; ÇOLPAN, C. Ö. ; AYOL, A.. **Biomass gasification for sustainable energy production: A review.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(34):15419–15433, apr 2022.
- [62] RAMOS, A.; MONTEIRO, E. ; ROUBOA, A.. **Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110:188–206, aug 2019.
- [63] WEI, J.; WANG, M.; WANG, F.; SONG, X.; YU, G.; LIU, Y.; VUTHALURU, H.; XU, J.; XU, Y.; ZHANG, H. ; ZHANG, S.. **A review on reactivity characteristics and synergy behavior of biomass and coal Co-gasification.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(33):17116–17132, may 2021.
- [64] PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C. ; CORONAS, A.. **Review and analysis of biomass gasification models.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9):2841–2851, dec 2010.
- [65] SITUMORANG, Y. A.; ZHAO, Z.; YOSHIDA, A.; KASAI, Y.; ABUDULA, A. ; GUAN, G.. **Potential power generation on a small-scale separated-type biomass gasification system.** *Energy*, 179:19–29, jul 2019.
- [66] DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A.. **Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design-A review,** jan 2011.
- [67] KIRUBAKARAN, V.; SIVARAMAKRISHNAN, V.; NALINI, R.; SEKAR, T.; PREMALATHA, M. ; SUBRAMANIAN, P.. **A review on gasification of biomass,** jan 2009.
- [68] KUMAR, R.; STREZOV, V.. **Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products,** jan 2021.
- [69] CAO, Y.; WANG, Y.; RILEY, J. T. ; PAN, W. P.. **A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas.** *Fuel Processing Technology*, 87(4):343–353, apr 2006.

- [70] ALVAREZ-CHAVEZ, B. J.; GODBOUT, S.; PALACIOS-RIOS, J. H.; LE ROUX, É. ; RAGHAVAN, V.. **Physical, chemical, thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality: A critical review**, sep 2019.
- [71] TAN, H.; LEE, C. T.; ONG, P. Y.; WONG, K. Y.; BONG, C. P. C.; LI, C. ; GAO, Y.. **A Review On The Comparison Between Slow Pyrolysis And Fast Pyrolysis On The Quality Of Lignocellulosic And Lignin-Based Biochar**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1051(1):012075, feb 2021.
- [72] JUNG, J. M.; OH, J. I.; BAEK, K.; LEE, J. ; KWON, E. E.. **Biodiesel production from waste cooking oil using biochar derived from chicken manure as a porous media and catalyst**. Energy Conversion and Management, 165:628–633, jun 2018.
- [73] LY, H. V.; KIM, S.-S.; CHOI, J. H.; WOO, H. C. ; KIM, J.. **Fast pyrolysis of Saccharina japonica alga in a fixed-bed reactor for bio-oil production**. Energy Conversion and Management, 122:526–534, aug 2016.
- [74] WEILER, J.. **Benefícios ambientais da recuperação da pirita na mineração de carvão em SC**. PhD thesis, UFRS, 2016.
- [75] SU, G.; ONG, H. C.; IBRAHIM, S.; FATTAH, I. M.; MOFIJUR, M. ; CHONG, C. T.. **Valorisation of medical waste through pyrolysis for a cleaner environment: Progress and challenges**. Environmental Pollution, 279, 2021.
- [76] SU, G.; ONG, H. C.; GAN, Y. Y.; CHEN, W.-H.; CHONG, C. T. ; OK, Y. S.. **Co-pyrolysis of microalgae and other biomass wastes for the production of high-quality bio-oil: Progress and prospective**. Bioresource Technology, 344:126096, jan 2022.
- [77] ALMEIDA, D.; MARQUES, M. D. F.. **Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste**. Polímeros, 26(1):44–51, mar 2016.
- [78] WANG, Y.; AKBARZADEH, A.; CHONG, L.; DU, J.; TAHIR, N. ; AWASTHI, M. K.. **Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review**. Chemosphere, 297:134181, jun 2022.
- [79] LIU, R.; SARKER, M.; RAHMAN, M. M.; LI, C.; CHAI, M.; NISHU; COTILLON, R. ; SCOTT, N. R.. **Multi-scale complexities of solid**

- acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 80:100852, sep 2020.
- [80] SANKARANARAYANAN, S.; WON, W.. Catalytic pyrolysis of biomass to produce bio-oil using layered double hydroxides (LDH)-derived materials. *GCB Bioenergy*, 16(3), mar 2024.
- [81] YUAN, H.; LI, C.; SHAN, R.; ZHANG, J.; WU, Y. ; CHEN, Y.. Recent developments on the zeolites catalyzed polyolefin plastics pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 238:107531, dec 2022.
- [82] LÓPEZ BARREIRO, D.; PRINS, W.; RONSSE, F. ; BRILMAN, W.. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, 53:113–127, jun 2013.
- [83] RAHEEM, A.; WAN AZLINA, W. A.; TAUFIQ YAP, Y. H.; DANQUAH, M. K. ; HARUN, R.. Thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49:990–999, sep 2015.
- [84] TIAN, C.; LI, B.; LIU, Z.; ZHANG, Y. ; LU, H.. Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38:933–950, oct 2014.
- [85] DEMIRBAŞ, A.. Current technologies for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. *Energy Sources*, 26(8):715–730, jul 2004.
- [86] SHARMA, N.; JAISWAL, K. K.; KUMAR, V.; VLASKIN, M. S.; NANDA, M.; RAUTELA, I.; TOMAR, M. S. ; AHMAD, W.. Effect of catalyst and temperature on the quality and productivity of HTL bio-oil from microalgae: A review. *Renewable Energy*, 174:810–822, aug 2021.
- [87] 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, 2008.
- [88] FAETH, J. L.; VALDEZ, P. J. ; SAVAGE, P. E.. Fast hydrothermal liquefaction of *nannochloropsis* sp. to produce biocrude. *Energy and Fuels*, 27(3):1391–1398, mar 2013.

- [89] CHENG, J.; HUANG, R.; YU, T.; LI, T.; ZHOU, J. ; CEN, K.. Biodiesel production from lipids in wet microalgae with microwave irradiation and bio-crude production from algal residue through hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology*, 151:415–418, jan 2014.
- [90] ZHANG, J.; QIAN, C.; YAN, K.; SONG, J. ; JIANG, B.. Hydrothermal liquefaction of *enteromorpha prolifera* for bio-crude production: An experimental study on aqueous phase recirculation. *Transactions of the ASABE*, 62(5):1113–1119, 2019.
- [91] ZHANG, L.; XU, C. C. ; CHAMPAGNE, P.. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51(5):969–982, may 2010.
- [92] MISHRA, R. K.; KUMAR, V.; KUMAR, P. ; MOHANTY, K.. Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: A review on feedstocks, chemical compositions, operating parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life cycle assessment. *Fuel*, 316:123377, may 2022.
- [93] YUAN, X.; TONG, J.; ZENG, G.; LI, H. ; XIE, W.. Comparative studies of products obtained at different temperatures during straw liquefaction by hot compressed water. *Energy & Fuels*, 23(6):3262–3267, 2009.
- [94] DE MEDEIROS, V. C. A.. Liquefação hidrotérmica da biomassa de bagaço de malte para a produção de bio-óleo e biocarvão. PhD thesis, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil, feb 2019.
- [95] GARCIA ALBA, L.; TORRI, C.; SAMORÌ, C.; VAN DER SPEK, J.; FABBRI, D.; KERSTEN, S. R. ; BRILMAN, D. W.. Hydrothermal treatment (htt) of microalgae: evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. *Energy & fuels*, 26(1):642–657, 2012.
- [96] AKIYA, N.; SAVAGE, P. E.. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical reviews*, 102(8):2725–2750, 2002.
- [97] JENA, U.; DAS, K. ; KASTNER, J.. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *spirulina platensis*. *Bioresource technology*, 102(10):6221–6229, 2011.

- [98] COUTO, E. D. A. D.. Produção de biomassa em lagoas de alta taxa com diferentes profundidades e seu aproveitamento para geração de energia via liquefação hidrotérmica. 2016.
- [99] GAI, C.; ZHANG, Y.; CHEN, W.-T.; ZHANG, P. ; DONG, Y.. An investigation of reaction pathways of hydrothermal liquefaction using *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina platensis*. *Energy Conversion and Management*, 96:330–339, may 2015.
- [100] G. YU; Y. ZHANG; L. SCHIDEMAN; T. L. FUNK ; Z. WANG. Hydrothermal Liquefaction of Low Lipid Content Microalgae into Bio-Crude Oil. *Transactions of the ASABE*, 54(1):239–246, 2011.
- [101] LÓPEZ BARREIRO, D.; BECK, M.; HORNUNG, U.; RONSSE, F.; KRUSE, A. ; PRINS, W.. Suitability of hydrothermal liquefaction as a conversion route to produce biofuels from macroalgae. *Algal Research*, 11:234–241, sep 2015.
- [102] YAN, D.; XIA, P.; SONG, X.; LIN, T. ; CAO, H.. Community structure and functional diversity of epiphytic bacteria and planktonic bacteria on submerged macrophytes in Caohai Lake, southwest of China. *Annals of Microbiology*, 69(9):933–944, 2019.
- [103] ZOU, S.; WU, Y.; YANG, M.; LI, C. ; TONG, J.. Thermochemical catalytic liquefaction of the marine microalgae *dunaliella tertiolecta* and characterization of bio-oils. *Energy and Fuels*, 23(7):3753–3758, jul 2009.
- [104] BISWAS, B.; ARUN KUMAR, A.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J. ; BHASKAR, T.. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of *Sargassum tenerrimum* algae. *Bioresource Technology*, 242:344–350, oct 2017.
- [105] XU, D.; SAVAGE, P. E.. Effect of temperature, water loading, and Ru/C catalyst on water-insoluble and water-soluble biocrude fractions from hydrothermal liquefaction of algae. *Bioresource Technology*, 239:1–6, 2017.
- [106] AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S.. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1615–1624, 2011.

- [107] GOUDRIAAN, F.; NABER, J.; VAN DE BELD, B.; BOEREFIJN, F.; VAN DER WAL, S.; BOS, G. ; ZEEVALKINK, J.. Thermal efficiency of the *htu* process for biomass liquefaction. 2000.
- [108] SANGON, S.; RATANAVARAHA, S.; NGAMPRASERTSITH, S. ; PRASAS-SARAKICH, P.. Coal liquefaction using supercritical toluene–tetralin mixture in a semi-continuous reactor. *Fuel Processing Technology*, 87(3):201–207, 2006.
- [109] DIMITRIADIS, A.; BEZERGIANNI, S.. Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68:113–125, 2017.
- [110] TIAN, C.; LIU, Z. ; ZHANG, Y.. Hydrothermal liquefaction (htl): A promising pathway for biorefinery of algae. In: *ALGAL BIOFUELS*, p. 361–391. Springer, 2017.
- [111] SHUPING, Z.; YULONG, W.; MINGDE, Y.; KALEEM, I.; CHUN, L. ; TONG, J.. Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *dunaliella tertiolecta* cake. *Energy*, 35(12):5406–5411, 2010.
- [112] JIN, B.; DUAN, P.; XU, Y.; WANG, F. ; FAN, Y.. Co-liquefaction of micro-and macroalgae in subcritical water. *Bioresource technology*, 149:103–110, 2013.
- [113] MA, C.; GENG, J.; ZHANG, D. ; NING, X.. Hydrothermal liquefaction of macroalgae: Influence of zeolites based catalyst on products. *Journal of the Energy Institute*, 93(2):581–590, apr 2020.
- [114] XU, D.; SAVAGE, P. E.. Effect of reaction time and algae loading on water-soluble and insoluble biocrude fractions from hydrothermal liquefaction of algae. *Algal Research*, 12:60–67, nov 2015.
- [115] SHAKYA, R.; WHELEN, J.; ADHIKARI, S.; MAHADEVAN, R. ; NEUPANE, S.. Effect of temperature and Na_2CO_3 catalyst on hydrothermal liquefaction of algae. *Algal Research*, 12:80–90, nov 2015.
- [116] THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J.. Principles and practice of heterogeneous catalysis. John Wiley & Sons, Weinheim, 2 edition, 2014.

- [117] ROBERGE, P. R.; ENG, P.. **Corrosion engineering**. McGraw-Hill, New York, 2008.
- [118] RICHARDSON, J. T.. **Principles of Catalyst Development**. Fundamental and Applied Catalysis. Springer US, Boston, MA, 1 edition, 1989.
- [119] LI, J.; WANG, G.; WANG, Z.; ZHANG, L.; WANG, C. ; YANG, Z.. **Conversion of enteromorpha prolifera to high-quality liquid oil via deoxy-liquefaction**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 104:494–501, 2013.
- [120] TRAN, N. H.; BARTLETT, J. R.; KANNANGARA, G.; MILEV, A. S.; VOLK, H. ; WILSON, M. A.. **Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae**. Fuel, 89(2):265–274, 2010.
- [121] DONG, J.; LU, J.; LI, G. ; SONG, L.. **Influences of a submerged macrophyte on colony formation and growth of a green alga**. Aquatic Biology, 19(3):265–274, 2013.
- [122] MCNEFF, C. V.; MCNEFF, L. C.; YAN, B.; NOWLAN, D. T.; RASMUSSEN, M.; GYBERG, A. E.; KROHN, B. J.; FEDIE, R. L. ; HOYE, T. R.. **A continuous catalytic system for biodiesel production**. Applied Catalysis A: General, 343(1-2):39–48, 2008.
- [123] SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W. ; AZIZ, A. A.. **Solid acid-catalyzed biodiesel production from microalgal oil—the dual advantage**. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(3):113–121, 2013.
- [124] SANTHOSH, V.; PERIYASAMY, S.. **Qualitative improvement of bio-oil derived from hydrothermal liquefaction of liquid fertiliser drained Kappaphycus alvarezii**. Biomass Conversion and Biorefinery, 13(16):15295–15305, nov 2023.
- [125] TRIVEDI, K.; ANAND, K. G. V.; VAGHELA, P.; CRITCHLEY, A. T.; SHUKLA, P. S. ; GHOSH, A.. **A review of the current status of Kappaphycus alvarezii-based biostimulants in sustainable agriculture**. Journal of Applied Phycology, 35(6):3087–3111, dec 2023.
- [126] ZHU, Z.; ROSENDAHL, L.; TOOR, S. S.; YU, D. ; CHEN, G.. **Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation**. Applied Energy, 137:183–192, jan 2015.

- [127] YAN, L.; WANG, Y.; LI, J.; ZHANG, Y.; MA, L.; FU, F.; CHEN, B. ; LIU, H.. **Hydrothermal liquefaction of *Ulva prolifera* macroalgae and the influence of base catalysts on products**. *Bioresource Technology*, 292:121286, nov 2019.
- [128] TIAN, W.; LIU, R.; WANG, W.; YIN, Z. ; YI, X.. **Effect of operating conditions on hydrothermal liquefaction of *Spirulina* over Ni/-TiO₂ catalyst**. *Bioresource Technology*, 263:569–575, sep 2018.
- [129] RAVICHANDRAN, S. R.; VENKATACHALAM, C. D.; SENGOTTIAN, M.; SEKAR, S.; KANDASAMY, S.; RAMASAMY SUBRAMANIAN, K. P.; PURUSHOTHAMAN, K.; LAVANYA CHANDRASEKARAN, A. ; NARAYANAN, M.. **A review on hydrothermal liquefaction of algal biomass on process parameters, purification and applications**. *Fuel*, 313:122679, apr 2022.
- [130] RATHA, S. K.; RENUKA, N.; ABUNAMA, T.; RAWAT, I. ; BUX, F.. **Hydrothermal liquefaction of algal feedstocks: The effect of biomass characteristics and extraction solvents**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 156:111973, mar 2022.
- [131] HE, Y.; LIANG, X.; JAZRAWI, C.; MONTOYA, A.; YUEN, A.; COLE, A. J.; NEVEUX, N.; PAUL, N. A.; DE NYS, R.; MASCHMEYER, T. ; HAYNES, B. S.. **Continuous hydrothermal liquefaction of macroalgae in the presence of organic co-solvents**. *Algal Research*, 17:185–195, jul 2016.
- [132] HAN, Y.; HOEKMAN, K.; JENA, U. ; DAS, P.. **Use of co-solvents in hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae**. *Energies*, 13(1):124, dec 2019.
- [133] FENG, H.; ZHANG, B.; HE, Z.; WANG, S.; SALIH, O. ; WANG, Q.. **Study on co-liquefaction of *Spirulina* and *Spartina alterniflora* in ethanol-water co-solvent for bio-oil**. *Energy*, 155:1093–1101, jul 2018.
- [134] JI, C.; HE, Z.; WANG, Q.; XU, G.; WANG, S.; XU, Z. ; JI, H.. **Effect of operating conditions on direct liquefaction of low-lipid microalgae in ethanol-water co-solvent for bio-oil production**. *Energy Conversion and Management*, 141:155–162, jun 2017.
- [135] PENG, X.; MA, X.; LIN, Y.; WANG, X.; ZHANG, X. ; YANG, C.. **Effect of process parameters on solvolysis liquefaction of *Chlorella***

- pyrenoidosa in ethanol–water system and energy evaluation. *Energy Conversion and Management*, 117:43–53, jun 2016.
- [136] WATSON, J.; LU, J.; DE SOUZA, R.; SI, B.; ZHANG, Y. ; LIU, Z.. **Effects of the extraction solvents in hydrothermal liquefaction processes: Biocrude oil quality and energy conversion efficiency.** *Energy*, 167:189–197, jan 2019.
- [137] ZHANG, L.; LU, H.; ZHANG, Y.; LI, B.; LIU, Z.; DUAN, N. ; LIU, M.. **Nutrient recovery and biomass production by cultivating *Chlorella vulgaris* 1067 from four types of post-hydrothermal liquefaction wastewater.** *Journal of Applied Phycology*, 28(2):1031–1039, apr 2016.
- [138] YANG, X.; LYU, H.; CHEN, K.; ZHU, X.; ZHANG, S. ; CHEN, J.. **Selective Extraction of Bio-oil from Hydrothermal Liquefaction of *Salix psammophila* by Organic Solvents with Different Polarities through Multistep Extraction Separation.** *BioResources*, 9(3):5219–5233, 2014.
- [139] VALDEZ, P. J.; DICKINSON, J. G. ; SAVAGE, P. E.. **Characterization of product fractions from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. and the influence of solvents.** *Energy and Fuels*, 25(7):3235–3243, jul 2011.
- [140] YANG, J.; HE, Q. S.; CORSCADDEN, K. ; NIU, H.. **The impact of downstream processing methods on the yield and physiochemical properties of hydrothermal liquefaction bio-oil.** *Fuel Processing Technology*, 178:353–361, sep 2018.
- [141] YANG, J.-H.; SHIN, H.-Y.; RYU, Y.-J. ; LEE, C.-G.. **Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris*: Effect of reaction temperature and time on energy recovery and nutrient recovery.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 68:267–273, dec 2018.
- [142] VLASKIN, M. S.; GRIGORENKO, A. V.; KOSTYUKEVICH, Y. I.; NIKOLAEV, E. N.; VLADIMIROV, G. N.; CHERNOVA, N. I.; KISELEVA, S. V.; POPEL, O. S. ; ZHUK, A. Z.. **Influence of solvent on the yield and chemical composition of liquid products of hydrothermal liquefaction of *Arthrospira platensis* as revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** *European Journal of Mass Spectrometry*, 24(5):363–374, oct 2018.

- [143] VARDON, D. R.; SHARMA, B.; SCOTT, J.; YU, G.; WANG, Z.; SCHIDEMAN, L.; ZHANG, Y. ; STRATHMANN, T. J.. **Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure, and digested anaerobic sludge.** *Bioresource Technology*, 102(17):8295–8303, sep 2011.
- [144] TORRI, C.; FABBRI, D.; GARCIA-ALBA, L. ; BRILMAN, D. W. F.. **Upgrading of oils derived from hydrothermal treatment of microalgae by catalytic cracking over H-ZSM-5: A comparative Py–GC–MS study.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101:28–34, may 2013.
- [145] PHAM, M.; SCHIDEMAN, L.; SCOTT, J.; RAJAGOPALAN, N. ; PLEWA, M. J.. **Chemical and Biological Characterization of Wastewater Generated from Hydrothermal Liquefaction of *Spirulina*.** *Environmental Science Technology*, 47(4):2131–2138, feb 2013.
- [146] NELSON, M.; ZHU, L.; THIEL, A.; WU, Y.; GUAN, M.; MINTY, J.; WANG, H. Y. ; LIN, X. N.. **Microbial utilization of aqueous co-products from hydrothermal liquefaction of microalgae *Nannochloropsis oculata*.** *Bioresource Technology*, 136:522–528, may 2013.
- [147] YU, G.; ZHANG, Y.; SCHIDEMAN, L.; FUNK, T. L. ; WANG, Z.. **Hydrothermal liquefaction of low lipid content microalgae into bio-crude oil.** *Transactions of the ASABE*, 54(1):239–246, jan 2011.
- [148] NEVEUX, N.; YUEN, A. K.; JAZRAWI, C.; MAGNUSSON, M.; HAYNES, B. S.; MASTERS, A. F.; MONTOYA, A.; PAUL, N. A.; MASCHMEYER, T. ; DE NYS, R.. **Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae.** *Bioresource Technology*, 155:334–341, mar 2014.
- [149] GAUTAM, R.; VINU, R.. **Reaction engineering and kinetics of algae conversion to biofuels and chemicals via pyrolysis and hydrothermal liquefaction.** *Reaction Chemistry Engineering*, 5(8):1320–1373, 2020.
- [150] VALDEZ, P. J.; TOCCO, V. J. ; SAVAGE, P. E.. **A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae.** *Bioresource Technology*, 163:123–127, jul 2014.

- [151] BRAND, S.; HARDI, F.; KIM, J. ; SUH, D. J.. **Effect of heating rate on biomass liquefaction: differences between subcritical water and supercritical ethanol.** *Energy*, 68:420–427, 2014.
- [152] YAN, Y.; HU, M. ; WANG, Z.. **Kinetic study on the liquefaction of cornstalk in polyhydric alcohols.** *Industrial crops and products*, 32(3):349–352, 2010.
- [153] DAS, P.; MONDAL, D. ; MAITI, S.. **Thermochemical conversion pathways of *Kappaphycus alvarezii* granules through study of kinetic models.** *Bioresource Technology*, 234:233–242, jun 2017.
- [154] GONÇALVES, F. D. M.. **Estudo Cinético das Reações de Carbonização Hidrotermal e Pirólise Lenta de Resíduos de Biomassas.** PhD thesis, PUC- Rio, Rio de Janeiro, dec 2020.
- [155] GAO, W.; CHEN, K.; XIANG, Z.; YANG, F.; ZENG, J.; LI, J.; YANG, R.; RAO, G. ; TAO, H.. **Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry.** *Industrial Crops and Products*, 44:152–157, jan 2013.
- [156] BLAINE, R. L.; KISSINGER, H. E.. **Homer Kissinger and the Kissinger equation.** *Thermochimica Acta*, 540:1–6, jul 2012.
- [157] HUANG, X.; CAO, J.-P.; ZHAO, X.-Y.; WANG, J.-X.; FAN, X.; ZHAO, Y.-P. ; WEI, X.-Y.. **Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis.** *Fuel*, 169:93–98, apr 2016.
- [158] VENKATESH, M.; RAVI, P. ; TEWARI, S. P.. **Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn–Wall–Ozawa Method.** *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(40):10162–10169, oct 2013.
- [159] PAL, A. K.; KATIYAR, V.. **Thermal degradation behaviour of nano-amphiphilic chitosan dispersed poly (lactic acid) bionanocomposite films.** *International Journal of Biological Macromolecules*, 95:1267–1279, feb 2017.
- [160] COATS, A. W.; REDFERN, J. P.. **Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data.** *Nature*, 201(4914):68–69, jan 1964.
- [161] NAQVI, S. R.; TARIQ, R.; HAMEED, Z.; ALI, I.; NAQVI, M.; CHEN, W.-H.; CEYLAN, S.; RASHID, H.; AHMAD, J.; TAQVI, S. A. ; SHAHBAZ, M..

- Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method. *Renewable Energy*, 131:854–860, feb 2019.
- [162] HU, M.; CHEN, Z.; WANG, S.; GUO, D.; MA, C.; ZHOU, Y.; CHEN, J.; LAGHARI, M.; FAZAL, S.; XIAO, B.; ZHANG, B. ; MA, S.. **Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method.** *Energy Conversion and Management*, 118:1–11, jun 2016.
- [163] RAZA, M.; ABU-JDAYIL, B.; AL-MARZOUQI, A. H. ; INAYAT, A.. **Kinetic and thermodynamic analyses of date palm surface fibers pyrolysis using Coats-Redfern method.** *Renewable Energy*, 183:67–77, jan 2022.
- [164] YE, L.; ZHANG, J.; ZHAO, J. ; TU, S.. **Liquefaction of bamboo shoot shell for the production of polyols.** *Bioresource Technology*, 153:147–153, feb 2014.
- [165] ZHANG, B.; LIN, Q.; ZHANG, Q.; WU, K.; PU, W.; YANG, M. ; WU, Y.. **Catalytic hydrothermal liquefaction of *Euglena* sp. microalgae over zeolite catalysts for the production of bio-oil.** *RSC Advances*, 7(15):8944–8951, jan 2017.
- [166] BILLER, P.; ROSS, A.. **Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content.** *Bioresource Technology*, 102(1):215–225, jan 2011.
- [167] NEOH, Y. Y.; MATANJUN, P. ; LEE, J. S.. **Comparative study of drying methods on chemical constituents of Malaysian red seaweed.** *Drying Technology*, 34(14):1745–1751, oct 2016.
- [168] AOSA. **Seed vigor testing handbook.** *Official Methods of Analysis*, 1(Volume 1):771, 1983.
- [169] ADHARINI, R. I.; SUYONO, E. A.; SUADI; JAYANTI, A. D. ; SETYAWAN, A. R.. **A comparison of nutritional values of *Kappaphycus alvarezii*, *Kappaphycus striatum*, and *Kappaphycus spinosum* from the farming sites in Gorontalo Province, Sulawesi, Indonesia.** *Journal of Applied Phycology*, 31(1):725–730, feb 2019.
- [170] BRAND, S.; SUSANTI, R. F.; KIM, S. K.; LEE, H.-S.; KIM, J. ; SANG, B.-I.. **Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic**

- biomass liquefaction: Influence of physical process parameters. *Energy*, 59:173–182, sep 2013.
- [171] ZHANG, J.; JIANG, B. ; WANG, D.. Thermogravimetric and kinetic analysis of bio-crude from hydrothermal liquefaction of *Enteromorpha prolifera*. *Algal Research*, 18:45–50, sep 2016.
- [172] DA LUZ, E. R.. Predição de propriedades de gasolinas usando espectroscopia FTIR e regressão por mínimos quadrados parciais. PhD thesis, PUC - Rio, 203.
- [173] SOUZA, R. M.. ATR: Avanço da Espectroscopia de Infravermelho na análise de Materiais Plásticos, 2009.
- [174] IOANNOU-PAPAYIANNI, E.; KOKKINOFTA, R. I. ; THEOCHARIS, C. R.. Authenticity of Cypriot Sweet Wine Commandaria Using FT-IR and Chemometrics. *Journal of Food Science*, 76(3), apr 2011.
- [175] BUREAU, S.; RUIZ, D.; REICH, M.; GOUBLE, B.; BERTRAND, D.; AUDERGON, J.-M. ; RENARD, C. M.. Application of ATR-FTIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit. *Food Chemistry*, 115(3):1133–1140, aug 2009.
- [176] MOHAMMADI, M.; KHANMOHAMMADI KHORRAMI, M.. Application of robust principal component analysis–multivariate adaptive regression splines for the determination of °API gravity in crude oil samples using ATR-FTIR spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(9):105083, sep 2023.
- [177] NAVAS, N.; ROMERO-PASTOR, J.; MANZANO, E. ; CARDELL, C.. Benefits of applying combined diffuse reflectance FTIR spectroscopy and principal component analysis for the study of blue tempera historical painting. *Analytica Chimica Acta*, 630(2):141–149, dec 2008.
- [178] CHEN, C.; LIANG, R.; XIA, S.; HOU, D.; ABDOULAYE, B.; TAO, J.; YAN, B.; CHENG, Z. ; CHEN, G.. Fast characterization of biodiesel via a combination of ATR-FTIR and machine learning models. *Fuel*, 332:126177, jan 2023.
- [179] MAIA, D. T.. Aplicação de ATR-FTIR e PCA como método Quimiométrico no estudo da estabilidade do Óleo pirolítico da torta de Mamona. PhD thesis, UFF, 2015.

- [180] DOS SANTOS, J. G. F. J.. **Monitoramento e Controle dos Tamanhos de Partículas em Polimerizações em Suspensão do MMA usando NIRS**. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, mar 2012.
- [181] PEDERSEN, T. H.; ROSENDAHL, L. A.. **Production of fuel range oxygenates by supercritical hydrothermal liquefaction of lignocellulosic model systems**. *Biomass and Bioenergy*, 83:206–215, dec 2015.
- [182] CHEN, W.-T.; QIAN, W.; ZHANG, Y.; MAZUR, Z.; KUO, C.-T.; SCHEPPE, K.; SCHIDEMAN, L. C. ; SHARMA, B. K.. **Effect of ash on hydrothermal liquefaction of high-ash content algal biomass**. *Algal Research*, 25:297–306, jul 2017.
- [183] TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L. ; RUDOLF, A.. **Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies**. *Energy*, 36(5):2328–2342, may 2011.
- [184] FAYAZ, M.; NAMITHA, K. K.; MURTHY, K. N.; SWAMY, M. M.; SARADA, R.; KHANAM, S.; SUBBARAO, P. V. ; RAVISHANKAR, G. A.. **Chemical composition, iron bioavailability, and antioxidant activity of *Kappaphycus alvarezzi* (Doty)**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(3):792–797, feb 2005.
- [185] TIWARI, M.; BABU, M. V. P. ; VINU, R.. **Hydrogen and Bio-oil Production from Diverse Biomass through Microwave-assisted Pyrolysis**. *Chemical Engineering Journal Transactions*, 109:253–258, 2024.
- [186] YONG, Y. S.; YONG, W. T. L.; NG, S. E.; ANTON, A. ; YASSIR, S.. **Chemical composition of farmed and micropropagated *Kappaphycus alvarezii* (Rhodophyta, Gigartinales), a commercially important seaweed in Malaysia**. *Journal of Applied Phycology*, 27(3):1271–1275, jun 2015.
- [187] LOFFREDO, R.; MACHADO, JOUBERT ALEXANDRO MAGALHÃES, W. L. E. ; DE LIMA, E. A.. **Rendimento e qualidade do carvão produzido pela carbonização em um novo forno metálico**, 2010.
- [188] URTADO, A.; SARTORI, W. W.; MORALES, M. M. ; TONINI, H.. **Caracterização do bio-óleo como fonte energética**. *JORNADA CIENTÍFICA DA EMBRAPA AGROSSILVIPASTORIL*, 4:147–151, 2015.

- [189] SUKARTA, I. N.; SASTRAWIDANA, I. D. K. ; BUDIARSA SUYASA, I. W.. **Proximate Analysis and Calorific Value of Fuel Briquettes from Wood and Coffee Skins Biomass as a Renewable Energy Source.** *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 24(8):293–300, nov 2023.
- [190] DA RÓZ, A. L.; RICARDO, J. F. C.; NAKASHIMA, G. T.; SANTOS, L. R. O. ; YAMAJI, F. M.. **Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19(8):810–814, aug 2015.
- [191] GOMES, L. V. G.. **Liquefação hidrotérmica de biomassa algal para obtenção de bio-óleo.** PhD thesis, Universidade Federal de Ouro Preto, 2024.
- [192] CASTRO, J. D. S.. **Biofilme de microalgas no solo : emissão de gases de efeito estufa, volatilização de amônia e crescimento de *Pennisetum glaucum*.** PhD thesis, Universidade Federal de Viçosa, 2016.
- [193] LENG, L.; ZHANG, W.; PENG, H.; LI, H.; JIANG, S. ; HUANG, H.. **Nitrogen in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review.** *Chemical Engineering Journal*, 401:126030, dec 2020.
- [194] GEA, S.; IRVAN, I.; WIJAYA, K.; NADIA, A.; PULUNGAN, A. N.; SIHOMBING, J. L. ; RAHAYU, R.. **Bio-oil hydrodeoxygenation over acid activated-zeolite with different Si/Al ratio.** *Biofuel Research Journal*, 9(2):1630–1639, jun 2022.
- [195] BETTIOL, W.; SILVA, C. A.; CERRI, C. E. P.; MARTIN-NETO, L. ; DE ANDRADE, C. A.. **Entendendo a matéria orgânica do solo em ambientes tropical e subtropical.** EMBRAPA Meio Ambiente, Brasília, 2023.
- [196] KHAN, F.; SIDDIQUE, A. B.; SHABALA, S.; ZHOU, M. ; ZHAO, C.. **Phosphorus Plays Key Roles in Regulating Plants' Physiological Responses to Abiotic Stresses.** *Plants* 2023, Vol. 12, Page 2861, 12(15):2861, aug 2023.
- [197] ZÖRB, C.; SENBAYRAM, M. ; PEITER, E.. **Potassium in agriculture – Status and perspectives.** *Journal of Plant Physiology*, 171(9):656–669, may 2014.

- [198] MAPA. Instrução normativa nº 39, de 8 de agosto de 2018. Diário Oficial da União, 2018. Acesso em: 20224-08-12.
- [199] CRUZ, J. L.; COELHO, E. F.; COELHO FILHO, M. A. ; DOS SANTOS, A. A.. Salinity reduces nutrients absorption and efficiency of their utilization in cassava plants. *Ciência Rural*, 48(11), nov 2018.
- [200] DOS SANTOS, W. M.. Potencial do Biocarvão para Remediação de Solo salino-sódico do perímetro irrigado Jacaré-curitua em Sergipe. PhD thesis, Universidade Federal de Sergipe, 2019.
- [201] GUPTA, B.; HUANG, B.. Mechanism of Salinity Tolerance in Plants: Physiological, Biochemical, and Molecular Characterization. *International Journal of Genomics*, 2014:1–18, 2014.
- [202] CONAMA. Resolução conama nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial da União, Brasília, n. 249, p. 81-84, 2009. Acesso em: 20224-08-12.
- [203] MAGALHÃES, M. O. L.. Dinâmica do bário em solos contaminados por resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo. PhD thesis, UFRRJ, 2011.
- [204] OBEID, F.; VAN, T. C.; GUO, B.; SURAWSKI, N. C.; HORNUNG, U.; BROWN, R. J.; RAMIREZ, J. A.; THOMAS-HALL, S. R.; STEPHENS, E.; HANKAMER, B. ; OTHERS. The fate of nitrogen and sulphur during co-liquefaction of algae and bagasse: Experimental and multi-criterion decision analysis. *Biomass and Bioenergy*, 151:106119, 2021.
- [205] ESCOBEDO, M. J.; CALDERÓN, A. C.. Microalgal biomass with high potential for the biofuels production, jun 2021.
- [206] ROSYIDAH, D. R. A.; ERMAVITALINI, D.; KOENTJORO, M. P.; ISDIANTONI ; PRASETYO, E. N.. Cellulase pretreatment of kappaphycus alvarezii polymer for promising medical dressing application. SURABAYA INTERNATIONAL HEALTH CONFERENCE 2019, 1(1):99–107, Jun. 2020.
- [207] KHAN, M. S.; S, R. ; S, H.. Synthesis and characterization of Kappaphycus alvarezii derived silver nanoparticles and determination of antibacterial activity. *Materials Chemistry and Physics*, 282:125985, apr 2022.

- [208] INDAHYANI, D. E.; BARID, I.; NAFISAH, N.; PRAHARANI, D.; SUMONO, A.; PROBOSARI, N. ; SULISTIYANI, S.. **Elastic Reco Elastic Recovery Properties of Alginate Impr ties of Alginate Impression Materials ession Materials Based on Red Algae Kappaphycus alvarezii.** Journal of Dentistry Indonesia, 30(3), dec 2023.
- [209] GOVINDARAJU, K.; VINU, R.; GAUTAM, R.; VASANTHARAJA, R.; NIRANJAN, M. ; SUNDAR, I.. **Microwave-assisted torrefaction of biomass Kappaphycus alvarezii–based biochar and magnetic biochar for removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solution.** Biomass Conversion and Biorefinery, 14(3):3643–3653, feb 2024.
- [210] ARZANI, L. D. P.; MUHANDRI, T. ; YULIANA, N. D.. **KARAKTERISTIK KARAGENAN SEMI-MURNI DARI RUMPUT LAUT Kappaphycus striatum DAN Kappaphycus alvarezii.** Jurnal Teknologi dan Industri Pangan, 31(2):95–102, dec 2020.
- [211] FAROBIE, O.; AMRULLAH, A.; BAYU, A.; SYAFTIKA, N.; ANIS, L. A. ; HARTULISTIYOSO, E.. **In-depth study of bio-oil and biochar production from macroalgae Sargassum sp. via slow pyrolysis.** RSC Advances, 12(16):9567–9578, 2022.
- [212] ONG, M. Y.; AZMI, N. L. ; NOMANBHAY, S.. **Optimization of bio-oil production from macroalgae, caulerpa lentillifera via hydrothermal liquefaction.** In: IOP CONFERENCE SERIES: EARTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCE, volumen 1372, p. 12035, 2024.
- [213] NÓBREGA, Í. P. C.. **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo.** PhD thesis, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.
- [214] HARISANKAR, S.; PRASHANTH, P. F.; NALLASIVAM, J. ; VINU, R.. **Optimal use of glycerol co-solvent to enhance product yield and its quality from hydrothermal liquefaction of refuse-derived fuel.** Biomass Conversion and Biorefinery, 14(4):4925–4939, feb 2024.
- [215] GAI, C.; LI, Y.; PENG, N.; FAN, A. ; LIU, Z.. **Co-liquefaction of microalgae and lignocellulosic biomass in subcritical water.** Bioresource Technology, 185:240–245, jun 2015.
- [216] FANG, J.; ZHAN, L.; OK, Y. S. ; GAO, B.. **Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbo-**

- nization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57:15–21, jan 2018.
- [217] PARSA, M.; NOURANI, M.; BAGHDADI, M.; HOSSEINZADEH, M. ; PEJMAN, M.. **Biochars derived from marine macroalgae as a mesoporous by-product of hydrothermal liquefaction process: Characterization and application in wastewater treatment.** *Journal of Water Process Engineering*, 32:100942, dec 2019.
- [218] YANG, T. S.; ALBIERO, D.; BETIN, P. S. ; FRACAROLLI, J. A.. **Avaliação do Biochar de Resíduos de Cacau para aplicação na Agricultura**, 2021.
- [219] DÍAZ-VÁZQUEZ, L. M.; ROJAS-PÉREZ, A.; FUENTES-CARABALLO, M.; ROBLES, I. V.; JENA, U. ; DAS, K. C.. **Demineralization of Sargassum spp. macroalgae biomass: Selective hydrothermal liquefaction process for bio-oil production.** *Frontiers in Energy Research*, 3(FEB), 2015.
- [220] ALAM, S. N.; SINGH, B.; GULDHE, A.; RAGHUVANSHI, S. ; SANGWAN, K. S.. **Sustainable valorization of macroalgae residual biomass, optimization of pyrolysis parameters and life cycle assessment.** *Science of The Total Environment*, 919:170797, apr 2024.
- [221] MONDAL, A. K.; HINKLEY, C.; KRISHNAN, L.; RAVI, N.; AKTER, F.; RALPH, P. ; KUZHIUMPARAMBIL, U.. **Macroalgae-based biochar: preparation and characterization of physicochemical properties for potential applications.** *RSC Sustainability*, 2(6):1828–1836, 2024.
- [222] PEDERSEN, T.; GRIGORAS, I.; HOFFMANN, J.; TOOR, S.; DARABAN, I.; JENSEN, C.; IVERSEN, S.; MADSEN, R.; GLASIUS, M.; ARTURI, K.; NIELSEN, R.; SØGAARD, E. ; ROSENDAHL, L.. **Continuous hydrothermal co-liquefaction of aspen wood and glycerol with water phase recirculation.** *Applied Energy*, 162:1034–1041, jan 2016.
- [223] SHARMA, A. K.; GHODKE, P.; SHARMA, P. K.; MANNA, S.; PUGAZHENDHI, A.; MATSAKAS, L. ; PATEL, A.. **Holistic utilization of Chlorella pyrenoidosa microalgae for extraction of renewable fuels and value-added biochar through in situ transesterification and pyrolysis reaction process.** *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(4):5261–5274, feb 2024.

- [224] WU, K.; LIU, J.; WU, Y.; CHEN, Y.; LI, Q.; XIAO, X. ; YANG, M.. **Pyrolysis characteristics and kinetics of aquatic biomass using thermogravimetric analyzer.** Bioresource Technology, 163:18–25, jul 2014.
- [225] THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; CHATTANATHAN, S. A. ; GUPTA, R. B.. **Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H⁺ZSM-5 catalyst.** Bioresource Technology, 118:150–157, aug 2012.
- [226] SHUPING, Z.; YULONG, W.; MINGDE, Y.; CHUN, L. ; JUNMAO, T.. **Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer.** Bioresource Technology, 101(1):359–365, jan 2010.
- [227] MAURYA, R.; GHOSH, T.; SARAVAIA, H.; PALIWAL, C.; GHOSH, A. ; MISHRA, S.. **Non-isothermal pyrolysis of de-oiled microalgal biomass: Kinetics and evolved gas analysis.** Bioresource Technology, 221:251–261, dec 2016.
- [228] AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; AL AYED, O. S.; YE, G.; LUO, H.; IBRAHIM, M.; RASHID, U.; ARBI NEHDI, I. ; QADIR, G.. **Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential.** Bioresource Technology, 224:708–713, jan 2017.
- [229] BUI, M.; KAN; KELVIN, C. F.; LE, S. ; TAN, E.. **The Arrhenius Law - Activation Energies** , feb 2013.
- [230] ISLAM, M. A.; AUTA, M.; KABIR, G. ; HAMEED, B.. **A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of karanja (*Pongamia pinnata*) fruit hulls char.** Bioresource Technology, 200:335–341, jan 2016.
- [231] MIAN, I.; LI, X.; JIAN, Y.; DACRES, O. D.; ZHONG, M.; LIU, J.; MA, F. ; RAHMAN, N.. **Kinetic study of biomass pellet pyrolysis by using distributed activation energy model and Coats Redfern methods and their comparison.** Bioresource Technology, 294:122099, dec 2019.