



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Experimental de Rosana

RUAN VITOR CORTELESSI DA CRUZ

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE PLANTAS AQUÁTICAS PARA A
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Rosana - SP
2022

Ruan Vitor Cortelassi da Cruz

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE PLANTAS AQUÁTICAS PARA A
PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenadoria de Curso de Engenharia de
Energia do Campus Experimental de Rosana,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof^a. Dra. Cláudia Gonçalves de
Azevedo

Rosana - SP
2022

C957e

Cruz, Ruan Vitor Cortelassi da

Estudo da Viabilidade da Utilização de Plantas Aquáticas para a
Produção de Bio-óleo / Ruan Vitor Cortelassi da Cruz. -- Rosana,
2022

63 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de
Energia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de
Engenharia e Ciências, Rosana

Orientadora: Claudia Gonçalves de Azevedo

1. Algas. 2. Solventes. 3. Combustíveis Líquidos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de
Engenharia e Ciências, Rosana. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Experimental de Rosana

RUAN VITOR CORTELASSI DA CRUZ

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“**GRADUADO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Prof. Dr. José Francisco Resende da Silva
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dra. Claudia Gonçalves de Azevedo
Orientador/UNESP-Rosana

Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto
UNESP-Rosana

Prof^a. Dra. Andréia Fátima Zanette
UNESP - Rosana

Janeiro 2022

dedico este trabalho
de modo especial, à minha mãe

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Roseli Cortelassi da Cruz e em memória, meu pai Valdecir Alves da Cruz, que sempre me conduziram com as devidas lições de amor, fraternidade e compaixão hoje e sempre.

A minha namorada Sabrina Emília de Almeida Pavez, pelo apoio, motivação, ensinamentos e compreensão durante todo meu processo de formação e de amadurecimento.

Aos meus amigos Rafael Donda, Daniel, Augusto, Rafael Gouveia, Vinicius, Luís e Marcos.

Aos professores, em especial à minha orientadora Claudia Gonçalves de Azevedo, pelas correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional ao longo do curso.

Às pessoas com quem convivi ao longo desses anos de curso, que me incentivaram e que certamente tiveram impacto na minha formação acadêmica.

Aos meus colegas de curso, com quem convivi durante os últimos anos e por compartilharem comigo momentos de aprendizado e por todo companheirismo ao longo deste percurso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão de bolsa e financiamento do projeto.

“Um passo à frente e você não está mais no mesmo lugar.”
Chico Science

RESUMO

O aumento contínuo da demanda por energia e a falta de oferta para suprir as necessidades atuais despertam o interesse na busca de novas fontes de energia, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias para geração de combustíveis alternativos que possam atender às demandas atuais da sociedade. Nesse contexto, a biomassa desempenha um papel importante no desenvolvimento de energia sustentável devido à sua disponibilidade abundante, bem como ser completamente renovável e possuir baixo custo. O processo de liquefação de biomassa tem se mostrado um método bastante promissor em termos de sustentabilidade. O método consiste em transformar a biomassa na forma de grandes e pequenos sólidos em bio-óleo que pode ser utilizado como biocombustível líquido. As plantas aquáticas têm papel importante em sistemas hídricos, entretanto, o aumento excessivo dessas plantas prejudica a geração de energia em usinas hidrelétricas, uma vez que o acúmulo das plantas nas grades conduz a uma diminuição da captação de água através da turbina bem como a uma maior pressão sobre as grades, podendo deformá-las ou até mesmo rompê-las, tornando inevitável a interrupção do funcionamento da unidade geradora. O reservatório da Usina Hidrelétrica Engenheiro Sérgio Motta (Porto Primavera), apresenta grandes problemas no que diz respeito à infestação de plantas aquáticas submersas, que compromete cada vez mais a eficiência do processo de geração de energia. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo preliminar sobre o processo de liquefação via solvólise para a utilização de plantas aquáticas submersas para a produção de biocombustíveis líquidos de modo a propor a utilização de uma nova fonte de energia, bem como solucionar o problema referente à grande quantidade de plantas aquáticas submersas que comprometem a geração de energia elétrica. Com a caracterização da biomassa em questão foi constatado seu alto teor de umidade, o que faz o processo de solvólise ser viável. Com a realização dos testes foi alcançado um rendimento de 51% no processo de solvólise da E. Densa.

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa, liquefação, plantas aquáticas, energia renovável

ABSTRACT

The continuous increase in energy demand and the lack of supply to supply current needs raise interest in the search for new sources of energy, as well as the development of new technologies to generate alternative fuels that can attend the current society demands. In this context, biomass plays an important role in the development of sustainable energy because of its abundant availability, as well as being completely renewable and inexpensive. The biomass liquefaction process has proven to be a very promising method in terms of sustainability. The method consists to transform the biomass in the form of large and small solids into bio-oil which can be used as liquid biofuel. The aquatic plants play an important role in water systems, however, the excessive increase of these plants impairs the generation of energy in Hydroelectric power stations, since the accumulation of plants in the grids leads to a decrease in water captation through the turbine as well as to a greater pressure on the grids, which may deform or even break them, making interruption of the operation of the generating unit inevitable. The Reservoir of the Hydroelectric Power Plant Sérgio Motta Hydroelectric Power Plant (Porto Primavera) has major problems regarding to the infestation of submerged aquatic plants which affects the efficiency of power generation. Therefore, the present work aims to conduct a preliminary study on the solvolysis liquefaction process for the use of submerged aquatic plants for the production of liquid biofuels in order to propose the use of a new energy source, as well as to solve the a problem related to the large number of submerged aquatic plants that compromise the generation of electric energy. With the characterization of the biomass in question, its high moisture content was found, which makes the solvolysis process viable. By carrying out the tests, a yield of 51% was obtained in the E. Densa solvolysis process.

KEYWORDS: Biomass, liquefaction, aquatic plants, renewable energy

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Etapas realizadas.....	28
Figura 2 - Bancada experimental.....	30
Figura 3 - Picnômetro de 50ml usado para medidas de densidade.....	34
Figura 4 - Determinação da densidade do bio-óleo.....	35
Figura 5 - Medição da tensão superficial através do método do anel.	39
Figura 6 - Fluxograma dos resultados obtidos	40
Figura 7- Local de coleta das algas.	40
Figura 8 - Algas após separação e lavagem.....	42
Figura 9- Liquefeito após tempo de reação.	45
Figura 10 - Processo de filtragem.....	45
Figura 11 - Kitassato com liquefeito.	45
Figura 12 - Liquefeito.....	46
Figura 13 - Resíduos.....	46
Figura 14 - Rendimento obtido em função da temperatura e tempo para os pré-ensaios.....	47
Figura 15 - Biomassa antes da secagem.	48
Figura 16 - Biomassa seca após 24h na estufa.	49
Figura 17 - Granulometria obtida com a trituração.	49
Figura 18 - Filtragem do liquefeito e liquefeito obtido.	50
Figura 19 - Liquefeitos obtidos nos testes.	50
Figura 20 - Resíduo obtido no processo de liquefação.....	51
Figura 21 - Resíduo seco	51
Figura 22 - Rendimentos obtidos na liquefação para cada condição de teste.	52
Figura 23 - Análise estatística do modelo.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições experimentais	31
Tabela 2 - Densidade da água a diferentes temperaturas	36
Tabela 3 - Viscosidade dinâmica da água a diferentes temperaturas	37
Tabela 4 – Teste de umidade com a alga <i>in natura</i>	41
Tabela 5 – Teste de umidade com a alga considerando o período de armazenamento de 24h.	42
Tabela 6 – Teor de voláteis, cinzas e carbono fixo.	42
Tabela 7 – Condições experimentais de pré- ensaio.....	43
Tabela 8 – Massas de biomassa e reagentes.	44
Tabela 9 - Rendimento para os pré-ensaio.	48
Tabela 10 - Rendimentos obtidos na liquefação para cada condição de teste.	53
Tabela 11 –Densidade dos liquefeitos	54
Tabela 12 - Rendimento para diferentes concentrações de catalisador.	55
Tabela 13 – Densidade para diferentes concentrações de catalisador.....	56
Tabela 14 - Rendimento para diferentes razões mássicas dos solventes.	56
Tabela 15 - Densidade viscosidade e tensão superficial.....	57
Tabela 16 – Validação do modelo	59

Sumário

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVO GERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO	21
2.2 ESTUDOS ANTECEDENTES	23
3. MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1 ANÁLISE IMEDIATA.....	28
3.1.1 Determinação da umidade da biomassa	28
3.1.2 Determinação do teor de voláteis e cinzas.....	29
3.2 TESTE DE LIQUEFAÇÃO	30
3.2.1 Bancada experimental.....	30
3.2.2 Condições experimentais	31
3.2.3 Pesagem dos reagentes	32
3.2.4 Processo de separação	32
3.3 CARACTERIZAÇÃO BIO-ÓLEO.....	34
3.3.1 Medição da densidade.....	34
3.3.2 Medição da viscosidade.....	35
3.3.3 Medição da tensão superficial	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA A ANÁLISE IMEDIATA	40
4.2 RESULTADOS OBTIDOS NOS PRÉ-ENSAIOS DO PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO	43
4.2.1 Condições experimentais para os pré-ensaios.....	43
4.3 RESULTADOS OBTIDOS APÓS OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS	47
4.3.1 Pré-tratamento da biomassa	47
4.3.2 Processo reacional	49
4.3.3 Rendimentos obtidos para as diferentes condições experimentais	51
4.3.4 Caracterização dos liquefeitos.....	54
4.3.5 Ensaios com otimização das condições operatórias.....	55
5. CONCLUSÃO	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas tem se observado um aumento da utilização de energias renováveis seja por fatores ambientais, tais como redução das emissões de poluentes, por questões econômicas e demográficas relacionadas ao aumento do preço do petróleo, bem como o crescimento populacional que implica em um aumento na procura de energia e de bens de consumo (Goldemberg, 2006).

Dentre os principais tipos de energia renovável, a energia de biomassa se apresenta como um substituto promissor das matérias-primas fósseis para produção sustentável de combustíveis e de produtos químicos, apresentando como vantagem seu baixo custo, bem como ser considerada um recurso natural renovável, contribuindo assim para diminuição de impacto ambiental. A utilização da biomassa na produção de biocombustíveis tem potencial de fornecimento de 30 % da demanda global por esses materiais (Goldemberg, 2006).

Para que a biomassa possa ser utilizada como fonte para geração de eletricidade, fornecimento de calor e combustível para automóveis, a mesma deve ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. Ao longo das últimas décadas diversas técnicas de conversão estão sendo desenvolvidas para fornecer produtos líquidos a partir de diferentes tipos de biomassa para uso como combustíveis e produtos químicos (Bridgwater, 2006).

Dentre as diversas técnicas, a liquefação direta é uma das rotas mais promissoras para a produção de combustíveis líquidos utilizando biomassas que apresentem altos conteúdos de umidade, uma vez que nesta técnica a água serve tanto como meio reacional como reagente. As plantas aquáticas têm papel extremamente relevantes em sistemas hídricos, uma vez que estão diretamente relacionadas ao estoque de energia e carbono nas bases das pirâmides alimentares, promovendo deste modo habitats adequados para diversos organismos (Neves, 2002). Entretanto, o aumento excessivo dessas plantas aquáticas prejudica a utilização de corpos hídricos, tanto do ponto de vista ambiental quanto para o uso humano, ocasionando ainda problemas referentes à navegação bem como à geração de energia em usinas hidrelétricas, à captação de água para irrigação e consumo (Pitelli, 1998).

Em virtude do grande número de usinas hidrelétricas em todo o território nacional, o problema aqui exposto diz respeito aos prejuízos na geração de energia elétrica, em virtude, principalmente, da grande concentração de plantas aquáticas nos reservatórios das usinas hidrelétrica e pequenas centrais hidrelétricas.

Nos períodos mais chuvosos do ano, sabe-se que ocorre um aumento da vazão de água da usina. Este aumento na vazão e água conduz a um processo de fragmentação e deslocamento

de plantas aquáticas submersas, as quais podem acumular-se nas grades de proteção da turbina das unidades geradoras e causar seu entupimento (Tanaka, 1998). O acúmulo das plantas nas grades conduz a uma diminuição da captação de água através da turbina, causando oscilações de potência e conduzindo a uma maior pressão sobre as grades, podendo causar uma deformação ou rompimento, tornando inevitável a interrupção do funcionamento da unidade geradora.

O reservatório da Hidrelétrica Engenheiro Sérgio Motta (Porto Primavera), apresenta grandes problemas devido à presença de uma elevada concentração de plantas aquáticas submersas na água de seu reservatório, bem como em áreas de lazer do município de Rosana. Em virtude da grande quantidade de material disponível, sugere-se que a biomassa de plantas aquáticas possa ser estudada para sua utilização como uma fonte potencial inexplorada de bioenergia que, apesar de ainda ter grandes desafios e limitações, é intrigante no sentido de que irá proporcionar um conjunto de benefícios socioambientais a partir de utilização.

Sendo assim, levando em consideração a necessidade da utilização de novas fontes de energias renováveis, bem como solucionar o problema referente à grande quantidade de plantas aquáticas submersas que comprometem a geração de energia elétrica, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo preliminar sobre o processo de liquefação via solvólise para a utilização de plantas aquáticas submersas para a produção de biocombustíveis líquidos, de modo que a aplicabilidade deste projeto é imediata em todos os reservatórios de UHE's que apresentam grandes concentrações de tais plantas.

1.1 OBJETIVO GERAL.

Uma vez que não há na literatura trabalhos referentes à utilização de plantas macrófitas para o processo de liquefação via solvólise, o presente trabalho tem como objetivo realizar um pré-estudo exploratório das condições a serem adotadas para que se possa realizar o processo de liquefação da macrófita *Egeria densa*. No estudo foram adotados diferentes tempos de reação, diferentes massas de biomassa e diferentes massas de catalisadores a fim de determinar as possíveis condições para se explorar o processo de liquefação das plantas aquáticas submersas para a produção de biocombustíveis líquidos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar a caracterização da biomassa *E. Densa* a partir da determinação da umidade, determinação do teor de voláteis, determinação do teor de carbono fixo, determinação do teor

de cinzas. Realização de testes de liquefação com diferentes tempos e temperaturas afim de alcançar o melhor rendimento. Caracterização do bio-óleo obtido a partir da determinação de sua densidade, viscosidade e tensão superficial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO

Para que a biomassa possa ser utilizada como fonte para geração de eletricidade, fornecimento de calor ou para mover automóveis a mesma deve ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. Nos últimos anos, várias tecnologias de conversão foram desenvolvidas para obter produtos líquidos utilizando diferentes tipos de biomassa para uso como combustíveis e produtos químicos. As tecnologias de conversão de biomassa são classificadas em duas categorias: conversão bioquímica e termoquímica (Goldemberg, 2016)

Os processos bioquímicos envolvem a utilização de enzimas, bactérias e outros microrganismos para degradar a biomassa. Como exemplos tem-se a fermentação utilizada para converter açúcares em etanol e a digestão anaeróbia utilizada para a produção de biogás (Bridgwater, 2006).

Os processos termoquímicos utilizam calor para converter a biomassa em produtos que podem ser combustíveis ou químicos de valor acrescentado. Comparados aos processos biológicos, os processos termoquímicos ocorrem a temperaturas mais elevadas e são processos muito rápidos. Desse modo, possuem eficiências maiores em virtude de apresentarem menores tempos de reação e serem capazes de degradar um maior número de compostos orgânicos, sendo, portanto, os métodos mais utilizados nas indústrias. A combustão, gaseificação, pirólise e liquefação são considerados os principais processos termoquímicos (Bridgwater, 2006; Zhang e Champagne, 2010).

Em comparação com tecnologias bioquímicas, os processos termoquímicos, tipicamente incluindo pirólise (Sharma e Rao, 1999) e liquefação direta (Kurimoto et al., 1999; Yamada e Ono, 1999) foram considerados métodos mais promissores, obtendo produtos líquidos de baixo peso molecular com alto rendimento.

No processo de liquefação, as moléculas mais complexas presentes na composição da biomassa são decompostas em fragmentos menores através da despolimerização na presença de um catalisador. No processo de pirólise não se utiliza nenhum catalisador de modo que a biomassa decomposta em bio-óleo através de reações homogêneas que ocorrem na fase gasosa e no resfriamento brusco da mesma (Hu e Li, 2014; Mateus *et al.*, 2015).

Quando a biomassa possui elevado conteúdo de umidade, os processos de gasificação e pirólise não são interessantes do ponto de vista econômico, haja vista que haverá um elevado consumo de energia no processo de secagem, aproximadamente 75% da energia total empre-

gada. Sendo a liquefação direta uma das rotas mais promissoras para a produção de combustíveis líquidos utilizando biomassas com altos conteúdos de umidade, haja vista que nesta técnica a água serve tanto como meio reacional como reagente (Chen *et al.*, 2015; Jazrawi *et al.*, 2013; Jena *et al.*, 2011; Tian *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2011a).

No processo de liquefação, inicialmente as macromoléculas contidas na biomassa (lipídios, proteínas e carboidratos) são despolimerizadas em moléculas mais simples na presença de um catalisador adequado e em seguida, as frações instáveis dos compostos são repolimerizadas para a formação do bio-óleo com uma ampla faixa de distribuição molecular. As mudanças durante o processo envolvem vários tipos de reações tais como solvólise, despolimerização, descarboxilação, hidrogenólise, hidrogenação entre outras (Demirbas, 2000).

De acordo com a literatura, existem dois principais tipos de liquefação: a liquefação indireta onde a biomassa é gaseificada, obtendo-se um gás de síntese que posteriormente é convertido em combustíveis líquidos através do processo de Fischer- Tropsch com consequente refino (Chornet, 1985; Behrendt *et al.*, 2008) e a liquefação direta onde ocorre a conversão completa da biomassa em combustíveis líquidos sem a existência do processo de gaseificação.

Dependendo das condições de operação, existem duas técnicas principais para o processo de liquefação direta. A primeira delas é a liquefação hidrotérmica (LHT) onde se utiliza água ou solvente em estado aquoso a temperaturas entre 180 e 370°C e pressões elevadas variando entre 40 e 250 bar (Strezov, 2015). Uma das tecnologias mais conhecidas deste processo é o método Hydrothermal Upgrading (HTU), que utiliza pressões elevadas (120 a 180 bar), temperaturas entre 300 e 350°C e tempos de residência entre 5 e 20 min (Huber, *et al.*, 2006). A técnica da solvólise consiste em dissolver a biomassa em solventes orgânicos reativos tais como fenol, álcoois polihídricos, carbonato de etileno, entre outros. Nesta técnica são utilizadas temperaturas moderadas (100 a 250°C), podendo ser utilizado ou não catalisador. No processo de solvólise, a biomassa é despolimerizada na presença de reagentes orgânicos para formar biocombustíveis líquidos e produtos químicos úteis (Lin *et al.*, 2004). Tal técnica tem se mostrado bastante atrativa haja vista que não são necessárias pressões elevadas nem processos de secagem, sendo realizado a temperaturas moderadas.

Uma vez que a biomassa é composta por diferentes componentes, no processo de liquefação direta são gerados inúmeros tipos de espécies químicas. Apesar desta variedade, as etapas reacionais podem ser descritas brevemente como um mecanismo composto por três fases: despolimerização da biomassa originando monômeros (glucose, entre outros), decomposição dos monômeros da biomassa produzindo fragmentos instáveis e por último rearranjo dos fragmentos reativos.

Segundo Kinetics (2019), o resultado da matéria volátil indica que a pirólise das macrófitas aquáticas liberam uma grande quantidade de gases condensáveis (Bio-óleo) e gases não condensáveis, sendo uma característica atrativa para a produção de bio-leo e bio-syngas.

Para o processo de solvólise, a conversão da biomassa em produto líquido ocorre através de uma complexa sequência de passos envolvendo alterações na estrutura física e nas ligações químicas (Barbary, 2007). O mecanismo deste tipo de reação envolve inicialmente a criação de uma estrutura celular via solvólise, com consequente despolimerização das moléculas solubilizadas. Em seguida, ocorre a decomposição térmica onde serão originados novos rearranjos moleculares através desidratação, descarboxilação, quebras nas ligações C-O e C-C (Hu e Li, 2014). Os compostos formados são então rearranjados através de reações de condensação, ciclização e polimerização, originando novos compostos (Barbary, 2007). Do mesmo modo que a liquefação direta de carvão, ocorre a remoção do oxigênio na forma de água e o aumentada razão H/C da biomassa para o combustível líquido.

Entre os métodos de conversão por liquefação térmica, a solvólise é o método mais amplamente utilizado devido à temperatura do processo ser relativamente mais baixa quando comparada à temperatura do processo de pirólise. Isto pode prevenir a formação de compostos de alcatrão devido à ligação cruzada entre hidrocarbonetos e compostos aromáticos (Liu e Zhang, 2008).

Os tipos de solventes têm uma influência notável no processo de solvólise da biomassa. Através da liquefação em diferentes tipos de solventes, os componentes lignocelulósicos são decompostos em compostos de baixo peso molecular com alta reatividade que podem ser usados como matéria prima combustível e química. A liquefação de lignoceluloses em solventes de alta polaridade terá maior eficiência.

2.2 ESTUDOS ANTERIORES

Diversos estudos foram realizados para analisar o processo de solvólise da biomassa utilizando diferentes solventes. Yan *et al.*, 1999 investigaram os efeitos da temperatura, tempo de reação, pressão de hidrogênio e tipo de solvente na liquefação de serragem e puderam verificar que o solvente promoveu a destruição da estrutura molecular da serragem. Yip *et al.*, 2009 realizaram a liquefação do bambu usando diversos solventes, ou seja, fenol, etilenoglicol e etileno carbonato. Liu e Zhang (2008) realizaram a liquefação de madeira de pinho na presença de vários solventes (água, acetona e etanol) conduzida na faixa de temperatura de 250-450°C.

Kunaver *et al* (2010) investigaram a liquefação de diferentes tipos de madeiras nobres do

sul da Europa e madeiras moles utilizando como solventes o glicerol e dietilenoglicol. Yamada e Ono (2001) estudaram a liquefação da celulose utilizando como solvente o etilenoglicol na presença de ácido clorídrico sendo que os obtidos poderiam ser utilizados como matéria-prima de alguns polímeros funcionais e produtos químicos.

Fan *et al.*, 2011 estudaram o processo de solvólise de fibras de óleo de palma com diferentes solventes (acetona, etilenoglicol, etanol, água e tolueno) utilizando uma autoclave à 275 °C durante 60 min. Os resultados obtidos mostraram que as propriedades químicas do produto oleoso obtido foram significativamente afetadas pelo tipo de solvente usado para o processo de solvólise.

Embora os biocombustíveis, como o etanol, e outras formas de energia com base na biomassa (bioenergia) sejam considerados os caminhos mais promissores de energia renovável (Goldemberg, 2006; Demirbas, 2008), existe uma preocupação significativa de que as mudanças no uso da terra para a produção de bioenergia em grande escala poderiam representar riscos substanciais tanto para o ambiente natural (Donner e Kucharik, 2008; Fargione *et al.*, 2008; Evans e Cohen, 2009) quanto para o bem-estar humano (Boddiger, 2008). Desse modo, tem-se a necessidade de identificar e desenvolver matérias-primas de bioenergia que possam ser aproveitadas de maneiras que não exijam grande intensificação do uso da terra ou uso de culturas alimentares.

Dentre as inúmeras fontes de energia renovável, a biomassa aquática permanece praticamente inexplorada, incluindo as plantas macrófitas. As plantas aquáticas podem ser convertidas em várias fontes de energia através de diferentes processos.

O revestimento ceroso na superfície das plantas aquáticas é constituído pela deposição de ácidos graxos modificados e aumenta o rendimento de biocombustíveis. Celulose, lignina e hemicelulose são os componentes das plantas aquáticas que podem ser convertidos em energia. Após um processo de pré-tratamento, a hidrólise da celulose é usada para decompor a biomassa em lignina e açúcares C5/C6. A lignina pode passar por processos termoquímicos para a produção de óleo pirolenhoso, *syngas* e calor e os açúcares podem passar pelo processo de fermentação microbiana para a produção de Bioetanol (Bhattacharya *et al.*, 2010).

Deste modo, existem ainda diversas linhas de pesquisas a serem exploradas para o aproveitamento de plantas aquáticas utilizando diferentes técnicas de conversão. Apesar da grande quantidade biomassa disponível, são encontrados na literatura poucos trabalhos referentes à utilização de plantas aquáticas como fonte para geração de biocombustíveis.

Mishima *et al.*, 2007 investigaram a utilização de plantas aquáticas flutuantes (*Eichhor-*

nia crassipes e *Pistia stratiotes* L.) para a produção de etanol utilizando dois modos de fermentação: sacarificação e fermentação separadas (SFS) e sacarificação e fermentação simultâneas (FSS). A partir dos resultados obtidos os autores verificaram que as plantas aquáticas são uma fonte de biomassa promissora para a produção de etanol quando o processo de fermentação é totalmente otimizado.

De acordo com Aizawa *et al.*, 2007 o balanço energético da fermentação e destilação de etanol de algas marinhas deve ser semelhante ao das culturas terrestres, com os insumos energéticos sendo aproximadamente 70% do poder calorífico do etanol produzido.

Anastasakis e Ross (2011) estudaram o processo de conversão da macroalga marrom *laminaria saccharina* em bio-óleo a partir do processo de liquefação hidrotérmica em um reator descontínuo. O bio-óleo obtido apresentou poder calorífico superior igual a 36,5 MJ/kg e natureza semelhante a um petróleo bruto ou betume pesado.

Zhang *et al.* (2013) estudaram o processo de liquefação hidrotérmica utilizando a o jacinco (*Eichhornia crassipes*) investigaram a distribuição e a identificação dos produtos obtidos a partir de cromatografia gasosa-espectrometria de massa e análise elementar. Os autores verificaram que o rendimento de o óleo total aumentou com o aumento da temperatura, atingiu o pico de 320 °C, e depois diminuiu.

Neveux *et al.* (2014) estudaram a utilização de macroalgas verdes marinhas (*Derbesia tenuissima*, *Ulva ohnoi*, *Chaetomorpha linum* e *Cladophora coelothrix*) e de água doce (*Cladophora vagabunda* e *Oedogonium sp.*) para a produção de bio-óleo a partir do processo de liquefação hidrotérmica (LHT) em um reator descontínuo. Essas espécies foram identificadas como matérias-primas adequadas para a produção de bio-óleo.

Miranda *et al.* (2014) estudaram a utilização de plantas aquáticas (*Landoltia punctata*, *Elodea canadenses* e *Marsilea quadrifolia*) para a produção de biocombustíveis utilizando o processo de pirólise. A pirólise dessas plantas produziu uma variedade de produtos petroquímicos líquidos, incluindo alcanos de cadeia linear C14-C20, que podem ser usados diretamente como suplemento de combustível diesel ou como componente de biodiesel sem glicerina.

Poerschmann *et al.* (2015) estudaram a utilização da planta *Elodea nuttallii* como substrato para o processo de carbonização hidrotérmica para produzir bio-carvão. A partir dos resultados obtidos os autores verificaram que a planta *E. nuttallii* mostrou-se um substrato adequado para conversão hidrotérmica. O alto teor de cinzas no bio-carvão obtido está associado a baixos teores de carbono orgânico resultando em bio-carvão com baixo poder calorífico.

Carregosa (2016) avaliou a possibilidade de aproveitamento da planta aquática *Eich-*

hornia crassipes a partir do processo de pirólise em um reator cilindro rotativo em três diferentes temperaturas. Devido aos significativos valores de poder calorífico superior, os bio-óleo de aguapé apresentaram grande potencial para utilização como biocombustível através de processos de melhoramento (*upgrading*).

Gusain e Suthar (2017) investigaram a possibilidade de utilizar plantas aquáticas (*Lemna gibba*, *Lemna minor*, *Pistia stratiotes* e *Eichhornia sp*) como insumo na produção de biocombustíveis. Os resultados obtidos pelos autores foram comparáveis a outras espécies de plantas processadas para produção de Bioetanol, indicando que tais plantas aquáticas podem ser usadas como matéria-prima para a refinaria.

Santos *et al.* (2018) avaliaram o potencial da utilização de plantas aquáticas (*Eichhornia crassipes*, *Eichhornia azurea*, e *Nymphaea spp*) para a produção de bio-óleo a partir do processo de micropirólise. Em alguns minutos e com alguns miligramas de biomassa os autores puderam verificar que é possível utilizar tais plantas para produzir bio-óleo.

Huesemann *et al.* (2018) investigaram o processo de fermentação da macroalga *Saccharina spp.* utilizando a bactéria *Clostridium acetobutylicum*, de modo que tal alga possa utilizada como matéria-prima barata e prontamente disponível para a produção de butanol e outros produtos. O estudo desenvolvido demonstrou com sucesso a viabilidade da fermentação com acetona-butanol da macroalga *Saccharina spp.* por *C. acetobutylicum*.

Latif *et al* (2019) apresentaram uma revisão sobre o potencial de conversão de biomassa de algas em bio-óleo bruto de alta qualidade por meio dos processos de pirólise e de liquefação hidrotérmica (LHT).

Ong *et al.* (2019) investigaram a potencialidade de três macroalgas (*Caulerpha lentillifera*, *Gracilaria coronopifolia* e *Chaetomorpha linum*) como fonte de biomassa renovável. Em seu estudo os autores verificaram que o processo de liquefação hidrotérmica integrado com a técnica de processamento de micro-ondas é a melhor técnica de conversão de algas úmidas e concluíram que as algas marinhas têm alto potencial como matéria-prima de biomassa, em particular a espécie *Chaetomorpha linum*. Os autores relataram a possibilidade de se utilizar o ácido acético para o pré-tratamento das algas com o objetivo de aumentar a eficiência de conversão de algas.

Kumar *et al* (2019) estudaram a liquefação hidrotermal (LHT) de macroalgas verdes nocivas (*Chlorella Minutissima*, *Chlorella sorokiniana* UUIND6, *Chlorella singularis* UUIND5 e *Scenedesmus abundans*) e avaliaram o efeito de diferentes catalisadores no rendimento do produto obtido. Os resultados obtidos no trabalho indicam que flores de macroalgas prejudiciais são uma matéria-prima adequada para o processo LHT, e sua fase

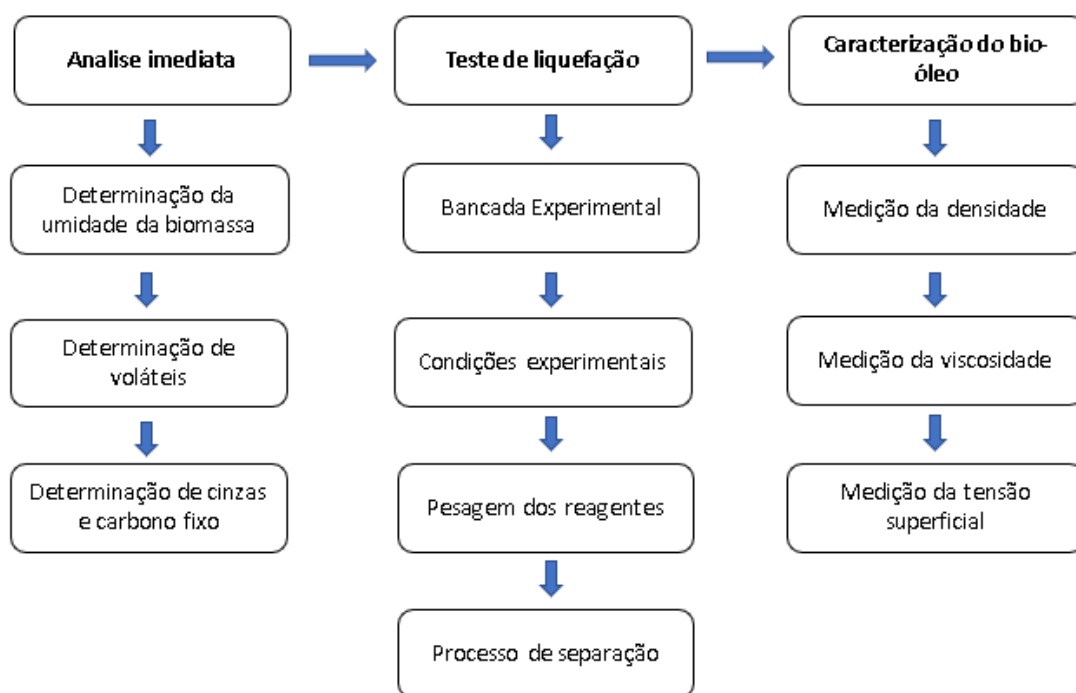
aquosa é uma fonte de nutrientes promissora para microalgas.

Para Dutra *et al.*, (2019) o pré-tratamento da biomassa *E. densa* favorecerem a remoção de lignina e hemicelulose. Altos rendimentos foram observados no pré-tratamento alcalino. Os resultados representam um importante ponto de partida para o uso de *E. densa* em processos fermentativos ou enzimáticos, juntamente com uma avaliação de compostos inibidores e seu potencial.

Dutra *et al.*, (2021) estudaram o potencial causado pela utilização de ácidos para o pré-tratamento de biomassa, a fim de torná-la ainda mais acessível para obtenção de energia a partir de processos térmicos. Em seus estudos, utilizaram tratamento termoquímico para remover constituintes indesejáveis, concentrar componentes desejáveis e mudar a estrutura da biomassa.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Figura 1 - Etapas realizadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 ANÁLISE IMEDIATA

A determinação da análise imediata foi feita segundo o método ASTM(R-870-82) para biomassa e resíduo

3.1.1 Determinação da umidade da biomassa

Inicialmente foi realizada a pesagem dos cadinhos dessecados utilizando a balança semi analítica. Em seguida adicionou-se certa de $\frac{3}{4}$ de biomassa aos cadinhos e registraram-se os pesos. Os cadinhos contendo a biomassa foram colocados sem tampa na estufa a 110°C durante 2 horas. Após esse período os cadinhos foram retirados da estufa e colocados no dessecador por 30 minutos, e após foi feita a pesagem deles. Em seguida, os cadinhos voltaram para a estufa por 30 min, e pesou-se. Esse procedimento foi repetido até não houver variação de massa (ASTM E-870-82).

A determinação da massa da biomassa seca e do teor de água foram feitos seguindo as equações:

$$m_{biomassa\ seca} = m_{biomassa\ seca+recipiente} - m_{recipiente} \quad (1)$$

$$m_{\acute{a}gua} = m_{biomassa\ \acute{u}mida} - m_{biomassa\ seca} \quad (2)$$

sendo $m_{biomassa,seca}$ a massa de biomassa seca (g), $m_{biomassa,seca+recipiente}$ a massa do recipiente com a biomassa seca (g), $m_{recipiente}$, a massa do recipiente (g), $m_{\acute{a}gua}$ a massa de água (g) e $m_{biomassa}$ a massa de biomassa inicial (g).

A umidade média da biomassa é dada por:

$$umidade = \frac{m_{biomassa\ \acute{u}mida} - m_{biomassa\ seca}}{m_{biomassa\ \acute{u}mida}} \times 100(\%) \quad (3)$$

sendo $umidade$ a umidade média da biomassa (%).

3.1.2 Determinação do teor de voláteis e cinzas.

A determinação de voláteis e cinzas foram feitas seguindo o método ASTM (E-870-82). Inicialmente aqueceu-se a mufla até a temperatura de 850°C, em seguida foram colocados os cadinhos com a biomassa seca destampados, um de cada vez, por 6 minutos. Depois foram colocados no dessecador por 1 hora e pesados. O teor de voláteis é dado por:

$$teor\ de\ vol\acute{a}teis = \frac{(m_{biomassa\ seca} - m_{vol\acute{a}teis})}{m_{biomassa\ seca}} \times 100 \quad (4)$$

Para a determinação de cinzas e carbono fixo, colocou-se os cadinhos destampados na mufla fria e deu-se início ao aquecimento lento até atingir a temperatura de 750°C. Após atingir tal temperatura, deixou-se por 2h e pesou-se. O teor de cinzas é dado por:

$$m_{cinzas} = m_{cinzas+recipiente} - m_{recipiente} \quad (5)$$

$$teor\ de\ cinzas = \frac{(m_{biomassa\ seca} - m_{cinzas})}{m_{biomassa\ seca}} \times 100 \quad (6)$$

Para a determinação da $m_{\text{carbono+recipiente}}$ primeiro aqueceu-se a mufla à uma temperatura de 850°C, e cada cadinho, tampados, foram colocados individualmente por 6 minutos. Em seguida, ficaram por 30 minutos no dessecador

Para determinação do teor de carbono fixo, foram utilizadas as equações abaixo:

$$m_{\text{carbono+cinzas}} = m_{\text{carbono+recipiente}} - m_{\text{recipiente}} \quad (7)$$

$$\text{teor de carbono} = \frac{(m_{\text{carbono+cinzas}} - m_{\text{cinzas}})}{m_{\text{biomassa seca}}} \times 100 \quad (8)$$

3.2 TESTE DE LIQUEFAÇÃO

3.2.1 Bancada experimental

Para a realização dos testes de liquefação foi desenvolvida uma bancada experimental que utiliza equipamentos básicos de um laboratório de química, dentre eles, placa de aquecimento com agitação magnética, vidrarias, banho ultra termostático, condensador, termômetros, bomba à vácuo e Kitassato. Como solventes foram utilizados o 2-Etilhexanol (2HE) e o Dietilenoglicol (DEG) e como catalisador foi utilizado o Ácido p-toluenosulfônico. A escolha dos solventes foi feita com base na literatura. Os solventes orgânicos utilizados são reativos de temperatura de ebulição elevada, assim não evaporam durante a reação. Dessa forma são muito utilizados nos processos de degradação de matéria orgânica, além de serem capazes de fazer a condensação dos gases emitidos durante o processo de liquefação.

A Figura 2 mostra a bancada experimental desenvolvida para os testes.

Figura 2 - Bancada experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, procedeu-se a pesagem dos solventes e do catalisador que serão adicionados ao reator juntamente com a biomassa. Em seguida foi ligado o aquecimento da placa, de modo a aquecer a mistura em intervalos de temperatura, evitando assim um aquecimento rápido, que poderia levar a reações secundárias indesejáveis. Após atingir a temperatura desejada no reator, iniciou-se a contagem do tempo de reação. Após a finalização do tempo reacional, o aquecimento foi desligado e a mistura reacional foi resfriada até que a temperatura dentro do vaso reator diminuísse aproximadamente 20°C mantendo a agitação ligada.

3.2.2 Condições experimentais

Para a realização dos testes de liquefação utilizou-se a macrófita *Egeria densa*, a razão mássica dos solventes estipulada foi 1:3 (DEG:2EH) e o catalisador usado foi de 3% do peso da biomassa total (biomassa, DEG e 2EH). A Tabela 1 apresenta as condições experimentais adotadas no presente estudo.

Tabela 1 - Condições experimentais

Teste	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)
1	20	110
2	40	110
3	60	110
4	20	120
5	40	120
6	60	120
7	20	150
8	40	150
9	60	150
10	20	180
11	40	180
12	60	180

Fonte: Elaborado pelo autor

3.2.3 Pesagem dos reagentes

De acordo com a massa de biomassa seca obtida, aplicando a proporção selecionada previamente, determinou-se a massa dos solventes de acordo com a Equação 9:

$$razão = \frac{m_{solvente}}{m_{biomassa\ seca}} \times 100 \quad (9)$$

sendo *razão* a proporção entre massa de solvente e biomassa seca e a massa de solvente (g).

Com o auxílio de uma espátula, considerando a percentagem estipulada anteriormente, pesou-se a quantidade de catalisador a ser adicionado à mistura. A massa de catalisador foi obtida a partir da seguinte equação:

$$\%catalisador = \frac{(m_{catalisador})}{m_{biomassa\ seca} + m_{solvente}} \times 100 \quad (10)$$

sendo *%catalisador* a percentagem de catalisador utilizado, *m_{catalisador}* a massa de catalisador (g) e *m_{solvente}* a massa total de solventes (g).

Em seguida todos os reagentes foram adicionados ao vaso reacional, juntamente com um agitador magnético. De modo a evitar perdas, o catalisador foi adicionado juntamente com os solventes. Todos os reagentes foram diretamente adicionados ao vaso reacional para minimizar perdas a partir da utilização de um suporte para colocar o reator sobre balança semi analítica.

3.2.4 Processo de separação

Para a separação do produto obtido procedeu-se com a montagem de um sistema de filtração a vácuo, utilizando uma bomba de vácuo, ligada a um Kitassato acoplado com um funil de Buchner com filtro de papel.

Para o processo de separação a bomba de vácuo foi ligada e o conteúdo do vaso reacional foi depositado no funil de Buchner. Finalizada a transferência do conteúdo, a bomba de vácuo foi desligada.

Para a obtenção da massa de liquefeito o Kitassato antes e no final da filtração, de modo que a massa de liquefeito foi a diferença entre as duas pesagens. Em seguida foi retirado o funil de Buchner e o liquefeito foi transferido para um recipiente de vidro, devidamente fechado e rotulado.

Posteriormente, o funil de Buchner foi novamente acoplado ao Kitassato, a bomba de vácuo foi ligada e retirou-se, com acetona e auxílio de uma espátula, o restante dos resíduos das paredes do vaso reacional e de acessórios como termômetro e Dean-Stark, e introduziu-o no funil de Buchner. O resíduo presente no funil de Buchner foi lavado com acetona até verificar uma coloração mais clara do filtrado (incolor indica uma lavagem bastante eficiente).

Em seguida foi feita a pesagem do vidro de relógio e com o auxílio de uma espátula colocou-se o resíduo presente no funil de Buchner. Foi realizada a pesagem prévia do filtro de papel que irá conter o resíduo, antes de realizar a filtração por vácuo. Também foi pesada um recorte de folha de alumínio. De modo que a massa do recipiente foi equivalente a massa do filtro de papel mais a massa da folha de alumínio.

O resíduo foi levado à estufa em temperatura de 100°C por um período de 24 horas. O filtrado contido no Kitassato foi removido e todo o material utilizado foi lavado com acetona, água, escovinhas e/ou esfregões. Após o período de 24 horas retirou-se o resíduo seco da estufa e foi feita a sua pesagem.

A determinação do rendimento de bio-óleo é dada por (Briones *et al.*, 2011; Zhong e Wei, 2004; Zou *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2007 e Zhang *et al.*, 2011):

$$m_{\text{resíduo seco}} = m_{\text{resíduo seco+recipiente}} - m_{\text{recipiente}} \quad (11)$$

$$\text{rendimento} = \frac{(m_{\text{resíduo seco+recipiente}} - m_{\text{recipiente}})}{m_{\text{biomassa seca}}} \times 100 \quad (12)$$

sendo $m_{\text{resíduo,seco}}$ a massa de resíduo seco (g), $m_{\text{resíduo,seco+recipiente}}$ a massa do recipiente com o resíduo seco (g) e rendimento a percentagem de conversão de biomassa seca em bio-óleo (%). Uma vez que a $m_{\text{biomassa,seca}}$ é a massa inicial da biomassa e a $m_{\text{resíduo,seco}}$ é a massa final, a diferença entre a $m_{\text{biomassa,seca}}$ e a $m_{\text{resíduo,seco}}$ corresponde a massa do bio-óleo obtido.

O rendimento calculado pela Equação (12) não leva em consideração a quantidade de matéria inorgânica inicial (cinzas). Desse modo, para quantidades elevadas de cinzas, o rendimento pode ser corrigido pela seguinte equação:

$$\text{rendimento corrigido} = \frac{(m_{\text{biomassa seca}} - m_{\text{resíduo seco}})}{m_{\text{biomassa seca}} - m_{\text{cinzas}}} \times 100 \quad (13)$$

3.3 CARACTERIZAÇÃO BIO-ÓLEO

3.3.1 Medição da densidade

A densidade de um líquido é definida como a relação entre a massa do líquido e o volume por ele ocupado, $\rho = m/V$, sendo m e V a massa e o volume do líquido, respectivamente. Para a determinação da densidade das misturas será utilizada técnica de picnometria utilizando o picnômetro do tipo Gay-Lussac, conforme mostra a Figura 2.

Figura 3 - Picnômetro de 50ml usado para medidas de densidade.



Fonte: ProLab.

Os materiais utilizados foram uma balança digital analítica com precisão de 0,0001g, usada para medir a massa dos líquidos e do picnômetro, um béquer de 150mL, um termômetro de mercúrio para registrar as temperaturas dos líquidos e 3 picnômetros.

Inicialmente fez-se necessário manter o laboratório de teste em temperatura constante a 20°C, de modo a manter as condições estipuladas pela norma NBR 7148, direcionada para a determinação da densidade do diesel e biodiesel pela técnica da picnometria (ANP, 2016).

Mantida a temperatura da sala constante, e utilizando um termômetro para medir a temperatura das misturas até que estas estejam em equilíbrio térmico com a sala, foi iniciada a caracterização.

O procedimento experimental consistiu em medir a temperatura do líquido cuja massa específica será determinada, medir a temperatura da água destilada, medir massa de cada picnômetro vazio (m_1), medir a massa de cada picnômetro com o líquido cuja densidade será determinada (m_2), medir a massa de cada picnômetro com água (m_3) e por fim obter a média das massas m_1 , m_2 e m_3 medidas nos três picnômetros.

A massa do líquido cuja densidade vai ser determinada pode ser calculada pela seguinte relação:

Figura 4 - Determinação da densidade do bio-óleo



Fonte: Elaborado pelo autor

$$m_{\text{liquido}} = m_2 - m_1 \quad (14)$$

Enquanto a massa da água é dada por:

$$m_{\text{água}} = m_3 - m_1 \quad (15)$$

Desse modo, a massa específica do líquido (kg/m^3) é determinada pela seguinte equação:

$$\rho_{\text{liquido}} = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_3 - m_1)} \times \rho_{\text{água}} \quad (16)$$

Sendo $\rho_{\text{água}}$ a massa específica da água à temperatura registrada no momento da medição, obtida da Tabela 2.

Admitiu-se que a temperatura da água e do líquido sejam iguais porque elas são medidas quase simultaneamente no mesmo ambiente. O processo de caracterização foi realizado três vezes para cada mistura.

3.3.2 Medição da viscosidade

A viscosidade de um fluido é a medida da resistência de um fluido a uma tensão cisalhante. Para a determinação da viscosidade dinâmica $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ dos bio-óleos analisados no presente trabalho foi utilizado o viscosímetro de Ostwald Cannon Fenske, conforme a norma NBR

10441 disposta nas resoluções N. 30 e N. 45 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Tabela 2 - Densidade da água a diferentes temperaturas

T [°C]	$\rho_{\text{água}}$	T [°C]	$\rho_{\text{água}}$	T [°C]	$\rho_{\text{água}}$
0	0,99987	11	0,99963	22	0,99782
1	0,99993	12	0,99952	23	0,99756
2	0,99997	13	0,99940	24	0,99732
3	0,99999	14	0,99927	25	0,99707
4	1,00000	15	0,99913	26	0,99681
5	0,99999	16	0,99897	27	0,99654
6	0,99997	17	0,99880	28	0,99626
7	0,99993	18	0,99862	29	0,99597
8	0,99988	19	0,99843	30	0,99567
9	0,99981	20	0,99823	31	0,98813
10	0,99973	21	0,99802	32	0,95889

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics.

Inicialmente o viscosímetro foi colocado em um béquer contendo água a temperatura de 40°C. Para manter a temperatura constante durante os testes foi utilizado um agitador magnético com aquecimento da marca LUCADAMA.

Em seguida o viscosímetro foi preenchido com certa quantidade do líquido em análise no reservatório, até a extremidade de baixo do capilar. Logo após, succionou-se o líquido com uma pêra de borracha até que o nível do líquido esteja acima da marca existente sobre a seção expandida imediatamente acima do capilar. Em seguida, deixou-se o fluido escoar através do tubo capilar pela ação da gravidade, registrando-se o tempo decorrido pelo escoamento do líquido, até que a superfície livre do líquido no reservatório acima do capilar atinja a marca existente na extremidade de cima do capilar, como mostrado na Figura 4d. O procedimento foi realizado em triplicata, bem como a medição do tempo de escoamento da água.

Uma vez que a viscosidade da água varia significativamente com a temperatura, Handbook of Chemistry and Physics, apresenta uma tabela mostrando a variação da viscosidade dinâmica da água com a temperatura e os dados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Viscosidade dinâmica da água a diferentes temperaturas

T [°C]	$\eta_{\text{água}}$ [cp]	T [°C]	$\eta_{\text{água}}$ [cp]	T [°C]	$\eta_{\text{água}}$ [cp]
0,49	1,7608	5,47	1,4929	30,73	0,7861
0,99	1,7311	5,96	1,4732	39,67	0,6623
1,48	1,7018	6,96	1,4287	47,03	0,5761
1,98	1,6737	7,46	1,403	55,54	0,501
2,48	1,6465	7,96	1,3863	63,98	0,4416
2,98	1,6196	8,46	1,366	72,54	0,3915
3,48	1,5936	8,96	1,3461	80,75	0,3524
3,98	1,568	9,46	1,3265	89,87	0,3164
4,48	1,5433	9,96	1,3072	98,09	0,2889
4,98	1,5191	13,53	1,1808		
5,46	1,4964	22,02	0,955		

Fonte: CRC Handbook of Chemistry and Physics.

Admite-se que o escoamento do fluido no capilar do viscosímetro é laminar. Neste regime, a velocidade do escoamento é máxima no centro do tubo e decresce radialmente segundo uma parábola, alcançando uma velocidade nula na parede do tubo.

O volume de fluido ΔV que atravessa a seção do tubo, em um intervalo de tempo Δt , é dado por:

$$\Delta V = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8n \Delta l} \Delta t \quad (17)$$

sendo $\frac{\Delta P}{\Delta l}$ o gradiente de variação da pressão (ΔP é a pressão ao longo do tubo Δl) e r o raio do tubo cilíndrico. A expressão acima permite conhecer a viscosidade n da substância que flui pelo tubo cilíndrico, desde que seja medida a quantidade de fluido escoado ΔV durante o intervalo de tempo Δt (Almeida *et al.*, 1995).

São realizadas medições consecutivas da viscosidade de dois fluidos distintos, denominados como fluido “1” e fluido “2”, utilizando-se o mesmo equipamento. Faz-se a medida do mesmo volume de fluido ΔV nas duas experiências. Portanto, para o fluido “1” e para o fluido “2” têm-se que:

$$\Delta V = \left(\frac{\pi r^4}{8n} \right) \frac{\Delta P_1}{\Delta l_1} \Delta t_1 \quad (18)$$

$$\Delta V = \left(\frac{\pi r^4}{8n} \right) \frac{\Delta P_2}{\Delta l_2} \Delta t_2 \quad (19)$$

Considerando que a força que move o fluido é a gravidade, a variação de pressão ΔP depende somente da altura h entre o nível superior e inferior do bojo superior, isto é: $\Delta P = \rho g \Delta h$, onde g é a aceleração da gravidade. Expressando a altura h em função do volume V , isto é, $h = h(V)$ e integrando-se a equação resultante tem-se que:

$$S(V) = \left(\frac{\rho_1}{n_1} \right) \Delta t_1 = \left(\frac{\rho_2}{n_2} \right) \Delta t_2 \quad (20)$$

Considerando que o fluido “1” é água e o fluido “2” é o líquido cuja viscosidade será determinada, têm-se:

$$S(V) = n_{\text{água}} \left(\frac{\rho_{\text{líquido}} t_{\text{líquido}}}{\rho_{\text{água}} t_{\text{água}}} \right) \quad (21)$$

O processo de caracterização foi realizado três vezes para cada mistura.

3.3.3 Medição da tensão superficial

A tensão superficial representa a força de resistência à formação de uma nova área superficial e está relacionada com o efeito que ocorre na camada superficial de um líquido. As moléculas da superfície do líquido sofrem forças de atração das moléculas do líquido ao seu redor ou das que estão embaixo delas, de modo a sofrer apenas atração lateral e inferior, enquanto uma molécula imersa no líquido sofre atração de outras moléculas em todas as direções, sendo que a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula. A tensão superficial é dada por $\sigma = \Delta E / \Delta A$, sendo obtida a partir da energia ΔE necessária para efetuar uma mudança da área superficial ΔA à temperatura constante.

Para a determinação de tensão superficial das misturas combustíveis analisadas no presente trabalho foi utilizado o método do anel. O método consiste em mergulhar totalmente um anel metálico no líquido analisado e em seguida retirá-lo, medindo-se a força utilizada com auxílio de um dinamômetro, conforme mostra a Figura 6.

Figura 5 - Medição da tensão superficial através do método do anel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao se retirar o anel, ele arrasta uma película de líquido. A superfície desta película, do lado interno e externo do anel, aumenta quando o anel é puxado adicionalmente de uma distância Δx . A variação de área quando o anel é suspenso de Δx é dada por $\Delta A = (4\pi r_{anel})\Delta x$, sendo r_{anel} o raio do anel.

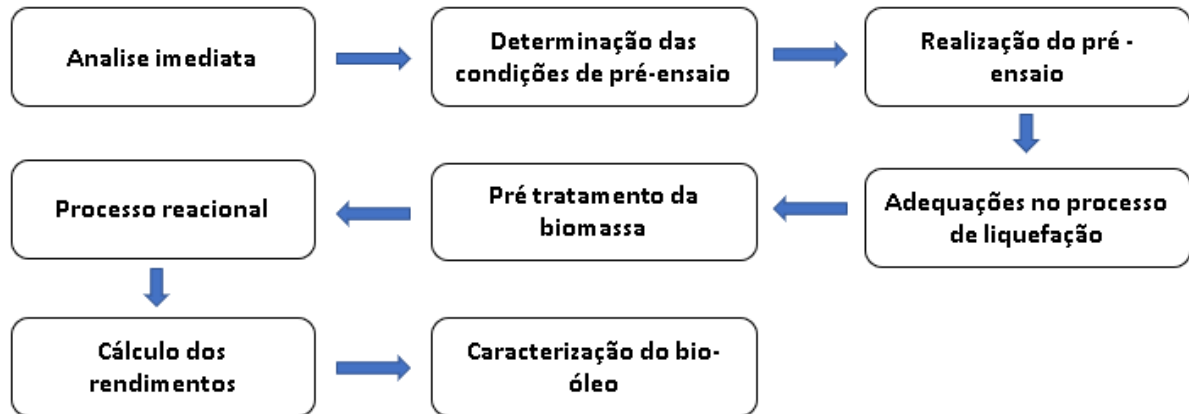
A força que deve ser aplicada é dada por $F_0 = \frac{\Delta E}{\Delta x} 4\pi r_{anel} \sigma$. Se força adicional (F) ultrapassar a força necessária para suspender o anel (F_0) a película de líquido se rompe. A tensão superficial (N/m) é determinada quando ocorre a quebra da película do líquido em estudo e é calculada pela expressão:

$$\sigma = \frac{(F_2 - F_1)}{4\pi r_{anel}} \quad (22)$$

sendo $F_0 = (F_2 - F_1)$ em que F_1 é o peso do anel e F_2 é a força medida no momento da quebra da película a partir da utilização de um dinamômetro de precisão. O processo de caracterização foi realizado três vezes para cada mistura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 6 – Fluxograma dos resultados obtidos



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 RESULTADOS OBTIDOS PARA A ANÁLISE IMEDIATA

As algas foram coletadas no Balneário Municipal de Rosana – SP, às margens do rio Paraná, onde está localizada a barragem da UHE Sérgio Mota (Figura 6).

Figura 7- Local de coleta das algas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos para a determinação da umidade foram feitos considerando dois cenários. Inicialmente foi utilizada a alga *in natura*, passando apenas por um processo de separação de dejetos indesejáveis como pedras, areia e mexilhões. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

Nestes ensaios a biomassa apresentou uma umidade média de aproximadamente 91,8%, o que pode ser uma grande vantagem, uma vez que a água pode auxiliar no meio reacional ajudando na homogeneização da mistura no reator.

Em um segundo cenário foi considerada a estocagem da biomassa, onde a alga após ser retirada da água foi separada, lavada, drenada e permaneceu por um período de 24h em temperatura ambiente (Figura *):

Tabela 4 – Teste de umidade com a alga *in natura*.

Amostra	Biomassa (g)	Biomassa seca (g)	Massa de água (g)	Umidade
1	6,439	0,271	6,168	95,8%
2	4,243	0,168	4,075	96,0%
3	3,028	0,265	2,763	91,2%
4	4,636	0,364	4,272	92,1%
5	2,995	0,256	2,739	91,5%
6	3,796	0,276	3,52	92,7%
7	2,626	0,228	2,398	91,3%
8	2,724	0,209	2,515	92,3%
9	2,11	0,201	1,909	90,5%
10	3,293	0,241	3,052	92,7%
11	2,136	0,161	1,975	92,5%
12	3,701	0,358	3,343	90,3%
13	2,217	0,214	2,003	90,3%
14	3,85	0,404	3,446	89,5%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 – Algas após separação e lavagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados na Tabela 5. Neste caso, a biomassa apresentou uma umidade média de aproximadamente 73,6%, tendo uma redução de 18% em relação ao teste *in natura*.

Tabela 5 – Teste de umidade com a alga considerando o período de armazenamento de 24h.

Amostras	Biomassa	Biomassa Seca	Massa de Água	Umidade (%)
1	1,666	0,346	1,32	79%
2	1,833	0,86	0,973	53%
3	3,017	0,345	2,672	89%

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para o teor de voláteis, cinza e carbono fixo para a biomassa considerando o período de armazenamento de 24h.

Tabela 6 – Teor de voláteis, cinzas e carbono fixo.

Amostra	Voláteis	Cinzas	Carbono fixo
1	77%	3,75%	19%
2	72%	8,98%	19%
Média	69,66%	4,55%	36,33%

Fonte: Elaborado pelo autor.

O teor de voláteis obtido foi de 69,66 %, valor este que pode ser comparado aos valores encontrados na literatura que variam entre 40 e 80 %. Já o teor de cinzas obtido no processo foi de 4,55, valor menor que o encontrado em literatura que variou de 17 a 18%. O teor de carbono fixo médio foi de 36,33%.

A não concordância dos resultados obtidos neste trabalho para o teor de cinzas e voláteis com os dados de literatura pode ser atribuída aos fatores que influenciam no crescimento das algas, tais como, como condições ambientais, disponibilidade de nutrientes e poeira dispersa.

4.2 RESULTADOS OBTIDOS NOS PRÉ-ENSAIOS DO PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO

4.2.1 Condições experimentais para os pré-ensaios

Para a realização do processo de liquefação via solvólise foram testadas diferentes condições de operação de modo a analisar a influência no rendimento. Para a realização dos testes de pré-ensaio da liquefação utilizou-se a macrófita *Egeria densa*, a razão mássica dos solventes estipulada foi 1:3 (DEG:2EH) e o catalisador usado foi de 3% do peso da biomassa total (biomassa, DEG e 2EH). A Tabela 7 apresenta as condições experimentais adotadas no presente estudo.

Tabela 7 – Condições experimentais de pré-ensaio.

Teste	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)
1	20	100
2	40	100
3	60	100
4	20	110
5	40	110
6	60	110
7	20	120
8	40	120
9	60	120
10	20	130
11	40	130
12	60	130

Fonte: Elaborado pelo autor.

Algumas variáveis foram mantidas praticamente constantes em todos os ensaios: 20% de biomassa; 3% de catalisador; mesmos solventes (DEG e 2EH) e catalisador.

Os valores encontrados para a massa de solventes e catalisador de acordo com a massa de biomassa são apresentados na Tabela 8.

Após finalizar o tempo de reação, a mistura apresentou um aspecto pastoso de cor verde escuro conforme pode ser observado na Figura 12.

Tabela 8 – Massas de biomassa e reagentes.

	Massa de Biomassa (g)	Biomassa seca (g)	Massa de DEG (g)	Massa de 2EH (g)	Massa de catalisador (g)
Amostra 1	20,276	3,44692	25,345	76,035	6,0828
Amostra 2	16,193	2,75281	20,241	60,723	4,835
Amostra 3	7,147	1,21499	8,93	26,8	2,14
Amostra 4	7,625	1,29625	9,53	28,59	2,287
Amostra 5	4,995	0,84915	6,24	18,73	1,498
Amostra 6	4,992	0,84864	6,24	18,72	1,497
Amostra 7	5,396	0,91732	6,745	20,235	1,618
Amostra 8	3,038	0,51646	3,797	11,392	0,911
Amostra 9	3,037	0,51629	3,796	11,388	0,911
Amostra 10	3,208	0,54536	4,01	12,03	0,962
Amostra 11	3,041	0,51697	3,8	11,4	0,91
Amostra 12	2,6	0,442	3,25	9,75	0,78

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todo o conteúdo do vaso reacional foi colocado no funil com a ajuda de espátulas, de modo a retirar o máximo de seu conteúdo e evitar perda de material. O processo de filtração pode ser visto na Figura 11. Para calcular a quantidade de liquefeito obtido, pesou-se o Kitassato

vazio e depois com o liquefeito, como visto na Figura 10. O conteúdo do Kitassato foi colocado em um Béquer (Figura 11) e tampado com papel alumínio e armazenado em local fresco e sem iluminação para melhor conservação de suas propriedades.

Figura 9- Liquefeito após tempo de reação.



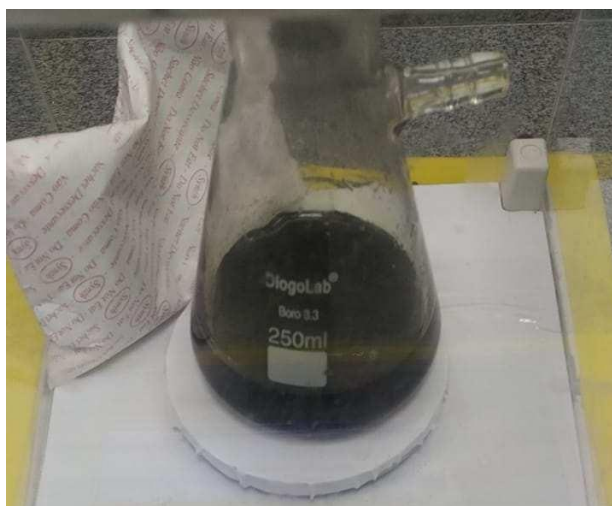
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 – Processo de filtragem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 – Kitassato com liquefeito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

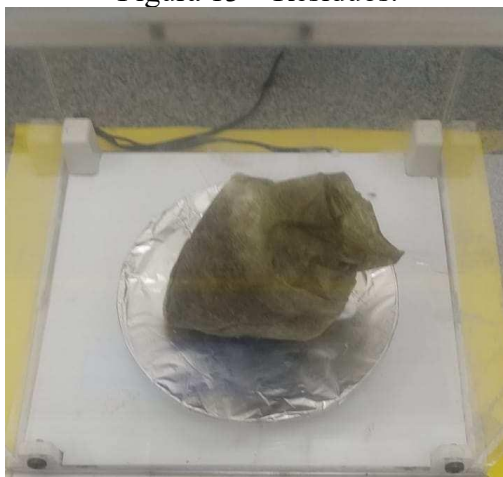
Figura 12 – Liquefeito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resíduos do balão, filtro e espátulas foram lavados e pesados (Figura 14). Em seguida os resíduos ficaram por 24 horas na estufa. O resíduo já seco foi usado para o cálculo do rendimento.

Figura 13 – Resíduos.



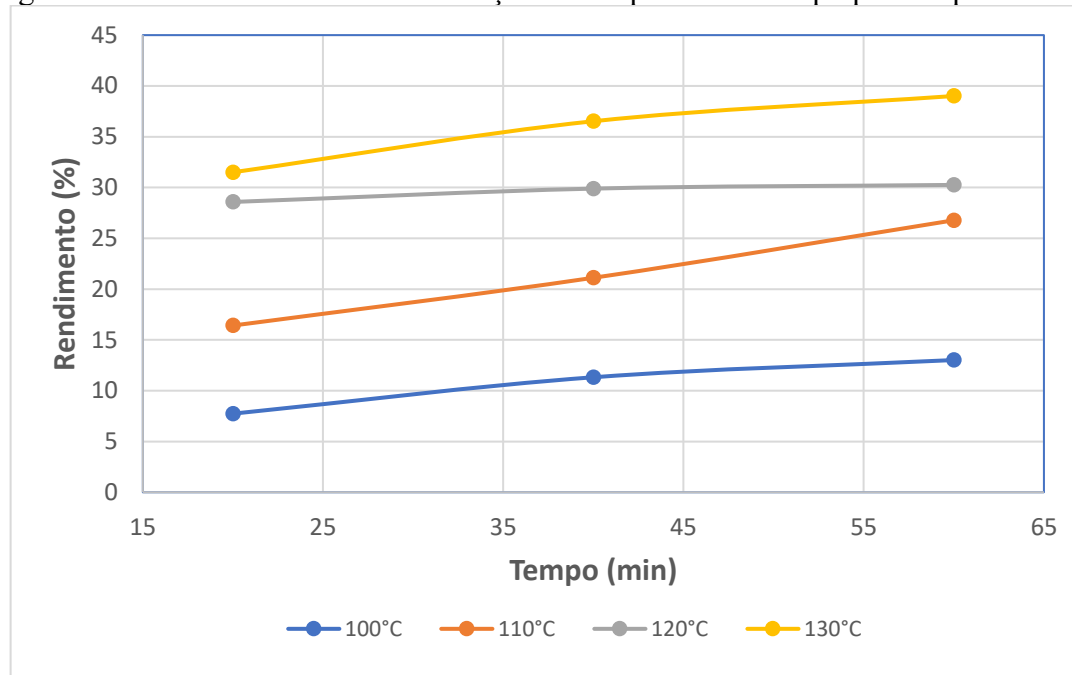
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos para o rendimento em cada um dos pré-ensaios de liquefação são apresentados na Figura 15 e na Tabela 9.

Verifica-se que o maior rendimento, aproximadamente 39%, foi obtido quando a alga foi agitada durante 60 minutos a temperatura de 130°C. Observa-se que para uma temperatura constante o aumento no tempo de reação provoca um aumento do rendimento da liquefação.

Verifica-se ainda que para o tempo de reação constante um aumento na temperatura conduz a um aumento no rendimento da liquefação.

Figura 14 – Rendimento obtido em função da temperatura e tempo para os pré-ensaios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 RESULTADOS OBTIDOS APÓS OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS

Após a realização dos pré ensaio, verificou-se a necessidade da realização de algumas alterações para aumentar quantidade de liquefeito produzido no processo de liquefação via solvólise.

4.3.1 Pré-tratamento da biomassa

Dentre as alterações fez-se necessário realizar um pré-tratamento das algas, que após serem lavadas e separadas, foram colocadas na estufa (Figura 14) por 24h à uma temperatura de aproximadamente 105°C para secagem (Figura 15).

Com as algas já secas, deu-se início ao processo de trituração para que a biomassa apresente uma maior superfície de contato com os solventes. Nesse processo, as algas foram trituradas com o uso de um liquidificador e um mixer, e modo a reduzir sua granulometria (Figura 16).

Tabela 9 - Rendimento para os pré-ensaios.

Temperatura	Amostra	Tempo de reação (min)	Massa do liquefeito (g)	Massa do resíduo seco (g)	Rendimento
100°C	Amostra 1	20	7,69	2,80	7,74
	Amostra 2	40	7,19	2,69	11,32
	Amostra 3	60	62,97	14,09	13,02
110°C	Amostra 4	20	72,61	16,95	16,41
	Amostra 5	40	13,89	3,94	21,11
	Amostra 6	60	9,11	2,35	26,78
120°C	Amostra 7	20	19,12	3,85	28,58
	Amostra 8	40	8,91	2,13	29,89
	Amostra 9	60	9,65	5,00	30,26
130°C	Amostra 10	20	6,82	1,78	31,50
	Amostra 11	40	16,55	4,84	36,52
	Amostra 12	60	19,71	7,15	39,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 - Biomassa antes da secagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 - Biomassa seca após 24h na estufa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Granulometria obtida com a trituração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2 Processo reacional

Para realizar o processo de solvólise, com base nos testes anteriores, definiu-se uma quantidade de 20g de biomassa seca, quantidade essa suficiente para não sobrecarregar o balão e prejudicar a agitação. Além disso, com essa quantidade, o banho aquecido ficou no mesmo nível da quantidade de biomassa gerando uma melhor transferência de calor e melhorando o controle de temperatura.

Para a realização dos testes utilizou-se a macrófita *Egeria densa*, a razão mássica dos solventes estipulada foi 1:3 (DEG:2EH) e o catalisador usado foi de 5% do peso da biomassa total (biomassa, DEG e 2EH).

Os testes foram realizados seguindo a mesma metodologia adotada nos pré-ensaios. Após o final do tempo de reação, o conteúdo do balão reacional passa pelo processo de filtragem (Figura 17).

Figura 18 - Filtragem do liquefeito e liquefeito obtido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a separação do liquefeito, o mesmo é guardado, bem vedado (Figura 18), em local seco, fresco e escuro, para não sofrer alterações em sua composição. O residuo que permaneceu no papel filtro (Figura 21) é lavado com acetona até se observar uma redução significativa na tonalidade da cor do filtrado.

Figura 19- Liquefeitos obtidos nos testes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

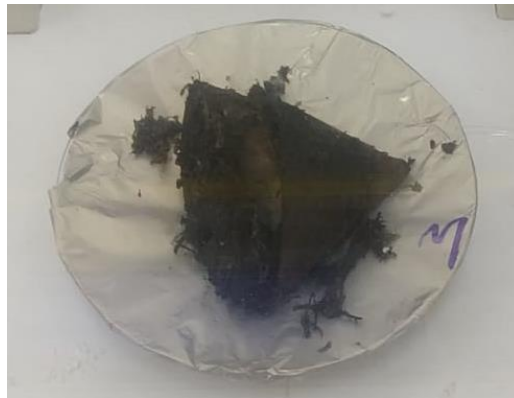
Figura 20 - Resíduo obtido no processo de liquefação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após finalizar a lavagem, o resíduo que restou no papel filtro vai para a estufa juntamente com o vidro relógio por 24h, para determinar-se o rendimento do processo.

Figura 21 - Resíduo seco



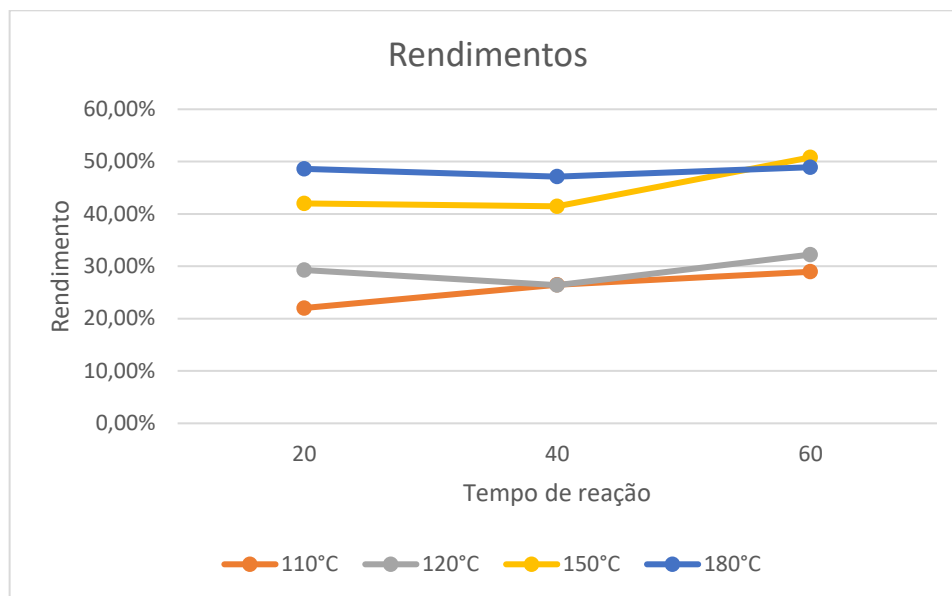
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.3 Rendimentos obtidos para as diferentes condições experimentais

De modo a otimizar o rendimento do processo de liquefação foram realizados testes para diferentes temperaturas e tempos de reação mantendo-se aproximadamente constante a massa de biomassa bem como a massa de biomassa seca.

Os rendimentos obtidos para cada condição são apresentados na Figura 23 e na Tabela 11.

Figura 22 - Rendimentos obtidos na liquefação para cada condição de teste.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que nas temperaturas de 120°C, 150°C e 180°C, para um tempo de reação de 20 minutos o rendimento se mostrou maior do que o para o tempo de 40 minutos. Tal comportamento pode ser justificado pelo fato de que em apenas 20 minutos não foi possível realizar evaporação total da água do conteúdo reacional.

De modo geral, verifica-se que o rendimento de liquefação aumentou com o aumento da temperatura de liquefação de 110 para 180 °C, indicando que o efeito de liquefação tende a melhorar com o aumento da temperatura de reação.

Durante o processo de liquefação, a degradação e a repolimerização entre os produtos liquefeitos ocorreram simultaneamente, sendo a temperatura um parâmetro importante. A degradação converte biomassa em moléculas de baixo peso molecular e reduz a fração de resíduo, aumentando o rendimento, por outro lado, a repolimerização do produto liquefeito produz macromoléculas insolúveis e aumenta a fração de resíduo, diminuindo o rendimento.

Tabela 10 - Rendimentos obtidos na liquefação para cada condição de teste.

		Tempo de reação (min)	Massa de Biomassa (g)	Biomassa seca (g)	Massa do liquefeito (g)	Rendimento
110°C	Amostra 1	20	333,417	20,005	68,43	22%
	Amostra 2	40	334,2	20,052	70,689	26%
	Amostra 3	60	333,867	20,032	72,343	29%
120°C	Amostra 4	20	334,383	20,063	66,4	29%
	Amostra 5	40	334,083	20,045	68,801	26%
	Amostra 6	60	333,583	20,015	71,767	32%
150°C	Amostra 7	20	335,083	20,105	78,145	42%
	Amostra 8	40	334,150	20,049	80,273	41%
	Amostra 9	60	333,750	20,025	76,213	51%
180°C	Amostra 10	20	333,950	20,037	72,196	49%
	Amostra 11	40	333,750	20,025	72,176	47%
	Amostra 12	60	334,783	20,087	74,528	49%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em baixas temperaturas, o processo de decomposição começa a ser dominante e a formação de resíduos sólidos aumenta, originando baixos rendimentos, de modo que ao se aumentar a temperatura da reação de 110 para 180 °C, a degradação foi predominante na liquefação da biomassa, melhorando o rendimento da liquefação.

Verifica-se ainda que o rendimento da liquefação aumenta à medida que o tempo de reação aumenta, tal comportamento pode ser atribuído ao fato de que os componentes da biomassa são decompostos e despolimerizadas em pequenas moléculas.

Cabe ressaltar que temperaturas maiores tendem a aumentar a despolimerização da fase sólida em bio-óleo. Para a temperatura de 110°C, o aumento do tempo de reação fez com que o rendimento aumentasse, comportamento esse que ocorreu apenas com essa temperatura.

Para todas as condições de reação, verifica-se que o maior rendimento, aproximadamente 51%, foi obtido quando a mistura foi agitada por 60 minutos a 150 °C, sendo, portanto, considerada a condição ótima no presente experimento.

Embora o rendimento aumente à medida que ocorre um aumento no tempo e na temperatura de reação, ao atingir temperaturas mais altas, pode ocorrer o processo de gaseificação do bio-óleo e a repolimerização dos elementos decompostos antes de atingir tal temperatura, tal fato pode ser verificado quando analisamos o processo que ocorre a 180°C, cujo rendimento foi inferior ao rendimento obtido para a temperatura de 150°C.

4.3.4 Caracterização dos liquefeitos

A fim de caracterizar os liquefeitos obtidos foram determinadas a densidade, a viscosidade e a tensão superficial, uma vez que tais propriedades são importantes no processo de atomização de combustíveis líquidos.

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos de densidade, viscosidade e tensão superficial para cada condição de teste.

Tabela 11 – Densidade dos liquefeitos

Temperatura	Tempo de Reação	Densidade	Viscosidade	Tensão Superficial
	(min)	(kg/m³)	(cp)	(N/m)
110°C	20	885,84	3,86	0,04509
	40	848,47	3,27	0,03271
	60	835,81	1,68	0,02829
120°C	20	873,34	3,28	0,04067
	40	830,31	3,06	0,03094
	60	827,69	2,62	0,01945
150°C	20	833,60	2,62	0,03713
	40	824,80	2,54	0,02636
	60	813,54	2,22	0,01576
180°C	20	825,61	2,61	0,03359
	40	801,68	1,98	0,01264
	60	780,73	1,28	0,00972

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme esperado, verifica-se que de modo geral o aumento na temperatura de reação e no tempo de reação conduzem a uma diminuição na densidade, na viscosidade e na tensão superficial dos liquefeitos obtidos.

Os valores de densidade, viscosidade e tensão superficial obtidos para os liquefeitos estão próximos ao obtidos para o etanol, gasolina e diesel, sendo este um ponto favorável quando o objetivo é utilizar o liquefeito como combustível alternativo.

4.3.5 Ensaios com otimização das condições operatórias.

Para a condição ótima (mistura agitada por 60 minutos a 150 °C) foram realizados experimentos com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de catalisador bem como o efeito da razão mássica dos solventes sobre o rendimento.

Para os testes realizados com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de catalisador foram utilizadas 20g de biomassa seca, razão mássica dos solventes de 1:3 (DEG:2EH) e a porcentagem de catalisador de 3, 4 e 5% do peso total.

A Tabela 15 apresenta os rendimentos obtidos para diferentes concentrações de catalisador.

Tabela 12 - Rendimento para diferentes concentrações de catalisador.

	% de catalisador	Massa de Biomassa (g)	Biomassa seca (g)	Massa do liquefeito (g)	Rendimento
150°C	3%	333,617	20,017	72,446	25%
60min	4%	333,867	20,032	66,212	33%
	5%	333,750	20,025	76,213	51%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que a concentração do catalisador afeta diretamente o rendimento da liquefação. Observa-se que o aumento na concentração do catalisador conduz a um aumento no rendimento, um aumento de apenas 2% na concentração do catalisador permitiu dobrar o rendimento do processo de liquefação.

A Tabela 16 apresenta a densidade, a viscosidade e a tensão superficial obtida para cada concentração de catalisador.

Tabela 13 – Densidade para diferentes concentrações de catalisador.

	Tempo de reação (min)	Densidade (kg/m³)	Viscosidade Líquido (cp)	Tensão Superficial (N/m)
150°C	3%	902,24	3,70	0,071 ± 0,0274
60min	4%	893,84	2,84	0,070 ± 0,0265
	5%	813,54	2,22	0,064 ± 0,0158

Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo geral verifica-se que o aumento na concentração de catalisador conduz a uma diminuição na densidade, na viscosidade e na tensão superficial do liquefeito obtido.

Para os testes realizados com o objetivo de avaliar o efeito da razão mássica dos solventes foram utilizadas 20g de biomassa seca, porcentagem de catalisador de 5% e razão mássica dos solventes de (DEG:2EH) 1:1; 1:3 e 3:1.

A Tabela 19 apresenta os rendimentos obtidos para diferentes razões mássicas dos solventes.

Tabela 14 - Rendimento para diferentes razões mássicas dos solventes.

	Proporção DEG:2EH	Massa de Biomassa (g)	Biomassa seca (g)	Massa do liquefeito (g)	Rendimento
4	1:1	333,650	20,019	70,146	44%
150°C	1:3	333,750	20,025	76,213	51%
60min	3:1	333,483	20,009	65,003	45%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que o aumento na quantidade de 2-Etilhexanol (2HE) conduz a um aumento no rendimento do processo e o aumento na quantidade de Dietilenoglicol (DEG) tem pouco efeito sobre o rendimento do processo.

A Tabela 20 apresenta a densidade, a viscosidade e a tensão superficial obtida para cada razão mássica de solvente.

Tabela 15 - Densidade viscosidade e tensão superficial.

	Proporção DEG:2EH	Densidade (kg/m³)	Viscosidade Líquido (cp)	Tensão Superficial (N/m)
150°C	1:1	907,27	4,45	0,068 ± 0,0199
60min	1:3	813,54	2,22	0,064 ± 0,0157
	3:1	1074,73	5,96	0,069 ± 0,0212

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos verifica-se que a maior densidade, maior viscosidade e maior tensão superficial do bio-óleo são obtidas quando se utiliza a proporção 3:1, uma vez que nesta proporção utiliza-se uma quantidade maior de DEG na mistura reacional sendo este solvente um poliálcool, que pode levar a formação de uma quantidade maior de compostos de elevado peso molecular.

Com os dados obtidos foi realizado uma regressão linear múltipla utilizando a ferramenta ANOVA do Excel, de modo a propor um modelo matemático que permita prever o rendimento do processo de liquefação em função das variáveis analisadas.

O nível de significância foi fixado em 95% em que o valor-p (“*p-value*”) determina o impacto de cada parâmetro na equação do modelo, sendo insignificantes os termos com valor-p maior que 0,05.

A Figura 24 mostra a análise estatística do modelo desenvolvido.

Figura 23(a) - Análise estatística do modelo

Estatística de regressão	
R-Múltiplo	0,93613717
R-Quadrado	0,8763528
R-Quadrado ajustado	0,86261422

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23(b) - Análise estatística do modelo

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	2	1723.73864	861.8693072	63.78773699	6.76E-05
Resíduo	18	243.2073665	13.51152036		
Total	202	1966.945981			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23(c) - Análise estatística do modelo

	Coefficientes	Erro padrão	valor-P
Interseção	-20.9871	4.9522	0.000494
Temperatura	0.3725	0.0340	2,20E-04
Tempo	0.1377	0.0491	0.01174

Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que tanto a temperatura quanto o tempo são estatisticamente significantes ($p < 0,05$).

A partir da regressão o modelo proposto é dado pela Equação 23:

$$Rendimento = -20,99 + 0,37(T) + 0,14(t) \quad (23)$$

sendo T a temperatura de reação e t o tempo de reação.

O R múltiplo do modelo foi de 93,6%, representando uma alta correlação entre os valores previstos e observados da variável dependente.

O R-quadrado obtido foi de 87,63%, indicando que aproximadamente 88% dos dados são representados pelo modelo.

Para validar a qualidade de previsibilidade do modelo desenvolvido os valores dos resultados obtidos experimentalmente foram comparados com a resposta obtida com a do modelo matemático.

Os resultados estão apresentados na Tabela 23. De modo geral, verifica-se que os valores teóricos e experimentais apresentam boa concordância.

Tabela 16 – Validação do modelo

		Tempo de reação	Rendimento Experimental	Rendimento Previsto
110°C	Amostra 1	20	22%	23%
	Amostra 2	40	26%	26%
	Amostra 3	60	29%	28%
120°C	Amostra 4	20	29%	26%
	Amostra 5	40	26%	29%
	Amostra 6	60	32%	32%
150°C	Amostra 7	20	42%	38%
	Amostra 8	40	41%	40%
	Amostra 9	60	51%	43%
180°C	Amostra 10	20	49%	49%
	Amostra 11	40	47%	52%
	Amostra 12	60	49%	54%

Fonte: Elaborado pelo autor.

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram realizados testes que possibilitaram entender o processo de liquefação de plantas macrófitas, em especial da *Egeria Densa*.

Nos ensaios de umidade foi possível determinar teor de água presente neste tipo de biomassa, cerca de 94% de umidade, e como o clima pode afetar seu teor de umidade. Dessa forma, entende-se que para uma produção em larga escala, nas usinas hidrelétricas com algas retiradas das grades de proteção das turbinas e da barragem, o tempo de armazenamento pode alterar sua umidade, sendo necessário uma nova relação entre massa da biomassa, quantidade de reagentes e temperatura do reator, pois quanto mais tempo ficarem armazenadas, menor será sua umidade.

Outro aspecto importante analisado foi a relação entre o volume e a massa da biomassa, por apresentar proteínas rígidas em sua composição, a biomassa, mesmo seca, não sofre redução de seu volume, desse modo para uma mesma massa de biomassa, podemos ter um volume ocupado no reator praticamente igual ao volume ao se utilizar a biomassa úmida, portanto, se faz necessário realizar um pré-tratamento, ou seja, a trituração da biomassa para a obtenção de uma mistura mais homogênea e contato mais eficiente entre a biomassa e reagentes.

Para todas as condições experimentais dos testes de liquefação, o aumento na temperatura de reação e o aumento no tempo de reação conduzem a um aumento no rendimento de liquefação. Em todas as condições, o aumento nos rendimentos de liquefação pode ser atribuído ao processo de degradação que converte biomassa em moléculas de baixo peso molecular e reduz a fração de resíduos, levando a um aumento do rendimento.

Também foi possível analisar que a alteração das concentrações de catalisador, DEG e 2HE podem afetar diretamente, não só o rendimento, como principalmente as propriedades físico-químicas do liquefeito.

Os resultados obtidos até o momento são satisfatórios e indicam que é viável utilizar plantas aquáticas submersa, em especial, *Egeria Densa*, para a produção de combustível líquidos alternativos explorando novas fontes de biomassa, pois em condições otimizadas foi possível se obter um rendimento de 51%.

O modelo proposto é capaz de prever os rendimentos teóricos com certa precisão, entretanto são necessários mais estudos de modo a propor um modelo matemático que apresente uma melhor robustez.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aizawa, M.; Asaoka, K.; Atsumi, M.; Sakou, T. Seaweed Bioethanol Production in Japan—**The Ocean Sunrise Project**. In **Proceedings of the OCEANS 2007**, Vancouver, BC, Canada, 29 September–4 October 2007; pp. 1–5.

Anastasakis, K.; Ross, A.B. **Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga laminaria saccharina: Effect of reaction conditions on product distribution and composition**. *Biore-sour. Technol.* 2011, 102, 4876–4883.

Kinetcs, **Thermodynamics parameters evaluation of pyrolysis of invasive aquatic ma-crophytes to determine their bioenergy potentials**. *ELSEVIER - Biomass and Bioenergy j*, [S. l.], ano 2019, p. 28-40, 19 nov. 2019. Disponível em: www.elsevier.com/locate/biombioe. Acesso em: 15 set. 2021.

Barbary, E., Hassan, M., Shukry, N., **Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues**, *Industrial crops and products*, 27, 33-38, 2007.

Behrendt, F., Neubauer, Y., Oevermann, M., Wilmes, B., Zobel, N., **Direct liquefaction of biomass**. *Chem Eng Technol.*, 31(5), 667-677, 2008.

Boddiger, D., **Boosting biofuel crops could threaten food security**. *Lancet* 370, 923–924, 2008.

Bridgwater, T., **Biomass for energy**, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(6), 132-1139, 2006.

Briones, R., Serrano, L., Llano-Ponte, R., Labidi, J., **Polyols obtained from solvolysis liquefaction of biodiesel production solid residues**, *Chem Eng J.*, 175(1), 169-175, 2011.

Carregosa, Ingrid Suellen Carvalho, **Termovalorização da biomassa de aguapé (Eichhornia crassipes) através de pirólise em reator forno rotativo**. São Cristóvão, 2016. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

Chen, Y., Wu, Y., Hua, D., Li, C., Harold, M. P., Wang, J. Yang, M., **Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities**. RSC Advances, v. 5, n. 24, p. 18673–18701, 2015.

Chornet, E., Overend, R.P., **Biomass Liquefaction: An Overview in Fundamentals of thermochemical biomass conversion**, Elsevier, London, 1985.

Demirbas, A., **Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass**, Energy Convers Manage, 41, 633-646, 2000.

Demirbas, A., **Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections**, Energ. Convers. Manage, 49, 2106–2116, 2008.

Donner S.D., Kucharik, C.J., **Corn-based ethanol production compromises goal of reducing nitrogen export by the Mississippi River**. Proc.Natl Acad.Sci., USA 105, 4513–4518, 2008.

Evans, J. M, Cohen, M. J., **Regional water resource implications of bioethanol production in the southeastern United States**, Glob. Change Biol., 15, 2261–2273, 2009.

Fan, S.P., Zakaria, S., Chia, C., Jamaluddin, F., Nabihah, S., Liew, T., Pua, F., **Comparative studies of products obtained from solvolysis liquefaction of oil palm empty fruit bunch fibres using different solvents**. Bioresource Technology, 102, 3521–3526, 2011.

Fargione, J., Hill, J., Tilman, D., Polasky, S., Hawthorne, P., **Land clearing and the biofuel carbon debt**, Science, 319, 1235–1238, 2008.

Goldemberg, J., **The promise of clean energy**, Energ. Policy, 34, 2185–2190, 2006.

Gusain, R., Suthar, S. **Potential of aquatic weeds (Lemna gibba, Lemna minor, Pistia stratiotes and Eichornia sp.) in biofuel production**. Elsevier. Process Safety and Environmental Protection, v. 109, p. 233-241, 2017.

Hu, S., Li, Y., **Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams**, Bioresource Technology, 161, 410-

415, 2014.

Huber G, Iborra S, Corma A. **Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering**. Chem Rev. 2006, 2, 4044-4098. doi:10.1021/cr068360d.

Huesemann, M.H.; Kuo, L.J.; Urquhart, L.; Gill, G.A.; Roesijadi, G. **Acetone-butanol fermentation of marine macroalgae**. Bioresour. Technol. 2012, 108, 305–309.

Jazrawi, C., Biller, P., Ross, A. B., Montoya, A., Maschmeyer, T., Haynes, B. S., Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae, Algal Research, v. 2, n. 3, p. 268–277, 2013.

Jena, U., Das, K. C., Kastner, J.R., **Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis***, Bioresource Technology, v. 102, n.10, p. 6221–6229, 2011.

Kim, K. H., Jo, Y.J., Lee, C. G., Lee, E. Y., **Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG#400-blended glycerol**. Algal Research, 12, 539–544, 2015.

Kumar, V., Kumar, S., Chauhan, P. K., Verma, M, Bahuguna, V., Joshi, H. C., Ahmad, W., Negi, P., Sharma N., Ramola, B., Rautela, I., Nanda, M., Vlaskin, M.S., **Low- temperature catalyst based Hydrothermal liquefaction of harmful Macroalgal blooms, and aqueous phase nutrient recycling by microalgae**. Scientific Reports, 9, 11384, 2019.

Dutra, Joyce da Cruz Ferraz *et al.* **Pyrolysis and anaerobic digestion of the *Egeria Densa* biomass in different pretreatment conditions for potential use as a substrate in the generation of bioproducts**. ELSEVIER - Journal of Water Process Engineering, [S. l.], ano 2021, p. 40, 14 jul. 2021. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jwpe. Acesso em: 15 out. 2021.

Dutra, Joyce da Cruz Ferraz *et al.* **Biodegradability study of *Egeria densa* biomass using acid and basic pretreatments for use in bioprocessing of energy products**. ELSEVIER - Bioresource Technology Reports, [S. l.], ano 2021, p. 279-284, 9 jul. 2019. Disponível em: www.journals.elsevier.com/bioresource-technology-reports Biodegradability. Acesso em: 13

out. 2021.

Kunaver, M., Medved, S., Čuk, N., Jasiukaityte, E., Poljanšek, I., Strnad, T., **Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system**. *Bioresour. Technol.*, 101, 1361–1368, 2010. Kurimoto, Y., Doi, S., Tamura, Y., Species effects on wood liquefaction in polyhydric alcohols, *Holzforschung* 53, 617–622, 1999.

Lin, L.Z., Yao, Y.G., Yoshioka, M., Shiraishi, N., **Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis**. *Carbohydr. Polym.* 57, 123–129, 2004.

Liu, Z.G., Zhang, F.S., **Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks**, *Energy Convers. Manage.*, 49, 3498–3504, 2008.

Latif, N. S. A., Ong, M.Y., Nomanbhay, S., **Hydrothermal liquefaction of Malaysia's algal biomass for high-quality bio-oil production**, *Eng Life Sci.*, 19:246–269, 2019.

L. Zhang, C. J. Li, D. Zhou, S. C. Zhang & J.-M. Chen, **Hydrothermal Liquefaction of Water Hyacinth: Product Distribution and Identification**, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 35:14, 1349-1357, 2013.

Mateus, M., Acero, N., Bordado, J.C., **Sonication as a foremost tool to improve cork liquefaction**, *Industrial Crops and Products*, 72, 9-13, 2015.

Miranda, A., F., Muradov, N., Gujar, A., Stevenson, T., Nuggeoda, D., Ball, A.S., Mouradov, A., **Application of Aquatic Plants for the Treatment of Selenium-Rich Mining Wastewater and Production of Renewable Fuels and Petrochemicals**, *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 4, 97-112, 2014.

Mishima, D., Kuniki, M., Sei, K., Soda, S., Ike, M., Fujita, M., **Ethanol production from candidate energy crops: water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and water lettuce (*Pistia stratiotes* L.)**, *Bioresour Technol.*, 2008, Vol. 99, pp. 2495-500.

Neves, T., Foloni, L. L., Pitelli, R. A., **Controle químico do aguapé (*Eichhornia crassipes*), Planta Daninha**, v. 20, p. 89-97, 2002.

Neveux, N.; Yuen, A.K.L.; 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**. *Bioresour. Technol.* 2014, 155, 334–341.

Ong, M.Y., Latif, N. S. A., Leong, H.Y., Salman, B., Show, P. L., Nomanbhay, S., **Characterization and Analysis of Malaysian Macroalgae Biomass as Potential Feedstock for Bio-Oil Production**, *Energies*, 12, 3509, 2019.

Pitelli, R. A. **Macrófitas aquáticas no Brasil na condição de problemáticas**. In: WORKSHOP Controle de plantas aquáticas, 1998, Brasília, Resumos... Brasília: IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 1998. p. 12-15

Poerschmann, J., Weiner, B., Wedwitschka, H., Zehnsdorf, A., Koehler, R., Kopinke, F-D., **Characterization of biochars and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of *Elodea nuttallii***, *Bioresource Technology*, 189, 145–153, 2105.

Santos, L. O., Silva, F.F., Santos, L.C. Carregosa, I. S; C., Wisniewski, A., **Potential Bio-Oil Production from Invasive Aquatic Plants by Microscale Pyrolysis Studies**, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 29, No. 1, 151-158, 2018.

Sharma, A., Rao, T.R., Kinetics of pyrolysis of rice husk. *Bioresour. Technol.* 67, 53–59, 1999.

Suet-Pin, F., Sarani, Z., Chin-Hua, C., Fatin, J., Sharifah, N., Tze-Khong Liew, Fei-LingPua, **Comparative studies of products obtained from solvolysis liquefaction of oil palm empty fruit bunch fibres using different solvents**, *Bioresource Technology*, 102, 3521– 3526, 2011

Tanaka, R. H., **Prejuízos causados por plantas aquáticas**. In: Workshop sobre controle de Plantas Aquáticas, 1988, Brasília. Anais... Brasília. IBAMA, p. 36-38, 1988.

Tian, C., Li, B., Liu, Z., Zhang, Y., Lu, H., **Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 933–950, 2014.

Yan, Y.J., Xu, J., Li, T.C., Ren, Z.W., **Liquefaction of sawdust for liquid fuel**, Fuel Process. Technol., 60, 135–143, 1999.

Yamada, T., Ono, H., **Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate**. Bioresour. Technol. 70, 61–67, 1999.

Yamada, T., Ono, H., **Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose**, J. Wood Sci., 47, 458–464, 2001.

Yip, J., Chen, M., Szeto, Y.S., Yan, S., **Comparativestudy of liquefaction process and liquefied products from bamboo using different organic solvents**. Bioresour. Technol. 100, 6674–6678, 2009.

Yu, G., Zhang, Y., Schideman, L., Funk, T.L., Wnag, Z., **Hydrothermal liquefaction of low lipid content microalgae into bio-crude oil**. Transactions of the ASABE, v. 54, n. 1, p. 239–246, 2011a.

Zhang, L., Xu, C., Champagne, P., **Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass**. Energy Convers Manag, 51(5), 969-982, 2010.

Zhang B, Von Keitz M, Valentas K., **Thermal effects on hydrothermal biomass liquefaction**. Appl Biochem Biotechnol. 2008;147, 143-150. doi:10.1007/s12010-008- 8131-5, 2007

Zhang, H., Pang, H., Shi, J., Fu, T.Liao, B., **Investigation of Liquefied Wood Residues Based on Cellulose , Hemicellulose and Lignin**. Journal of Applied Polymer Science, 123:850-856, 2011.

Zhang, H., Ding, F., Luo, C., Xiong, L., Chen, X., **Liquefaction and characterization of acid hydrolysis residue of corncob in polyhydric alcohols**, Industrial Crops and Products,39, 47–51, 2012.

Zhong, C. & Wei, X., **A comparative experimental study on the liquefaction of wood**. 29: 1731 -1741, 2004.

Zou, X., Qin, T., Huang, L., Zhang, X., Yang, Z., Wang, Y., **Mechanisms and Main Regularities of Biomass Liquefaction with Alcoholic Solvents**. Energy & Fuels, 23: 5213-5218, 2009.

Bhattacharya, Anjanabha, **Water hyacinth as a potential biofuel crop**, Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry. Vol 9, 2010.

CRC Handbook of chemistry and physics (CRC handbook). Edited by R.C. West, M.J. Astle, W.H. Beyer. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1985.

