

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**

**MODELAGEM EM ASPEN PLUS DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A  
PARTIR DE BIOMASSA DE MICROALGAS COM LIQUEFAÇÃO  
HIDROTÉRMICA - HTL**

**GABRIEL GOMES DE LUCA GONÇALVES**

**Itajubá - MG**

**2025**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**

**MODELAGEM EM ASPEN PLUS DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A  
PARTIR DE BIOMASSA DE MICROALGAS COM LIQUEFAÇÃO  
HIDROTÉRMICA - HTL**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia da Universidade Federal de Itajubá, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Energia.**

**Área de Concentração: Planejamento e Gestão de Sistemas Energéticos.**

**Orientador: Prof. Dr. Osvaldo José Venturini**

**Coorientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Claudio De Luca Ferraz Gonçalves e Janette Virgínia Gomes De Luca, por sempre me proporcionarem amor, incentivo e apoio ao longo da vida.

Agradeço também a todos os profissionais que fizeram parte da minha trajetória acadêmica, desde a graduação até o mestrado, em especial ao professor doutor Hugo Perazzini, que me apresentou ao ambiente de pesquisa acadêmica por meio do programa de iniciação científica, e aos professores doutores Osvaldo José Venturini e Electo Eduardo Silva Lora, por me orientarem no desenvolvimento da dissertação.

Além disso, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia (PPGEEN) e ao Núcleo de Excelência em Gestão Termelétrica e Distribuída (NEST), que, em parceria com o projeto *"Sustainable, Secure, and Competitive Energy Through Scaling Up Advanced Biofuel Generation"* (SUSTEPS), propuseram o tema de pesquisa desenvolvido neste trabalho.

Por fim, sou grato à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) por oferecerem condições e incentivos à pesquisa no meio acadêmico, por meio da disponibilização de bolsas de estudo e de investimentos em estruturas essenciais ao desenvolvimento da ciência.



*"Se enxerguei mais longe, foi por estar sobre os ombros de gigantes"*

*Isaac Newton*

## RESUMO

A busca por rotas sustentáveis para a produção de combustíveis tem se intensificado diante da necessidade de reduzir as emissões associadas ao uso de combustíveis fósseis. Entre as alternativas em desenvolvimento, destaca-se a produção de biocombustíveis líquidos a partir da liquefação hidrotérmica (HTL) de microalgas, biomassa que pode ser cultivada utilizando CO<sub>2</sub> proveniente de processos industriais. Entretanto, a ausência de biorrefinarias comerciais que integrem a captura de CO<sub>2</sub> com a conversão de microalgas via HTL limita a disponibilidade de dados operacionais em escala industrial, dificultando avaliações abrangentes do desempenho do processo. Nesse contexto, a modelagem de processos surge como uma ferramenta relevante para estimar o comportamento da HTL, prever a distribuição dos produtos e fornecer subsídios para análises de viabilidade técnica, energética e ambiental. Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver e implementar um modelo cinético detalhado para o processo de HTL de microalgas no simulador Aspen Plus. O modelo foi estruturado a partir de dados cinéticos, como fator pré-exponencial e energia de ativação atrelados a uma rede de reações representativa da decomposição da biomassa nos produtos de interesse. Esses dados foram derivados da literatura e implementados integralmente no ambiente do simulador em um reator tubular (PFR), sem o apoio de *scripts* externos, reportados como essenciais para solução de problemas de convergência nas simulações. O modelo desenvolvido foi capaz de representar a formação das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida, bem como das principais espécies químicas associadas a cada uma delas. O sistema foi estruturado considerando a adaptação do processo para um PFR com volume de 0,69 m<sup>3</sup> e a incorporação de equipamentos típicos de processos industriais, como bombas, aquecedores, resfriadores, filtros e separadores trifásicos. As simulações foram conduzidas a 250 bar e temperaturas entre 250 °C e 400 °C, considerando diferentes composições de biomassa e cinco espécies de microalgas (*Chlorella sp.*, *Isochrysis sp.*, *Spirulina sp.*, *Nannochloropsis sp.* e *Pavlova sp.*). Os rendimentos médios de bio-óleo bruto em base seca foram de 31,59%, 38,35%, 29,46%, 43,83% e 34,66%, respectivamente, evidenciando o maior potencial de *Nannochloropsis sp.* para produção de fase oleosa. A análise da concentração de biomassa na alimentação indicou que o aumento do teor de sólidos de 15% para 25% promove elevação no rendimento de bio-óleo, devido à menor diluição da matéria orgânica no meio reacional. Adicionalmente, foi realizada uma análise energética do processo para a espécie *Nannochloropsis sp.*, indicando que o aumento da temperatura do reator está associado a maiores consumos de energia por quilograma de bio-óleo produzido, principalmente devido ao maior requerimento térmico nos estágios de aquecimento da corrente de alimentação.

**Palavras-chave:** Liquefação hidrotérmica; Descarbonização; Bio-óleo bruto; Microalgas; Dados cinéticos; Reator tubular; Modelagem; Aspen Plus;

## ABSTRACT

The search for sustainable routes for fuel production has intensified due to the need to reduce emissions associated with the use of fossil fuels. Among the alternatives under development, the production of liquid biofuels from the hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae stands out. Microalgae biomass can be cultivated using CO<sub>2</sub> from industrial processes, enabling the development of systems with the potential for carbon-neutral operation. However, the absence of commercial biorefineries that integrate CO<sub>2</sub> capture with the conversion of microalgae through HTL limits the availability of operational data at an industrial scale, hindering comprehensive assessments of process performance. In this context, process modeling emerges as a relevant tool to estimate HTL behavior, predict product distribution, and provide support for technical, energetic, and environmental feasibility analyses. Thus, the main objective of this study was to develop and implement a detailed kinetic model for the HTL process of microalgae using the Aspen Plus simulator. The model was structured based on kinetic parameters, such as pre-exponential factors and activation energies associated with a reaction network representing biomass decomposition into the main products of interest. These parameters were derived from literature sources and fully implemented within the simulator environment in a plug flow reactor (PFR), without the use of external scripts, which are often reported as necessary to overcome convergence issues in simulations. The developed model was able to represent the formation of the oil, aqueous, gaseous, and solid phases, as well as the main chemical species associated with each phase. The system configuration considered the adaptation of the process to a PFR with a volume of 0.69 m<sup>3</sup> and included typical industrial process equipment such as pumps, heaters, coolers, filters, and three-phase separators. Simulations were conducted at 250 bar and temperatures ranging from 250 °C to 400 °C, considering different biomass compositions and five microalgae species (*Chlorella sp.*, *Isochrysis sp.*, *Spirulina sp.*, *Nannochloropsis sp.*, and *Pavlova sp.*). The average crude bio-oil yields on a dry basis were 31.59%, 38.35%, 29.46%, 43.83%, and 34.66%, respectively, highlighting the higher potential of *Nannochloropsis sp.* for oil phase production. The analysis of biomass concentration in the feed indicated that increasing the solids content from 15% to 25% leads to higher bio-oil yields due to the lower dilution of organic matter in the reaction medium. Additionally, an energy analysis of the process was carried out for *Nannochloropsis sp.*, indicating that increasing reactor temperature is associated with higher energy consumption per kilogram of bio-oil produced, mainly due to the higher thermal demand required for heating the feed stream.

**Keywords:** Hydrothermal Liquefaction; Decarbonization; Biocrude; Microalgae; Kinetic data; Plug flow reactor; Modeling; Aspen Plus;

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO DO TRABALHO .....	19
1.1 INTRODUÇÃO.....	19
1.2 OBJETIVOS.....	22
1.2.1 Objetivo geral .....	22
1.2.2 Objetivos específicos.....	22
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	22
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	25
2.1 BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS .....	25
2.2 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA .....	26
2.3 LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA (HTL) .....	27
2.4 REATOR HTL .....	28
2.5 REAÇÕES REPRESENTATIVAS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	30
2.6 DESEMPENHO EXPERIMENTAL DA HTL DE MICROALGAS .....	31
2.7 MODELAGEM DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA .....	33
2.8 BIOMASSA DE MICROALGAS.....	35
2.8.1 Biocombustíveis de terceira geração .....	35
2.8.2 Potencial das algas como matéria-prima para a HTL.....	36
2.8.3 Teor de lipídeos .....	37
2.9 PROJETO SUSTEPS .....	38
2.10 HTL EM PLANTAS EM OPERAÇÃO.....	39
2.11 ASPEN PLUS.....	40
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....	42
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....	42
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MICROALGAS.....	44
3.3 COMPONENTES UTILIZADOS PARA A MODELAGEM .....	45
3.4 REDE DE REAÇÕES .....	52
3.5 DADOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES .....	56
3.6 MODELOS MATEMÁTICOS .....	57
3.7 CÁLCULO DOS RENDIMENTOS E COMPOSIÇÕES EM BASE SECA.....	58
3.8 CÁLCULO DO ERRO RELATIVO PARA VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS DE RENDIMENTO EM BASE SECA .....	59
3.9 CÁLCULO DO CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA .....	59
CAPÍTULO 4 – APLICAÇÃO DO MODELO NO ASPEN PLUS .....	60
4.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TERMODINÂMICAS .....	61
4.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E CONTORNO.....	61

4.3	FLUXOGRAMA DE PROCESSO .....	62
4.4	CONFIGURAÇÃO DO MODELO NO ASPEN PLUS .....	63
4.5	LIMITAÇÕES DO MODELO .....	63
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS .....		65
5.1	COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE ENTRADA.....	65
5.2	VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS .....	65
5.2.1	Validação dos rendimentos em base seca.....	65
5.2.2	Avaliação da geometria do reator utilizado.....	69
5.3	RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS DA HTL .....	70
5.3.1	Rendimento e composição das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida .....	70
5.3.2	Rendimento das espécies químicas constituintes dos produtos da HTL .....	76
5.4	INFLUÊNCIA DO TEOR DE BIOMASSA NA COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS DA HTL .....	79
5.5	AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO BIO-ÓLEO BRUTO PELO DIAGRAMA DE VAN KREVELEN .....	82
5.6	AVALIAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO EM DIFERENTES TEMPERATURAS .....	84
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO .....		87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		90
ANEXO A – DADOS DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....		96
ANEXO B – GUIA DE CONFIGURAÇÃO DO MODELO NO ASPEN PLUS .....		107
ANEXO C – COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE ENTRADA PARA AS ESPÉCIES DE MICROALGAS.....		109

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Diagrama de fases da água.....	29
Figura 02 - Mecanismo reacional do processo de HTL.....	31
Figura 03 - Diagrama de blocos do projeto SUSTEPS .....	38
Figura 04 - Diagrama de blocos do processo de HTL.....	42
Figura 05 - Diagrama de blocos para configuração do modelo em Aspen Plus.....	60
Figura 06 - Fluxograma de processo da HTL.....	62
Figura 07 - Variação dos rendimentos em base seca para diferentes geometrias.....	69
Figura 08 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a <i>Chlorella</i> sp. ....	71
Figura 09 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a <i>Isochrysis</i> sp.....	72
Figura 10 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a <i>Spirulina</i> sp.....	73
Figura 11 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a <i>Nannochloropsis</i> sp.....	74
Figura 12 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a <i>Pavlova</i> sp. a temperatura de 250 °C.....	75
Figura 13 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL de <i>Chlorella</i> sp. por teor de biomassa. ....	80
Figura 14 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL da <i>Isochrysis</i> sp. por teor de biomassa. ....	80
Figura 15 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL de <i>Spirulina</i> sp. por teor de biomassa. ....	80
Figura 16 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL da <i>Nannochloropsis</i> sp. por teor de biomassa. ....	81

Figura 17 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL da Pavlova sp. , por teor de biomassa. .... 81

Figura 18 - Diagrama de Van Krevelen para a Nannochloropsis sp. (O/C x H/C). .... 82

Figura 19 - Diagrama de Van Krevelen para a Nannochloropsis sp. (N/C x H/C). .... 83



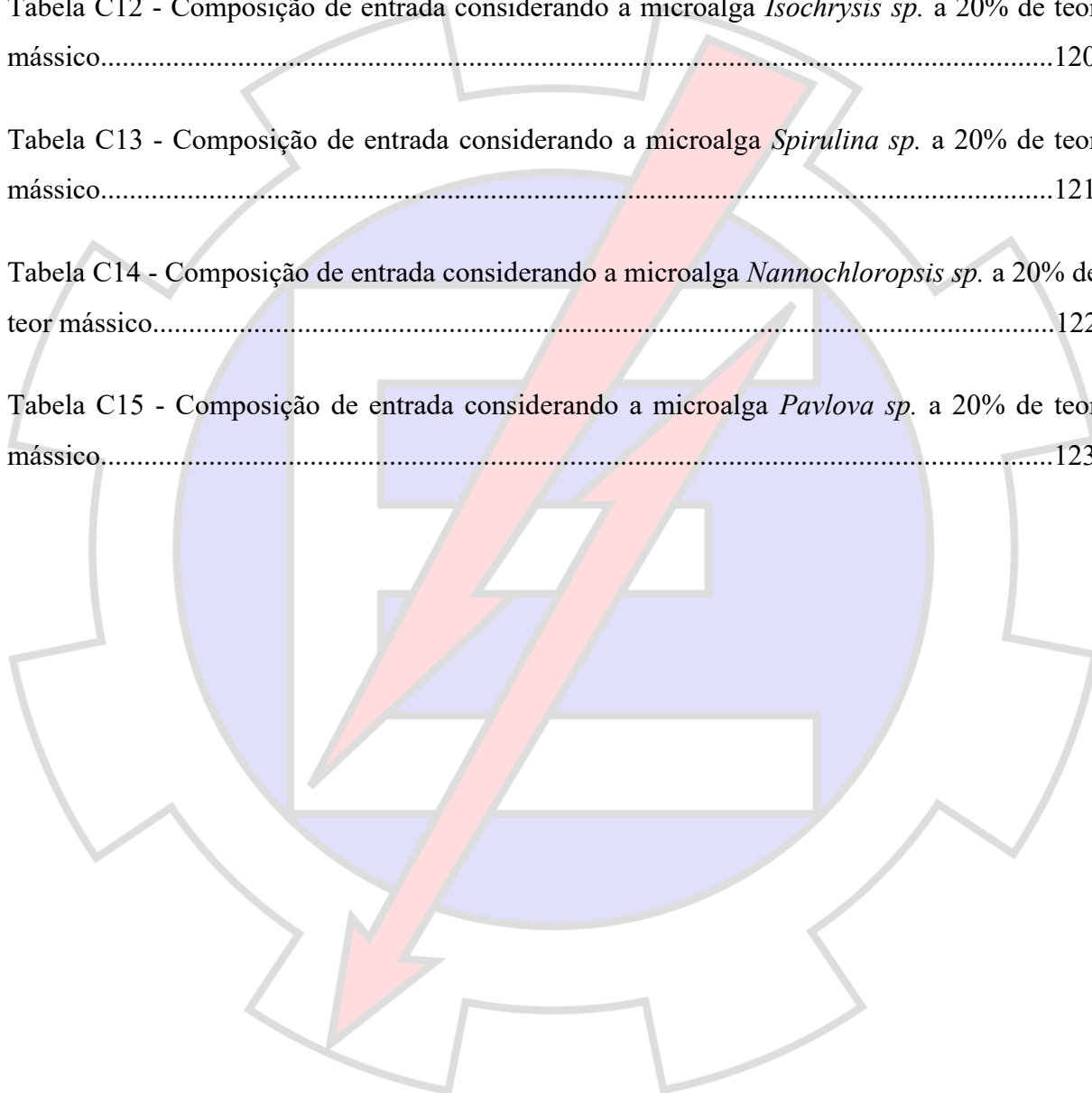
## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Variação da composição lipídica de várias espécies de microalgas.....	37
Tabela 02 - Caracterização das espécies de microalgas .....	43
Tabela 03 - Composição dos subcomponentes de proteínas e lipídeos.....	44
Tabela 04 - Componentes representativos da fase sólida.....	46
Tabela 05 - Componentes representativos da fase oleosa .....	47
Tabela 06 - Componentes representativos da fase aquosa .....	48
Tabela 07 - Componentes representativos da fase gasosa.....	48
Tabela 08 - Componentes representativos da fase oleosa segundo diferentes autores.....	49
Tabela 09 - Componentes representativos da fase aquosa segundo diferentes autores.....	51
Tabela 10 - Componentes representativos da fase gasosa segundo diferentes autores .....	52
Tabela 11 - Rede de reações para o processo de liquefação hidrotérmica .....	53
Tabela 12 - Dados cinéticos associados as reações .....	56
Tabela 13 - Comparação entre os rendimentos experimentais, os de referência e os resultados obtidos neste trabalho para a <i>Chlorella sp.</i> .....	66
Tabela 14 - Comparação entre os rendimentos experimentais, os de referência e os resultados obtidos neste trabalho para a <i>Isochrysis sp.</i> .....	66
Tabela 15 - Comparação entre os rendimentos experimentais, os de referência e os resultados obtidos neste trabalho para a <i>Spirulina sp.</i> .....	67
Tabela 16 - Comparação entre os rendimentos experimentais, os de referência e os resultados obtidos neste trabalho para a <i>Nannochloropsis sp.</i> .....	67
Tabela 17 - Comparação entre os rendimentos experimentais, os de referência e os resultados	

obtidos neste trabalho para a <i>Pavlova sp.</i> .....	68
Tabela 18 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a <i>Chlorella sp.</i> .....	71
Tabela 19 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a <i>Isochrysis sp.</i> .....	72
Tabela 20 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a <i>Spirulina sp.</i> .....	73
Tabela 21 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a <i>Nannochloropsis sp.</i> .....	74
Tabela 22 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a <i>Pavlova sp.</i> .....	75
Tabela 23 - Rendimento em base seca das espécies representativas da fase oleosa para a <i>Nannochloropsis sp.</i> .....	77
Tabela 24 - Rendimento em base seca das espécies representativas da fase aquosa para a <i>Nannochloropsis sp.</i> .....	78
Tabela 25 - Rendimento em base seca das espécies representativas da fase gasosa para a <i>Nannochloropsis sp.</i> .....	78
Tabela 26 - Rendimento em base seca das espécies representativas da fase sólida para a <i>Nannochloropsis sp.</i> .....	79
Tabela 27 - Análise energética do processo por equipamento e temperatura de reação .....	85
Tabela 28 - Consumos específicos de energia por temperatura de operação .....	86
Tabela A1 - Entalpia de formação dos sólidos ( $\Delta H_{sform}$ ) .....	96
Tabela A2 - Capacidade calorífica dos sólidos ( $C_{Ps}$ ) .....	97
Tabela A3 - Volume molar dos sólidos ( $V_m$ ) .....	98
Tabela A4 - Massa molecular (MW) .....	99
Tabela A5 - Propriedades escalares dos fluidos puros .....	100
Tabela A6 - Capacidade calorífica dos gases ideais ( $C_{PIG}$ ) .....	102

Tabela A7 - Entalpia de vaporização ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ).....	103
Tabela A8 - Parâmetro adicional para o cálculo da entalpia de vaporização (DHVLTD).....	104
Tabela A9 - Parâmetro adicional para o cálculo da entalpia de vaporização (DHVLWT).....	104
Tabela A10 - Pressão de vapor ( $P_{\text{vap}}$ ).....	105
Tabela A11 - Parâmetro adicional para o cálculo da pressão de vapor (WAGNER25).....	106
Tabela C1 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Chlorella sp.</i> a 25% de teor mássico.....	109
Tabela C2 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Isochrysis sp.</i> a 25% de teor mássico.....	110
Tabela C3 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Spirulina sp.</i> a 25% de teor mássico.....	111
Tabela C4 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Nannochloropsis sp.</i> a 25% de teor mássico.....	112
Tabela C5 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Pavlova sp.</i> a 25% de teor mássico.....	113
Tabela C6 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Chlorella sp.</i> a 20% de teor mássico.....	114
Tabela C7 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Isochrysis sp.</i> a 20% de teor mássico.....	115
Tabela C8 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Spirulina sp.</i> a 20% de teor mássico.....	116
Tabela C9 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Nannochloropsis sp.</i> a 20% de teor mássico.....	117

Tabela C10 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Pavlova sp.</i> a 20% de teor mássico.....	118
Tabela C11 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Chlorella sp.</i> a 20% de teor mássico.....	119
Tabela C12 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Isochrysis sp.</i> a 20% de teor mássico.....	120
Tabela C13 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Spirulina sp.</i> a 20% de teor mássico.....	121
Tabela C14 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Nannochloropsis sp.</i> a 20% de teor mássico.....	122
Tabela C15 - Composição de entrada considerando a microalga <i>Pavlova sp.</i> a 20% de teor mássico.....	123



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS



B-1	Bomba
C	Carboidratos
C-1	Resfriador
C <sub>água residual</sub>	Fração mássica da fase aquosa na corrente de saída
Cat-HTR™	<i>Catalytic Hydrothermal Reactor</i>
C <sub>bio-óleo</sub>	Fração mássica de bio-óleo na corrente de saída do reator
CELL	Celulose
METS	Metionina
PHES	Fenilalanina
PROS	Prolina
ASPS	Ácido aspártico
GLYS	Glicina
SERS	Serina
ARGS	Arginina
TRIC16S	Tripalmitina
TRIC18S	Gliceril triestearato
TRIC19S	Triglicerídeo do ácido esteárico
HEXS	1-Hexacoseno
PHYS	Fitol
CHOLS	Colesterol
CAO	Óxido de cálcio
CHAR	Carvão
C <sub>gases</sub>	Fração mássica da fase gasosa na corrente de saída
CND	Contribuição Nacionalmente Determinada
COP21	21 <sup>a</sup> Conferência das Partes
C <sub>PIG</sub>	Capacidade calorífica dos gases ideais
CP <sub>s</sub>	Capacidade calorífica do sólido
C <sub>sólidos</sub>	Fração mássica da fase sólida na corrente de saída
CSTR	<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>
DHVLTD	Entalpia de vaporização no ponto triplo
DHVLWT	Entalpia de vaporização no ponto de ebulição normal
E <sub>exp</sub>	Erro relativo em relação aos dados experimentais



E <sub>ref</sub>	Erro relativo em relação ao artigo de referência
F-1	Filtro
FORM	Formaldeído
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
CH <sub>4</sub>	Metano
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
FUR	Furfural
HMF	5-HMF
MET	Metionina
PHE	Fenilalanina
PRO	Prolina
GLY	Glicina
PYLI	Pirrolidina
PHEA	Feniletilamina
STYR	Estireno
PYLIDIN	1-Etil-2-Pirrolidinona
METPYR	1-Metilpirrol
INDOLE	Indol
C16	Ácido palmítico
C18	Ácido esteárico
C19	Ácido nonadecanoico
C16AMIDE	Hexadecanamida
C18AMIDE	Estearamida
HEX	1-hexacoseno
NEOP	Neofitadieno
CHOL	Colesta-3,5-dieno
GLU	Glicose
FRU	Frutose
AA	Ácido acético
H <sub>2</sub> O	Água
ASP	Ácido aspártico
SER	Serina

ARG	Arginina
NH <sub>3</sub>	Amônia
GLYA	Ácido glicólico
MALA	Ácido málico
PYRA	Ácido pirúvico
GLYC	Glicerol
H-1	Aquecedor
HDM	<i>Hydrodemetallization</i>
HDO	<i>Hydrodeoxygenation</i>
HTL	Liquefação hidrotérmica
HTU	<i>Hydrothermal upgrading</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
K	Constante de taxa de reação
k <sub>0</sub>	Fator pré-exponencial
e	Número de Euler
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura absoluta
L	Lipídios
$\dot{m}_{\text{água residual}}$	Vazão mássica da fase aquosa
$\dot{m}_{\text{biomassa seca}}$	Vazão mássica de biomassa seca alimentada ao reator
$\dot{m}_{\text{bio-óleo}}$	Vazão mássica de bio-óleo
$\dot{m}_{\text{cinzas}}$	Vazão mássica de cinzas
$\dot{m}_{\text{gases}}$	Vazão mássica da fase gasosa
$\dot{m}_{\text{hidrocarvão}}$	Vazão mássica de hidrocarvão
$\dot{m}_{\text{subcomponente}}$	Vazão mássica de um subcomponente
X <sub>macrocomponente</sub>	Fração mássica do macrocomponente na biomassa
y <sub>subcomponente</sub>	Fração mássica do subcomponente dentro do macrocomponente
MW	Massa molar
P	Proteínas
P <sub>c</sub>	Pressão crítica
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
P <sub>vap</sub>	Pressão de vapor

RCAT-HTL	<i>Reliance catalytic hydrothermal liquefaction</i>
RHTL-1	Reator HTL
RKS-BM	<i>Redlich–Kwong–Soave equation of state with Boston–Mathias mixing rules</i>
SUSTEPS	<i>Sustainable, Secure, and Competitive Energy Through Scaling Up Advanced Biofuel Generation</i>
$T_c$	Temperatura crítica
TRL	<i>Technology readiness level</i>
V-1	Válvula redutora de pressão
$V_m$	Volume molar
WAGNER25	Parâmetros da equação de Wagner para o cálculo da pressão de vapor
WSA	<i>World Steel Association</i>
$Z_c$	Fator crítico
$\Delta G_{\text{form}}$	Energia de Gibbs de formação
$\Delta H_{\text{form}}$	Entalpia de formação
$\Delta H_{\text{sform}}$	Entalpia de formação do sólido
$\Delta H_{\text{vap}}$	Entalpia de vaporização
$\eta_{\text{água residual}}$	Rendimento mássico da fase aquosa
$\eta_{\text{bio-óleo}}$	Rendimento mássico de bio-óleo
$\eta_{\text{exp}}$	Rendimento de bio-óleo bruto experimental
$\eta_{\text{ref}}$	Rendimento de bio-óleo bruto do artigo de referência
$\eta_{\text{gases}}$	Rendimento mássico da fase gasosa
$\eta_{\text{sólidos}}$	Rendimento mássico da fase sólida
$\rho_s$	Densidade do sólido
$\Omega$	Fator acêntrico

## CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

### 1.1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a busca por novas fontes energéticas cresceu com o desenvolvimento tecnológico e o aumento da população mundial, em razão da dependência da humanidade de recursos escassos, como carvão mineral, petróleo e gás natural, para a produção de energia. Dessa maneira, a possibilidade de esgotamento desses recursos e seu elevado potencial poluidor intensificaram a pesquisa e o desenvolvimento de fontes renováveis para geração de energia. Nesse contexto, as microalgas surgem como uma promissora alternativa para a promoção da sustentabilidade, uma vez que constituem uma fonte de biomassa para a produção de biocombustíveis, sendo caracterizadas por altas taxas de crescimento, elevada produtividade por área cultivada e capacidade de crescer em ambientes não propícios para culturas alimentares (Maliha & Abu-Hijleh, 2023).

No mundo, segundo dados divulgados em 2023 pela *International Energy Agency* (IEA), as principais fontes energéticas utilizadas ainda provêm de combustíveis fósseis, como gás natural, petróleo e carvão mineral, que correspondem, respectivamente, a 23,6%, 29,5% e 27,2% da matriz energética global. Em contrapartida, fontes renováveis como energia solar, eólica e geotérmica representaram juntas 2,7% da matriz energética mundial, enquanto a energia hidráulica e a biomassa corresponderam a 2,5% e 9,5%, respectivamente. Esses dados reforçam a necessidade de desenvolvimento e expansão de tecnologias energéticas renováveis mais eficientes e economicamente viáveis, capazes de ampliar sua participação na matriz energética global (IEA, 2023).

As consequências da dependência global de fontes energéticas poluentes e das emissões intensivas de gases de efeito estufa têm provocado impactos ambientais significativos, evidenciados por fenômenos associados ao aquecimento global, como o aumento do nível dos oceanos, alterações nos regimes de precipitação, ocorrência de eventos climáticos extremos e intensificação de desastres ambientais. Nesse contexto, na 21ª Conferência das Partes (COP21), realizada em Paris, foi adotado um acordo internacional com o objetivo de fortalecer a resposta global às mudanças climáticas. O acordo foi aprovado por 195 países, que assumiram o compromisso de limitar o aumento da temperatura média global a menos de 2 °C acima dos níveis pré-industriais, com esforços para restringir esse aumento a 1,5 °C. Para isso, os países signatários devem apresentar suas Contribuições Nacionalmente Determinadas (CND), estabelecendo metas de redução das emissões de gases de efeito estufa (Ministério do Meio Ambiente, 2017).

Para estabilizar o aumento da temperatura global, as emissões líquidas de dióxido de carbono, um dos principais gases de efeito estufa, precisam atingir valores próximos de zero. Esse conceito, conhecido como net-zero, consiste na redução das emissões de carbono por meio do desenvolvimento de sistemas energéticos capazes de fornecer serviços essenciais sem adicionar CO<sub>2</sub> à atmosfera. Essa transição energética exige mudanças estruturais e tecnológicas, além de investimentos significativos voltados à descarbonização das atividades industriais (Davis *et al.*, 2018).

Entre os setores industriais com maiores emissões de dióxido de carbono destacam-se as indústrias de produção de aço e de cimento, responsáveis por cerca de 7% a 9% (IEA, 2023) e 7,1% (*Global Carbon Budget*, 2022) das emissões globais, respectivamente. No caso da siderurgia, o uso de carvão é fundamental para a redução do minério de ferro nos altos-fornos e, de acordo com dados da *World Steel Association* (WSA), esse processo emite aproximadamente 1,8 toneladas de dióxido de carbono para cada tonelada de aço produzida (WSA, 2023). De forma semelhante, na indústria do cimento, a reação de calcinação do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) em óxido de cálcio (CaO) gera quantidades significativas de dióxido de carbono (Dean *et al.*, 2011), resultando em cerca de 0,6 toneladas de CO<sub>2</sub> por tonelada de cimento produzido (IEA, 2023). Além disso, ambos os processos demandam elevadas temperaturas, frequentemente obtidas por meio da queima de combustíveis fósseis, o que contribui adicionalmente para a emissão de gases de efeito estufa (Davis *et al.*, 2018).

Nesse contexto, a integração entre esses setores industriais e o cultivo de microalgas apresenta-se como uma estratégia promissora dentro de uma abordagem de economia circular. A utilização de gases de combustão ricos em CO<sub>2</sub> como fonte de carbono para o cultivo de microalgas permite associar a mitigação de emissões à produção de biomassa destinada à geração de biocombustíveis. Essa abordagem integrada oferece benefícios ambientais e econômicos, promovendo o uso mais eficiente dos recursos e reduzindo o impacto climático de setores tradicionalmente intensivos em emissões de carbono.

Dessa forma, a descarbonização de setores como os de aço e cimento torna-se fundamental para o avanço de sistemas energéticos com emissões líquidas próximas de zero, exigindo o desenvolvimento de soluções inovadoras baseadas na integração de processos, na eficiência energética e na adoção de tecnologias como a captura e o aproveitamento de dióxido de carbono.

A modelagem de processos utilizando ferramentas computacionais mostra-se uma abordagem relevante para apoiar o desenvolvimento dessas tecnologias sustentáveis. Por meio

da simulação de processos termoquímicos, é possível estimar o comportamento de sistemas em diferentes condições operacionais, prever rendimentos, otimizar parâmetros de processo e realizar balanços de massa e energia, permitindo a obtenção de estimativas técnicas antes da construção de unidades piloto ou em escala industrial.

Apesar do crescente interesse na conversão de microalgas por liquefação hidrotérmica, a ausência de biorrefinarias comerciais que integrem a captura de CO<sub>2</sub> com a conversão dessa biomassa ainda limita a disponibilidade de dados operacionais e dificulta avaliações mais abrangentes do desempenho do processo. Além disso, estudos de modelagem presentes na literatura utilizam representações simplificadas das reações envolvidas ou dependem da utilização de *scripts* externos para a solução de problemas de convergência em simuladores de processos. Nesse contexto, o desenvolvimento de modelos cinéticos capazes de representar de forma detalhada a decomposição da biomassa e a formação das diferentes fases do processo torna-se relevante para ampliar a compreensão da liquefação hidrotérmica de microalgas. Assim, este trabalho propõe o desenvolvimento e a implementação de um modelo cinético detalhado para o processo de liquefação hidrotérmica de microalgas no simulador Aspen Plus, estruturado a partir de parâmetros cinéticos derivados da literatura e implementado integralmente no ambiente do simulador em um reator tubular. O modelo permite representar a formação das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida, bem como das principais espécies químicas associadas a cada uma delas, contribuindo para análises mais integradas do comportamento do processo e para estudos futuros de viabilidade energética e tecnológica de sistemas de biorrefinarias baseadas em microalgas.

Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa é estudar, por meio da modelagem em Aspen Plus, o processo de liquefação hidrotérmica de microalgas de forma isolada, no contexto da integração de biorrefinarias a setores industriais poluentes, como os de aço e cimento, considerando que essas microalgas podem ser cultivadas a partir dos gases de combustão gerados nesses processos. Dessa maneira, o estudo visa não apenas à obtenção de rendimentos da fase oleosa, mas também à análise das demais fases formadas durante o processo, aquosa, gasosa e sólida, bem como das principais espécies químicas associadas a cada uma delas, contribuindo tecnicamente para a avaliação da viabilidade da integração desse processo em sistemas industriais baseados em biorrefinarias.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver e aplicar um modelo de simulação do processo de liquefação hidrotérmica de microalgas no *software* Aspen Plus, a fim de avaliar a influência da composição da biomassa e das condições operacionais na distribuição de produtos (fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida) e no desempenho energético do processo.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- a) Desenvolver e implementar no Aspen Plus um modelo representativo do processo de liquefação hidrotérmica de microalgas, incorporando a rede de reações e os parâmetros cinéticos reportados na literatura;
- b) Avaliar a influência da composição da biomassa de diferentes espécies de microalgas na distribuição dos produtos formados no processo de HTL;
- c) Analisar o efeito da temperatura de reação sobre os rendimentos das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida;
- d) Investigar o impacto do teor de biomassa na corrente de alimentação sobre a composição e os rendimentos dos produtos do processo;
- e) Avaliar o consumo energético do processo em diferentes temperaturas;
- f) Validar o modelo desenvolvido por meio da comparação dos rendimentos simulados com dados experimentais reportados na literatura;
- e) Avaliar a qualidade do bio-óleo bruto formado por meio do diagrama de Van Krevelen;

## 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No Capítulo 1, apresenta-se uma introdução ao tema, abordando conceitos como a atual dependência mundial de fontes de energia escassas e poluentes, em especial os combustíveis fósseis, bem como medidas que incentivam a transição energética e a redução das emissões de dióxido de carbono. Destaca-se que gases de combustão ricos em CO<sub>2</sub>, provenientes de setores industriais intensivos em emissões, como as indústrias cimenteira e siderúrgica, podem ser utilizados no cultivo de microalgas. Essas microalgas podem, posteriormente, ser submetidas a processos de liquefação hidrotérmica (HTL), refinamento e destilação, visando à produção de biocombustíveis comerciais. É discutido que a integração entre setores industriais poluentes e biorrefinarias apresenta potencial para impactar positivamente o setor energético, ao permitir a descarbonização e a produção simultânea de biocombustíveis líquidos. Ressalta-se, ainda, a

necessidade de avanços científicos voltados ao aumento da maturidade tecnológica e ao escalonamento desses processos. Nesse contexto, a análise de processos em softwares de simulação, como o Aspen Plus, mostra-se uma ferramenta relevante, permitindo a avaliação de rendimentos, tempos de residência e consumo energético, bem como a obtenção de dados úteis para a análise de viabilidade do processo.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica que contextualiza o papel dos biocombustíveis na geração de energia, destacando seus benefícios ambientais associados à sustentabilidade e à valorização de resíduos. São discutidas as vantagens do uso de microalgas como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, especialmente por meio de processos termoquímicos, como a liquefação hidrotérmica. Apresenta-se, ainda, uma revisão detalhada sobre o processo de HTL, abordando suas condições operacionais, mecanismos reacionais, tipos de reatores empregados e o comportamento da água sob condições subcríticas e supercríticas, considerando as alterações de suas propriedades físico-químicas associadas ao diagrama de fases. Ademais, descreve-se de forma sucinta o conceito de integração de biorrefinarias a setores industriais intensivos em emissões, com menção ao projeto *Sustainable, Secure, and Competitive Energy Through Scaling Up Advanced Biofuel Generation (SUSTEPS)*, que motivou o desenvolvimento deste trabalho. Ressalta-se que o presente estudo foca, de maneira isolada, na modelagem da etapa reacional da HTL.

O Capítulo 3 evidencia a metodologia empregada, desenvolvida para garantir a coerência teórica e computacional na modelagem do processo de liquefação hidrotérmica de microalgas. As etapas foram estruturadas com base em referências consolidadas na literatura, visando reproduzir fielmente os fenômenos físico-químicos do processo e possibilitar a avaliação cinética em condições controladas de simulação. São apresentadas as etapas referentes à caracterização da biomassa, à definição da composição química das espécies modeladas, à escolha dos componentes representativos das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida, além da formulação da rede reacional e dos parâmetros cinéticos associados. O capítulo também contempla a descrição dos modelos termodinâmicos aplicados ao cálculo das propriedades físico-químicas, bem como as equações utilizadas para estimar os rendimentos e as composições dos produtos obtidos.

No Capítulo 4, apresenta-se a aplicação prática do modelo de liquefação hidrotérmica de microalgas desenvolvido, por meio de sua implementação no Aspen Plus. O objetivo central é explicar como o modelo pode ser desenvolvido no *software*, de modo a traduzir, de forma computacional, os fenômenos físico-químicos descritos na metodologia, permitindo a obtenção de resultados representativos do processo. Para isso, foram definidas as propriedades

termodinâmicas dos compostos envolvidos, as condições de operação e a configuração detalhada dos equipamentos que compõem o fluxograma do processo. A modelagem baseia-se na metodologia proposta por Shia & Yu (2023), adaptada neste estudo para um reator tubular, em substituição ao reator contínuo de tanque agitado, originalmente utilizado pelos autores. As etapas subsequentes deste capítulo descrevem a definição das propriedades físico-químicas, das condições de contorno e dos parâmetros operacionais, bem como a estrutura completa do modelo implementado no Aspen Plus.

No Capítulo 5, são apresentados os resultados dos cálculos das composições de entrada, bem como os rendimentos e as composições dos principais produtos formados ao longo do processo reacional. Os rendimentos e as composições são atrelados à variação de parâmetros operacionais, como as espécies de microalgas, a temperatura e o teor de água na corrente de entrada do processo. Além disso, é realizada a validação dos resultados obtidos por meio da comparação com dados experimentais da literatura. É comentado como as frações de carboidratos, lipídeos, proteínas e cinzas impactam os resultados, destacando sua similaridade com o mecanismo reacional, bem como as limitações do modelo e o impacto das condições operacionais. Por fim, é apresentada uma análise energética do processo, buscando analisar o balanço energético do processo em comparação à produção de bio-óleo bruto.

Por fim, o Capítulo 6 apresenta as principais conclusões da pesquisa, com foco na análise comparativa e na interpretação dos resultados.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura, abordando o papel dos biocombustíveis na matriz energética e seus impactos positivos para a sustentabilidade e o meio ambiente, especialmente no que diz respeito ao aproveitamento de resíduos e promoção de economia circular. São exploradas as vantagens das microalgas como fonte alternativa para a produção de biocombustíveis, bem como a importância dos processos termoquímicos na conversão da biomassa em produtos de valor energético. Além disso, é realizada uma análise detalhada da tecnologia de liquefação hidrotérmica, incluindo suas principais condições operacionais, as reações envolvidas, os equipamentos empregados nesse tipo de processo e o impacto das propriedades da água na decomposição da biomassa.

### 2.1 BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

As fontes energéticas alternativas são fundamentais para a sustentabilidade e para a diversificação energética. Nesse sentido, a biomassa oferece uma alternativa aos combustíveis fósseis, já que, por meio de seu ciclo do carbono, a quantidade de gases nocivos emitidos ao longo dos processos de geração de energia é praticamente equivalente à quantidade de carbono absorvida pela biomassa por meio de sua fotossíntese, possibilitando emissões líquidas próximas a zero (Gabrielli *et al.*, 2020).

Esses recursos destacam-se como uma fonte promissora de energia, seja por meio da obtenção de biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos, ou pela produção de eletricidade a partir de sua queima direta (Yang *et al.*, 2022).

Os biocombustíveis sólidos, derivados de biomassa, são majoritariamente utilizados como fonte de energia primária em setores industriais, para a geração de energia térmica e de eletricidade, por meio de sistemas baseados, por exemplo, no ciclo Rankine (Malico *et al.*, 2019), mas também podem ser utilizados para produzir líquidos e gases com elevado potencial energético, por meio de processos termoquímicos de decomposição. Os líquidos, como o etanol, o biodiesel e o bioquerosene para aviação, são usados no setor de transportes, substituindo os combustíveis tradicionais a base de recursos fósseis. Já os biocombustíveis gasosos, como o biogás e o gás de síntese, são utilizados para geração de energia térmica e elétrica e em sistemas de aquecimento industriais e domésticos (Saleem, 2022).

A diversidade de fontes de biomassa, como as provenientes de culturas alimentícias, material lignocelulósico, algas e resíduos, permite que diferentes regiões explorem suas próprias matérias-primas características, maximizando a produção de biocombustíveis. Além

disso, com a diversificação da matriz energética, há a redução da dependência de combustíveis fósseis importados, o que é relevante para países que buscam aumentar sua autossuficiência energética (Saleem, 2022).

A aplicação da biomassa como vetor energético também contribui para o desenvolvimento de políticas públicas voltadas à valorização de resíduos e ao estímulo à economia circular. Historicamente, incentivos fiscais e marcos regulatórios, como o Proálcool e a lei dos combustíveis do futuro, têm promovido a consolidação do mercado de biocombustíveis e impulsionado investimentos em infraestrutura, o que amplia e fomenta cadeias produtivas regionais, gerando emprego e renda (Starling *et al.*, 2025).

Além disso, avanços relacionados ao desenvolvimento de tecnologias de conversão, como a liquefação hidrotérmica, têm ampliado a variedade de insumos para a geração de biocombustíveis e promovido a integração de rotas tecnológicas, o que permite um uso eficiente dos recursos e eleva o rendimento energético. Nesse âmbito, as microalgas desempenham um papel estratégico devido à sua alta taxa de crescimento e capacidade de capturar e converter CO<sub>2</sub> em biomassa. Seu cultivo pode ser realizado em áreas não agrícolas, utilizando efluentes industriais e resíduos orgânicos como fonte de nutrientes, promovendo a economia circular. A pesquisa voltada à otimização dos sistemas de produção de energia a partir de microalgas busca melhorar a eficiência da conversão da biomassa em combustíveis renováveis, reduzir custos operacionais e ampliar a viabilidade comercial dessa tecnologia (Chen & Quinn, 2021).

Dessa forma, a biomassa não apenas atende à demanda por energia, mas também atende a preocupações ambientais, contribuindo para uma matriz energética mais diversificada. A utilização eficaz de resíduos agroindustriais e urbanos, o cultivo de material orgânico e a pesquisa sobre formas de melhorar a viabilidade de sistemas de produção de energia à base de biomassa oferecem alternativas para a gestão de resíduos, promovem o desenvolvimento econômico e geram benefícios ambientais ao reduzir as emissões de gases de efeito estufa.

## **2.2 PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA**

Os processos termoquímicos para geração de energia, a partir de biomassa, utilizam equipamentos que permitem que reações químicas ocorram em condições específicas de pressão e temperatura, com o objetivo de converter materiais orgânicos em formas utilizáveis de energia, como biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos (Brown, 2019).

A conversão termoquímica desempenha um papel fundamental na decomposição térmica dos recursos orgânicos e o controle das condições de operação dos processos garante que a biomassa seja transformada em combustíveis de maneira eficiente, contribuindo para uma

maior viabilidade do processo produtivo (Muh *et al.*, 2021).

A produção de biocombustíveis por processos termoquímicos envolve quatro métodos principais, a pirólise, a gaseificação, a combustão e a liquefação hidrotérmica (HTL). A pirólise e a gaseificação são processos realizados em condições de baixo ou nenhum oxigênio, de modo que, na pirólise, a biomassa é aquecida a 300 °C a 700 °C, decompondo-se em bio-óleo, bio-carvão e gases. Já na gaseificação, o processo ocorre em temperaturas mais altas, entre 800 °C e 1000 °C, transformando a biomassa em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono. Em contraste, no processo de combustão, a biomassa, em altas temperaturas e na presença de oxigênio, produz calor como fonte de aquecimento direto e para geração de eletricidade (Brown, 2019).

Já a liquefação hidrotérmica opera em altas pressões e temperaturas, utilizando água em condições subcríticas (250–374 °C e 4–22 MPa) ou outros solventes como meio reacional, convertendo a biomassa em um bio-óleo bruto que, de maneira semelhante ao petróleo, pode ser refinado para produzir combustíveis líquidos (Brown, 2019). A HTL, por apresentar como característica um meio reacional constituído por solventes líquidos e, conseqüentemente, gerar produtos de interesse na fase líquida, apresenta uma vantagem significativa em relação a outros processos termoquímicos, já que dispensa operações posteriores de secagem, reduzindo investimentos relacionados a esse equipamento e gastos com energia elétrica.

### **2.3 LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA (HTL)**

A liquefação hidrotérmica é um processo de conversão termoquímica utilizado para transformar biomassa em produtos de valor agregado, como bio-óleo bruto, hidrocarvão, água residual e gases, utilizando água ou outros solventes como meio reacional. Este processo é adequado para a conversão de matérias-primas com alto teor de umidade, como as microalgas, em biocombustíveis líquidos, eliminando etapas de secagem, resultando em economia de energia em comparação com outros processos termoquímicos, o que melhora a viabilidade econômica do sistema (Low & Yee, 2021).

A decomposição da matéria orgânica ocorre em reatores de aço inoxidável, equipados com sistemas de aquecimento e resfriamento. O processo ocorre em ambientes de alta pressão e temperatura, geralmente entre 4 MPa e 25 MPa e 250 °C e 400 °C, respectivamente (Low & Yee, 2021). Segundo Shia & Yu (2023), a relação entre a entrada de biomassa e o solvente utilizado deve ser inferior a 35% e o tempo de residência pode variar de 1 a 90 minutos. Além disso, a concentração típica dos produtos da HTL pode ser definida entre 10% e 73% para o bio-óleo bruto, entre 8% e 20% para os gases e entre 0,2% e 0,5% para o hidrocarvão (Pandey,

2019).

As reações envolvidas na liquefação hidrotérmica de materiais orgânicos compreendem três etapas principais: despolimerização, decomposição e recombinação. Inicialmente, a biomassa é despolimerizada e decomposta em compostos altamente reativos, que, posteriormente, se polimerizam para formar os produtos de interesse. Nesse contexto, a matéria é degradada por meio da quebra de sua estrutura polimérica, por meio de uma série de reações químicas, como hidrólise, desidratação, desidrogenação, desoxigenação e descarboxilação. Em seguida, os fragmentos formados passam pelo processo de repolimerização, resultando na formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos (Gollakota *et al.*, 2018).

A HTL permite a recuperação de nutrientes, como compostos a base de nitrogênio, fósforo, potássio e carbono, através da água residual, que podem ser reciclados, contribuindo para um ciclo de produção mais sustentável e eficiente (Jones *et al.*, 2014).

Como a liquefação hidrotérmica é um processo em que os custos de investimento são elevados, a análise econômica e a modelagem do sistema são fundamentais para avaliar a viabilidade de sua implementação. As escolhas relacionadas ao tipo de reator, como um reator de fluxo contínuo ou de leito fixo, além dos parâmetros de operação e da biomassa utilizada, impactam diretamente os custos e a eficiência do processo (Shia & Yu, 2023).

## 2.4 REATOR HTL

No reator HTL, a água ou outros solventes tornam-se reativos, permitindo que a biomassa se decomponha em um bio-óleo bruto e outros produtos de interesse por meio do processo de liquefação hidrotérmica (Moser *et al.*, 2021). Como se trabalha próximo da temperatura crítica da água, pequenas variações nas condições operacionais podem causar mudanças significativas na pressão de vapor, densidade líquida, constante dielétrica e poder solvente da água, dessa forma, a variação de parâmetros como a temperatura e a pressão possui impacto significativo na forma com que a biomassa é decomposta (Jones *et al.*, 2014).

O diagrama de fases da água, apresentado na Figura 01, é fundamental para compreender o comportamento dessas propriedades. Abaixo de 374 °C e 22,1 MPa, a água existe em estados líquido e vapor distintos, contudo, ao atingir o ponto crítico, ocorre a transição para o estado supercrítico, no qual não há mais distinção entre fases líquida e gasosa. Nesse estado, a água apresenta propriedades intermediárias com densidade semelhante à de líquidos, mas difusividade e viscosidade comparáveis às de gases, o que cria um meio reacional eficiente para a decomposição de compostos orgânicos complexos presentes na biomassa (Pedersen, 2016).

Em condições subcríticas, a água mantém características de solvente polar, mas sua constante dielétrica diminui. Essa redução de polaridade torna a água mais apta a dissolver compostos orgânicos hidrofóbicos, como lipídios, favorecendo a formação do bio-óleo bruto. Além disso, o aumento da constante de ionização da água nessas temperaturas gera concentrações mais elevadas de íons  $H^+$  e  $OH^-$ , que atuam como catalisadores naturais em reações de hidrólise e despolimerização, acelerando a quebra das macromoléculas da biomassa (Pedersen, 2016).

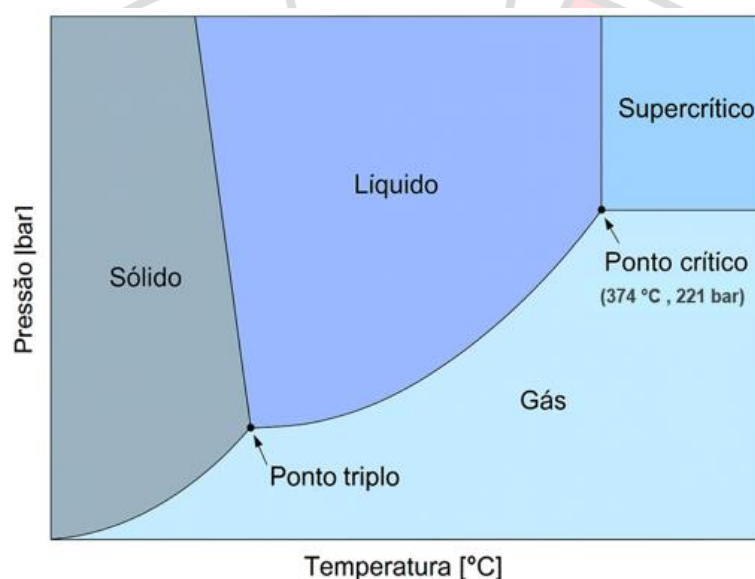


Figura 01 - Diagrama de fases da água. Adaptado de Pedersen (2016).

O sistema do reator HTL inclui não apenas o reator em si, mas também equipamentos auxiliares, como trocadores de calor, bombas, válvulas, separadores e sistemas de recuperação de produtos (Moser *et al.*, 2021).

O design do reator HTL pode incluir diferentes configurações, a partir da utilização de reatores para processos contínuos, como o de fluxo pistonado (PFR) ou o de tanque agitado continuamente (CSTR), assim como reatores em batelada (Knorr *et al.*, 2013).

O estudo e a busca por dados sobre as reações químicas que ocorrem durante o processamento da biomassa no reator HTL são essenciais para compreender o processo. Dessa forma, a obtenção de uma rede de reações e de seus dados cinéticos torna-se crucial para simular a conversão da biomassa em produtos sob diferentes condições operacionais, a fim de verificar a viabilidade do processo (Moser *et al.*, 2021).

Não há consenso quanto às principais condições de operação da liquefação hidrotérmica. Algumas referências indicam que os parâmetros operacionais do reator HTL, como temperatura e pressão para a conversão de microalgas, variam entre 250 °C e 375 °C e entre 10 MPa e 20 MPa (Zhu *et al.*, 2019). Por outro lado, Mishra *et al.* (2022) apontam que as

principais condições operacionais do processo incluem uma temperatura de reação entre 250 °C e 400 °C e uma pressão entre 10 MPa e 35 MPa.

## 2.5 REAÇÕES REPRESENTATIVAS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

Existem diferentes formas de representar as reações envolvidas na degradação da biomassa de microalgas durante a liquefação hidrotérmica. Segundo Moser *et al.* (2021), o processo começa com a hidrólise da biomassa, na qual macromoléculas complexas são decompostas em monômeros mais simples; no caso dos lipídeos, isso envolve a conversão de triglicerídeos em ácidos graxos livres e glicerol, cujos ácidos graxos podem sofrer reações, como a descarboxilação, levando à formação de alcanos e alcenos, componentes-chave do bio-óleo bruto.

No caso das proteínas, a hidrólise resulta na obtenção de aminoácidos que, quando submetidos a um processo de desaminação, produzem amônia e ácidos orgânicos, componentes da água residual. Os ácidos orgânicos formados podem sofrer descarboxilação e redução, produzindo hidrocarbonetos e álcoois, respectivamente, o que contribui para o rendimento global do bio-óleo bruto.

Os carboidratos são hidrolisados em açúcares simples, como a glicose, que pode ser desidratada para formar furanos e outros intermediários reativos, que irão compor tanto a água residual quanto o bio-óleo bruto, por meio de reações de ciclização e oligomerização. Além disso, os compostos derivados da desidratação da glicose podem passar por polimerização para a obtenção de biocarvão.

Já a lignina, após ser hidrolisada, pode sofrer despolimerização, o que leva à formação de compostos fenólicos que contribuem para a composição final do biocarvão e do bio-óleo bruto. Adicionalmente, gases são formados ao longo de processos reacionais como a descarboxilação e a desaminação, nos quais se obtêm dióxido de carbono e amônia, respectivamente.

Por outro lado, de acordo com o modelo proposto por Shia & Yu (2023), os carboidratos decompõem-se em monossacarídeos, principalmente glicose, para os quais as reações geram compostos como frutose, furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácidos, gases e carvão.

A liquefação hidrotérmica envolve reações de decomposição que se iniciam com a clivagem das cadeias poliméricas dos constituintes principais, como carboidratos e proteínas, que se decompõem em ácidos orgânicos e aminas, enquanto os lipídeos liberam ácidos graxos ao reagirem com a água. Além disso, as reações de Maillard entre carboidratos e proteínas formam moléculas maiores que integram o bio-óleo bruto.

Ainda, no modelo estão incluídos compostos voláteis e amidas, além da representação das cinzas como um composto inerte, devido à incerteza quanto ao seu mecanismo reacional.

O mecanismo reacional proposto por Shia & Yu (2023) pode ser visualizado na Figura 02.

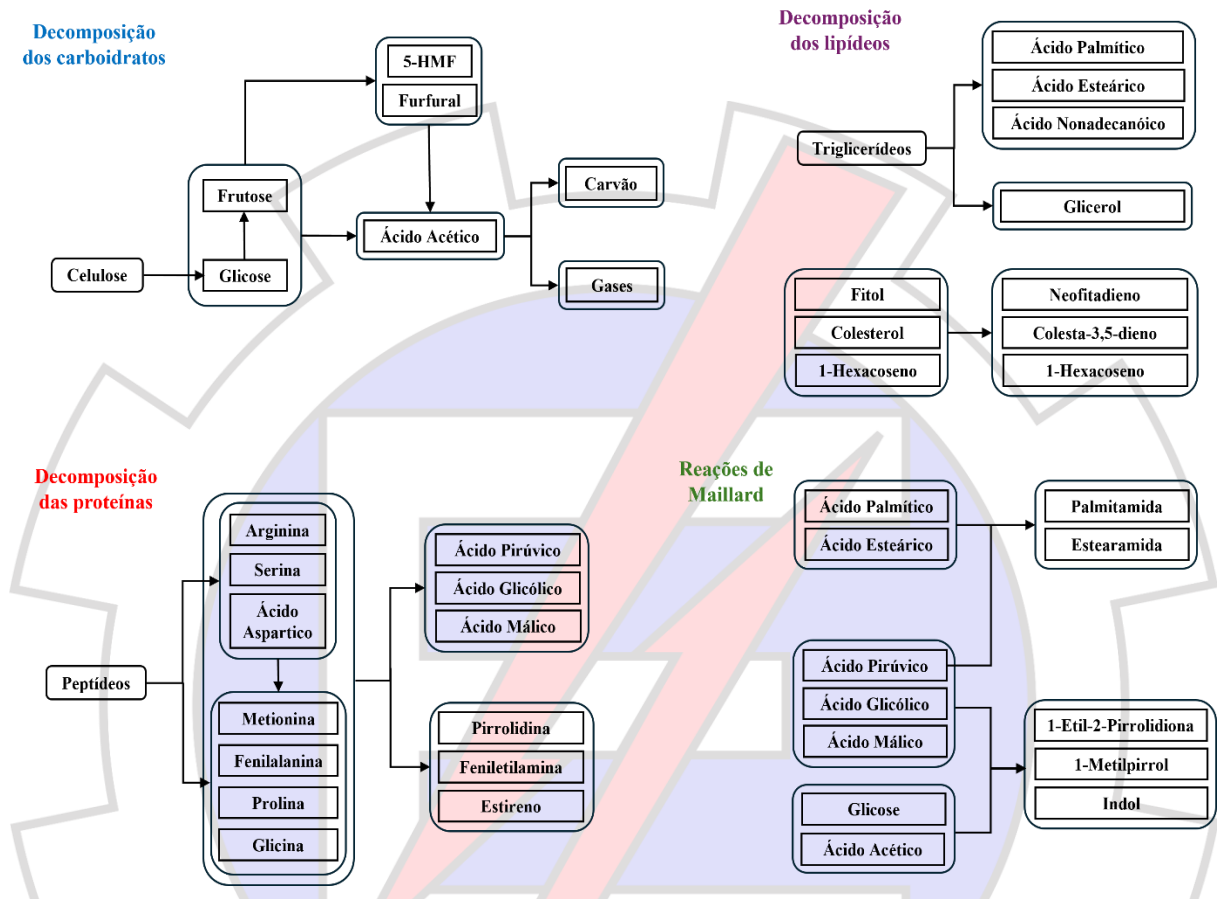


Figura 02 - Mecanismo reacional do processo de HTL. Adaptado de Shia & Yu (2023).

## 2.6 DESEMPENHO EXPERIMENTAL DA HTL DE MICROALGAS

A liquefação hidrotérmica é uma tecnologia termoquímica amplamente investigada para a conversão de biomassa úmida em combustíveis líquidos renováveis. Diferentemente de processos como pirólise ou gaseificação, a HTL permite o processamento direto de biomassa com elevado teor de umidade, eliminando a necessidade de secagem prévia, etapa que pode representar um consumo significativo de energia em rotas termoquímicas convencionais. Nesse processo, a biomassa é submetida a temperaturas tipicamente entre 250 °C e 400 °C e pressões elevadas, geralmente entre 10 e 25 MPa, mantendo a água em estado líquido ou próximo da condição subcrítica. Nessas condições, a água atua simultaneamente como solvente, reagente e meio de transferência de calor, promovendo a quebra das macromoléculas presentes na biomassa e a formação de uma mistura complexa de produtos (Castello *et al.*, 2018).

Durante a HTL, os principais constituintes da biomassa, como carboidratos, proteínas e lipídios, sofrem uma série de reações químicas, incluindo hidrólise, desidratação, desaminação, descarboxilação e polimerização. Essas reações resultam na formação de quatro fases principais: oleosa, aquosa, gasosa e sólida. O bio-óleo é o principal produto de interesse energético, sendo composto majoritariamente por hidrocarbonetos, compostos aromáticos, fenóis e ácidos orgânicos, enquanto a fase aquosa contém compostos oxigenados solúveis, como álcoois, ácidos carboxílicos e compostos nitrogenados. A fase gasosa é composta predominantemente por dióxido de carbono, além de pequenas quantidades de metano, hidrogênio e outros gases leves (Kumar, 2022).

Os rendimentos dessas fases dependem fortemente tanto da composição da biomassa quanto das condições operacionais do processo (Gollakota *et al.*, 2018). Estudos experimentais reportam que o rendimento de bio-óleo obtido a partir de microalgas geralmente varia entre 20% e 50% em base seca (Tian *et al.*, 2014), enquanto a fase aquosa pode representar entre 30% e 50% da massa inicial da biomassa (Jena *et al.*, 2011). Já a fração gasosa normalmente varia entre 5% e 20%, sendo composta majoritariamente por dióxido de carbono, enquanto os resíduos sólidos podem representar entre 5% e 25% dos produtos finais do processo (Tian *et al.*, 2014; Gollakota *et al.*, 2018). De modo geral, espécies de microalgas com maior teor lipídico tendem a apresentar maiores rendimentos de bio-óleo, enquanto aquelas com maior teor de proteínas e carboidratos tendem a gerar maiores quantidades de compostos solúveis na fase aquosa (Biller & Ross, 2011).

Entre os parâmetros operacionais mais relevantes da HTL destacam-se a temperatura de reação, o tempo de residência e a razão biomassa/água. A temperatura é frequentemente apontada como a variável mais influente na distribuição dos produtos, uma vez que temperaturas mais elevadas promovem maior conversão da biomassa e favorecem a formação de bio-óleo. No entanto, temperaturas excessivamente altas podem intensificar reações secundárias, resultando na formação de gases e compostos solúveis na fase aquosa. Estudos indicam que temperaturas entre 300 °C e 350 °C são frequentemente associadas aos maiores rendimentos de bio-óleo para diferentes espécies de microalgas (Peterson *et al.*, 2008).

O tempo de residência também exerce influência significativa sobre o processo, pois tempos mais longos podem favorecer reações secundárias de repolimerização e degradação térmica. Em geral, tempos de residência entre 10 e 60 minutos são reportados na literatura para experimentos de HTL em escala laboratorial. Além disso, a razão biomassa/água afeta diretamente a transferência de calor e a cinética das reações, sendo comum a utilização de suspensões contendo entre 10% e 30% de sólidos. Concentrações mais elevadas de biomassa

podem aumentar a produtividade do processo, mas também podem dificultar a transferência de calor e a mistura no interior do reator (Biller & Ross, 2011).

Apesar do potencial da HTL como tecnologia de conversão de biomassa, ainda existem diversos desafios associados à sua implementação em escala industrial. Entre os principais desafios destacam-se os elevados custos de cultivo e colheita das microalgas, as condições severas de operação do processo, que exigem equipamentos capazes de operar em altas temperaturas e pressões, e a necessidade de tratamento da fase aquosa gerada durante o processo. Além disso, o bio-óleo produzido pela HTL geralmente apresenta elevada concentração de oxigênio e nitrogênio, o que requer etapas adicionais de *upgrading*, como hidrotreamento catalítico, para torná-lo adequado ao uso como combustível (Jones *et al.*, 2014).

## 2.7 MODELAGEM DA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

A modelagem e simulação de processos de liquefação hidrotérmica (HTL) têm desempenhado um papel fundamental no avanço do conhecimento sobre a conversão termoquímica de biomassa em combustíveis líquidos. Devido à complexidade química da biomassa e à grande diversidade de compostos formados durante as reações de HTL, a representação desse processo em estudos computacionais requer diferentes estratégias de simplificação e aproximação. Nesse contexto, modelos matemáticos e simulações computacionais têm sido amplamente utilizados para compreender o comportamento do processo, prever a distribuição dos produtos e avaliar o impacto das condições operacionais sobre o desempenho da tecnologia (Peterson *et al.*, 2008).

Os primeiros estudos relacionados à modelagem da liquefação hidrotérmica surgiram principalmente entre as décadas de 1970 e 2000, período em que as pesquisas se concentravam principalmente na compreensão experimental das reações envolvidas na conversão da biomassa em meio aquoso. Nessa fase inicial, os modelos desenvolvidos tinham caráter predominantemente cinético e buscavam descrever as reações de decomposição dos principais constituintes da biomassa, como carboidratos, proteínas e lipídios. Esses modelos eram utilizados principalmente para compreender os mecanismos fundamentais do processo e estimar parâmetros cinéticos associados às reações de hidrólise, desidratação, descarboxilação e desaminação que ocorrem durante a HTL (Goudriaan & Peferoen, 1987; Minowa *et al.*, 1995; Kabyemela *et al.*, 1999; Sasaki *et al.*, 2000).

A partir dos anos 2000, com o aumento do interesse global por tecnologias de produção de biocombustíveis, os estudos de modelagem passaram a incorporar abordagens mais

abrangentes, integrando dados experimentais com modelos de conversão global da biomassa. Nessa abordagem, os constituintes da biomassa sofrem reações simplificadas capazes de reproduzir os rendimentos globais observados experimentalmente. Essa estratégia permitiu simplificar significativamente a representação do processo, tornando possível avaliar o impacto das variáveis operacionais sobre a distribuição dos produtos sem a necessidade de descrever detalhadamente todas as reações químicas envolvidas (Biller & Ross, 2011).

Com o avanço das ferramentas computacionais e o desenvolvimento de softwares de simulação de processos, especialmente a partir da década de 2010, a utilização de plataformas como o Aspen Plus® tornou-se cada vez mais comum na modelagem de sistemas de conversão de biomassa. Nesses modelos, a biomassa é frequentemente representada como um componente não convencional, cuja decomposição é descrita com base em sua composição elementar ou análise aproximada. Uma estratégia amplamente utilizada consiste na utilização de reatores do tipo RYield para decompor a biomassa em componentes convencionais representativos de sua composição química, permitindo posteriormente simular as reações responsáveis pela formação das diferentes fases do processo (Lozano *et al.*, 2019).

Diversos estudos têm adotado essa abordagem para representar a conversão da biomassa em bio-óleo, fase aquosa, gases e resíduos sólidos. Nessas simulações, os rendimentos das diferentes fases são frequentemente definidos com base em dados experimentais reportados na literatura ou em modelos cinéticos simplificados. Essa estratégia permite avaliar o comportamento global do processo e analisar o impacto de variáveis operacionais como temperatura, pressão, tempo de residência e composição da biomassa sobre a distribuição final dos produtos (Moser *et al.*, 2021; Shia & Yu, 2023).

Outra estratégia de modelagem explorada na literatura consiste no desenvolvimento de modelos cinéticos mais detalhados capazes de representar as rotas de conversão dos principais constituintes da biomassa. Nesse tipo de abordagem, carboidratos, proteínas e lipídios são tratados separadamente e convertidos em intermediários que posteriormente formam as diferentes fases do processo. Esses modelos permitem compreender de forma mais detalhada o impacto das condições operacionais sobre as rotas de reação e sobre a formação dos produtos finais, sendo particularmente úteis em estudos voltados à compreensão dos mecanismos químicos da HTL (Biller & Ross, 2016).

Além da representação das reações químicas envolvidas no processo, a modelagem da HTL também tem sido amplamente utilizada para avaliar aspectos energéticos e operacionais da tecnologia. Estudos como os de Jones *et al.* (2014) utilizaram modelos de simulação para investigar a integração energética do processo de liquefação hidrotérmica, analisando

estratégias de recuperação de calor e otimização do consumo energético do sistema. Essas análises são particularmente importantes considerando que o processo opera em condições severas de temperatura e pressão, o que pode resultar em elevados custos energéticos se não houver adequada integração térmica entre as correntes do processo.

Nos últimos anos, a literatura tem avançado significativamente no desenvolvimento de modelos integrados que combinam simulação de processos com análises de sustentabilidade e viabilidade econômica. Nesse contexto, diversos estudos têm integrado modelos de simulação com análises de ciclo de vida e análises técnico-econômicas, permitindo avaliar o desempenho ambiental e econômico da produção de biocombustíveis derivados da HTL ao longo de toda a cadeia produtiva. Essas abordagens são fundamentais para identificar os principais fatores que influenciam a viabilidade da tecnologia, como custo da biomassa, consumo energético do processo e rendimento de bio-óleo (Jones *et al.*, 2014; Shia & Yu, 2023; Moser *et al.*, 2021).

Mais recentemente, pesquisas têm explorado o uso de ferramentas computacionais avançadas, como algoritmos de otimização e técnicas de aprendizado de máquina, para complementar os modelos tradicionais de simulação de processos. Qian *et al.* (2021), por exemplo, utilizaram um modelo baseado em Aspen Plus para simular a produção de bio-óleo a partir de microalgas e posteriormente integraram os resultados com modelos preditivos capazes de estimar o impacto das condições operacionais sobre o rendimento do processo. Essas abordagens permitem ampliar a capacidade de previsão dos modelos e identificar condições operacionais mais favoráveis para a conversão da biomassa.

Dessa forma, observa-se que a modelagem da liquefação hidrotérmica evoluiu significativamente ao longo das últimas décadas, passando de modelos cinéticos voltados à compreensão dos mecanismos fundamentais de reação para abordagens integradas capazes de representar sistemas completos de produção de biocombustíveis. Atualmente, a utilização de softwares de simulação de processos, como o Aspen Plus, associada a ferramentas de otimização, avaliação econômica e análise ambiental, representa uma das principais estratégias para investigar o desempenho da HTL e apoiar o desenvolvimento de sistemas de conversão de biomassa mais eficientes e sustentáveis.

## **2.8 BIOMASSA DE MICROALGAS**

### **2.8.1 Biocombustíveis de terceira geração**

Os biocombustíveis de terceira geração são uma classe de combustíveis renováveis produzidos a partir da biomassa de algas e de outros organismos aquáticos. Diferentemente dos

biocombustíveis de primeira e segunda geração, derivados de culturas alimentícias, como milho e cana-de-açúcar, ou de resíduos lignocelulósicos, como o bagaço e a madeira, os de terceira geração baseiam-se em fontes não alimentícias (Sun *et al.*, 2016).

As microalgas apresentam vantagens expressivas em relação às demais culturas com potencial energético, já que, enquanto a biomassa de origem agrícola demanda grandes áreas de cultivo e terras aráveis, podendo promover o desmatamento, as algas podem ser cultivadas em ambientes aquáticos, inclusive em áreas salobras, residuais ou não adequadas à agricultura (Correa *et al.*, 2020). Além disso, possuem elevadas taxas fotossintéticas, podendo converter luz solar, CO<sub>2</sub> e nutrientes em biomassa de forma mais eficiente do que as plantas terrestres.

Os biocombustíveis de terceira geração incluem o bioquerosene, o biodiesel, o bioetanol, o biogás e o biocarvão, que podem ser utilizados para a geração de energia elétrica e térmica, bem como como combustíveis veiculares (Sun *et al.*, 2016).

### 2.8.2 Potencial das algas como matéria-prima para a HTL

As algas demonstram potencial como matéria-prima para a produção de combustíveis renováveis, devido à sua alta produtividade e à capacidade de capturar dióxido de carbono em grandes quantidades. A produção pode ser realizada em ambientes controlados, reduzindo a dependência de fatores climáticos e permitindo o uso de efluentes ou águas residuais como meio de cultivo, o que contribui para a sustentabilidade do processo (Maliha & Abu-Hijleh, 2023).

O cultivo pode ocorrer de forma autotrófica, utilizando luz solar e CO<sub>2</sub>, ou heterotrófica, com o uso de fontes orgânicas de carbono. Em sistemas que utilizam foto biorreatores fechados ou tanques abertos, as microalgas podem alcançar produtividades de 20 a 80 g/m<sup>2</sup> por dia, dependendo da espécie e das condições ambientais (Venkatachalam *et al.*, 2023). Após o cultivo, a biomassa é colhida por meio de processos de separação, como centrifugação ou flotação, e geralmente apresenta alto teor de umidade, o que torna a liquefação hidrotérmica uma rota vantajosa, já que esse processo tolera biomassa úmida, sem necessidade de secagem prévia.

As condições de cultivo exercem influência direta sobre o crescimento celular e a composição bioquímica das microalgas. Fatores como intensidade luminosa, temperatura, pH, disponibilidade de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e concentração de CO<sub>2</sub> determinam o teor de lipídios, proteínas e carboidratos acumulados (Usman *et al.*, 2024).

Outro aspecto vantajoso do uso de algas é o aproveitamento de sua biomassa, no qual carboidratos, lipídios e proteínas podem ser utilizados na geração de produtos além da fase

oleosa, como gases e hidrocarvão, enquanto os efluentes, como a água residual, podem ser reciclados ou empregados em outras aplicações, como o cultivo de novas microalgas, reduzindo a geração de resíduos (Venkatachalam *et al.*, 2023).

A biomassa de microalgas pode ser convertida em combustíveis e outros produtos por meio de processos como a liquefação hidrotérmica. Esse método permite o uso de diferentes espécies de algas e de combinações de biomassa, como a mistura de algas com biomassa lignocelulósica, o que contribui para mitigar as variações sazonais na produtividade e para melhorar a viabilidade econômica do processo (Gallakota *et al.*, 2018).

### 2.8.3 Teor de lipídeos

A presença de altos teores de lipídeos na biomassa algal tem um impacto significativo para a quantidade e qualidade do bio-óleo bruto produzido no processo de liquefação hidrotérmica, visto que são uma fonte de energia que podem ser convertidos em combustíveis renováveis (Mishra *et al.*, 2022).

A análise da relação entre a composição de lipídios e o rendimento do bio-óleo bruto ajuda a entender a eficiência do processo de HTL. A quantidade de lipídeos pode indicar que o processo é eficaz na extração de energia da biomassa utilizada, o que afeta a viabilidade econômica do processo, visto que um maior rendimento de óleo pode justificar os custos de cultivo, colheita e processamento da biomassa algal (Bello-Zakari, 2015).

Um exemplo das proporções de lipídeos em diferentes espécies de microalgas pode ser visualizado através da Tabela 01.

Tabela 01 - Variação da composição lipídica de várias espécies de microalgas

<b>Espécies de microalgas</b>	<b>Teor Lipídico (% em base seca)</b>
<i>Botryococcus braunii</i>	25–75
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16–37
<i>Schizochytrium sp.</i>	50–77
<i>Tetraselmis sp.</i>	14
<i>Spirulina platensis</i>	5,8
<i>Chlorella</i>	2,8–2,9
<i>Nannochloropsis sp.</i>	14,1
<i>Chlorella sp.</i>	14,5–59,9

Fonte: Adaptado de Mishra *et al.*, 2022.

## 2.9 PROJETO SUSTEPS

Visando a integração de biorrefinarias a setores industriais, como as indústrias de aço e cimento, o SUSTEPS, projeto financiado pelo Programa de Ação *Horizon R&I* da União Europeia, tem como objetivo escalonar a produção de biocombustíveis, através da liquefação hidrotérmica de microalgas, cultivadas a partir dos gases de combustão, através do processo de fixação de CO<sub>2</sub> e do tratamento de águas residuais, visando a obtenção de eficiência energética de maneira sustentável, segura e competitiva (SUSTEPS, 2024).

Os processos envolvidos no projeto SUSTEPS são melhor visualizados no diagrama de blocos apresentado na Figura 03.

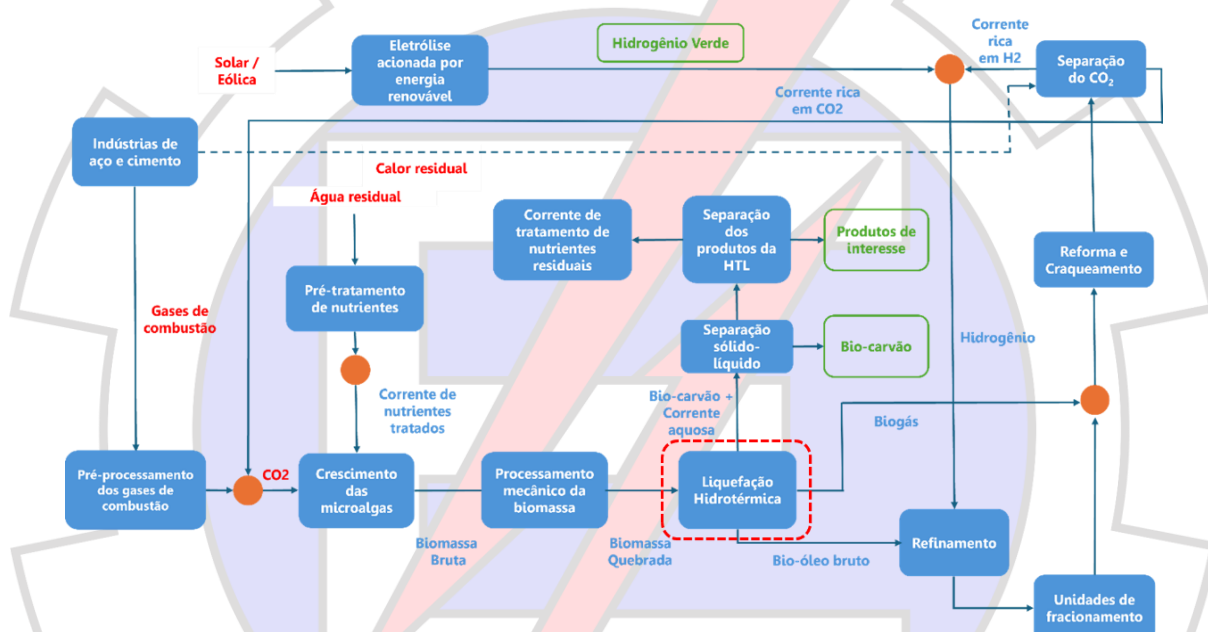


Figura 03 - Diagrama de blocos do projeto SUSTEPS. Fonte: Adaptado de SUSTEPS, 2024.

Nesse sentido, ao observar a Figura 03, percebe-se que a liquefação hidrotérmica é utilizada para converter algas em um bio-óleo bruto que, após as etapas de hidrotreamento, destilação fracionada e craqueamento, é convertido em produtos de interesse como biocombustíveis comerciais (SUSTEPS, 2024).

A liquefação hidrotérmica ocorre em um reator em um ambiente pressurizado, na presença de água, e sob altas temperaturas, no qual a biomassa de algas passa por uma série de reações promovendo a sua conversão em uma mistura de produtos como bio-óleo bruto, biogás, biocarvão e água residual (SUSTEPS, 2024).

O biogás formado é separado da mistura por meio de um destilador flash e passa por um processo de reforma, no qual é transformado em gases como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que são utilizados na etapa de hidrotreamento do bio-óleo bruto e como fonte de nutrientes para o crescimento das algas. Já a porção sólida, denominada biocarvão, é obtida por meio de filtração e pode ser

utilizada como fonte de geração de calor e eletricidade por meio de sua queima. A água residual da liquefação hidrotérmica pode ser separada por decantação e tratada em biorreator, com o objetivo de promover a remoção e a conversão biológica de compostos orgânicos dissolvidos, como ácidos orgânicos, compostos nitrogenados e fosforados. Nesse biorreator, microrganismos consomem esses compostos, reduzindo a carga orgânica do efluente e possibilitando a recuperação de nutrientes, que podem ser recirculados para o cultivo das microalgas, contribuindo para o fechamento de ciclos de matéria e para a sustentabilidade do processo (SUSTEPS, 2024).

O hidrotreatamento refere-se ao processo de melhoria da qualidade e das propriedades do bio-óleo bruto por meio de sua purificação. No contexto do projeto SUSTEPS, a unidade de refino hidrotérmico (HTU) é composta por três etapas: hidrodemetalização (HDM), hidredesoxigenação (HDO) e separação do hidrogênio do bio-óleo bruto refinado por meio de um destilador flash. Nessa etapa, o bio-óleo bruto é submetido a reações em presença de  $H_2$  e catalisadores para remover impurezas como contaminantes metálicos, oxigênio, nitrogênio e enxofre, o que melhora a qualidade do biocombustível. Já na etapa de separação, os gases residuais são separados do bio-óleo refinado e direcionados para a etapa de reforma, para reutilização no processo. Finalmente, o bio-óleo bruto refinado é destinado às etapas de destilação fracionada e de craqueamento, de modo a produzir os produtos de interesse (SUSTEPS, 2024).

Motivada pelo projeto SUSTEPS, esta pesquisa visou estudar de maneira isolada a modelagem da etapa de liquefação hidrotérmica de microalgas, permitindo a obtenção de dados, para análise de viabilidade do escalonamento e implantação desse tipo de tecnologia em âmbito industrial.

## **2.10 HTL EM PLANTAS EM OPERAÇÃO**

Plantas de demonstração e pré-comerciais, envolvendo o processo de liquefação hidrotérmica, estão em operação mundialmente, utilizando tecnologias patenteadas que adotam reatores tubulares, ideais para processos contínuos sob altas condições de temperatura e pressão.

Uma das principais tecnologias disponíveis é a *Cat-HTR*<sup>TM</sup>, desenvolvida pela empresa australiana Licella, utilizada na planta de demonstração da Arbios Biotech, localizada em Somerby, New South Wales, Austrália, que opera com reatores tubulares contínuos, capazes de suportar temperaturas de até 350 °C e pressões na faixa de 22 MPa. O processo é caracterizado por curto tempo de residência e alta eficiência térmica, permitindo a conversão de resíduos de biomassa em bio-óleo bruto, que constitui seu produto primário (Arbios, 2025).

Outra tecnologia relevante é a *HydroFLEX™*, desenvolvida pela *Steeper Energy*, empresa com raízes na Dinamarca e no Canadá. A tecnologia está implementada na planta de demonstração da *Silva Green Fuel*, localizada em Tofte, Buskerud, Noruega, e utiliza reatores tubulares em fluxo contínuo, operando em temperatura entre 280 °C e 350 °C e pressão entre 10 e 30 MPa, processando resíduos florestais (Statkraft, 2025).

A *Reliance Industries Limited* é proprietária da tecnologia *RCAT-HTL*, operando uma planta localizada em Gagwa, Jamnagar, na Índia, em escala de demonstração (TRL 8), o que indica um estágio tecnológico avançado e próximo à comercialização. A instalação está ativa desde 2016 e possui capacidade de produção de 80 litros por dia de bio-óleo bruto, a partir do processamento de matérias-primas diversificadas, como algas, resíduos alimentares e lodo, com investimento de quatro milhões de dólares para implementação (IEA Bioenergy, 2023).

Esse tipo de tecnologia ainda não está na maturidade tecnológica para implementação em escala comercial, mas a existência de plantas para demonstração é um passo essencial rumo ao amadurecimento do processo, o que indica seu potencial como alternativa para a produção de biocombustíveis e contribuição à transição energética.

## 2.11 ASPEN PLUS

O Aspen Plus é um software de simulação de processos amplamente utilizado para modelar, simular e otimizar sistemas químicos e termoquímicos. No contexto da liquefação hidrotérmica de algas para a produção de bio-óleo bruto, o software foi empregado para representar de forma integrada as principais etapas do processo consideradas neste trabalho, permitindo a realização de cálculos rigorosos de balanço de massa e energia. Esses cálculos possibilitam o acompanhamento do fluxo material e energético ao longo das unidades modeladas, bem como a avaliação da eficiência global do sistema.

Adicionalmente, o Aspen Plus foi utilizado para a simulação das reações químicas associadas à etapa de liquefação hidrotérmica, por meio da definição de modelos reacionais adequados e do uso de dados de conversão e de distribuição de produtos reportados na literatura. Essa abordagem permitiu prever os rendimentos das principais correntes formadas, incluindo bio-óleo bruto, fase aquosa, biogás e biocarvão, bem como a composição dessas fases. A seleção de pacotes termodinâmicos e componentes representativos viabilizou a descrição do comportamento multifásico do sistema, fundamental em processos que envolvem biomassa e condições severas de temperatura e pressão (Aspen Technology Inc., 2024).

Além disso, o software possibilitou a análise da influência de variáveis operacionais

relevantes, como temperatura, pressão e tempo de residência, por meio de estudos de sensibilidade aplicados às unidades modeladas. Essa capacidade de modelagem permite avaliar o impacto das condições de operação sobre os rendimentos e a qualidade dos produtos, fornecendo subsídios técnicos para a análise de viabilidade e para o escalonamento do processo de liquefação hidrotérmica de microalgas (Aspen Technology Inc., 2024).



## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

Neste capítulo, a metodologia adotada foi estruturada para assegurar a consistência teórica e computacional na modelagem do processo de liquefação hidrotérmica de microalgas. As etapas metodológicas foram delineadas com base em referências consolidadas na literatura, visando representar de forma realista os fenômenos físico-químicos envolvidos e permitir a análise cinética do processo em condições controladas de simulação. São descritas as etapas de caracterização da biomassa, a definição da composição química das espécies modeladas, a seleção dos componentes representativos das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida, bem como o estabelecimento da rede de reações e dos parâmetros cinéticos correspondentes. Também são abordados os modelos termodinâmicos utilizados para o cálculo das propriedades físico-químicas, bem como as equações aplicadas à determinação dos rendimentos e das composições dos produtos formados. As etapas metodológicas deste trabalho podem ser melhor visualizadas através da Figura 04, que evidencia o diagrama de blocos do fluxograma de processo proposto.



Figura 04 - Diagrama de blocos do processo de HTL. Fonte: Autoria própria, 2025.

As etapas metodológicas associadas ao fluxograma são importantes porque permitem organizar a inserção dos dados fundamentais da simulação em cada parte do processo. A caracterização da biomassa define a composição da corrente de alimentação, enquanto os componentes representativos permitem modelar os constituintes da biomassa e os produtos formados. No reator HTL, são inseridos a rede de reações e os dados cinéticos, responsáveis por representar a conversão da biomassa. Já a definição do modelo termodinâmico e das condições operacionais garante a correta descrição das propriedades das correntes e do equilíbrio de fases. Por fim, as etapas de separação permitem quantificar as correntes de saída e calcular os rendimentos dos produtos, conectando os dados inseridos no modelo aos resultados da simulação.

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para caracterizar a biomassa, pode-se diferenciar as espécies de microalgas por meio da

proporção de suas composições absolutas de carboidratos, proteínas, lipídeos e cinzas, por se tratar de estruturas representativas da biomassa e por permitirem a análise reacional de espécies formadas a partir da decomposição dessas macromoléculas.

Os dados da composição de carboidratos (C), proteínas (P), lipídeos (L) e cinzas para cada espécie de microalga estão apresentados na Tabela 02.

Tabela 02 - Caracterização das espécies de microalgas

<b>Espécies</b>	<b>C [%]</b>	<b>P [%]</b>	<b>L [%]</b>	<b>Cinzas [%]</b>	<b>Referências</b>
<i>Chlorella sp.</i>	43,00	45,00	11,00	1,00	Reddy <i>et al.</i> (2016)
<i>Isochrysis sp.</i>	27,70	48,26	20,65	3,39	Shakya <i>et al.</i> (2015)
<i>Spirulina sp.</i>	15,21	68,30	8,29	8,20	Tang <i>et al.</i> (2016)
<i>Nannochloropsis sp.</i>	12,00	52,00	28,00	8,00	Brown <i>et al.</i> (2010)
<i>Pavlova sp.</i>	30,43	51,01	15,08	3,48	Shakya <i>et al.</i> (2015)

Fonte: Autoria própria, 2025.

Mesmo quando se estudam as mesmas espécies de microalgas, diferenças na composição química podem surgir de acordo com cada autor, visto que fatores ambientais, como luz, temperatura e disponibilidade de nutrientes, são fundamentais para o crescimento e a verificação da proporção de cada macronutriente presente nas algas. Além disso, os métodos utilizados para a coleta, o processamento e a análise das amostras podem impactar o resultado final das análises de caracterização (Usman *et al.*, 2024).

Também é possível representar a biomassa por meio de análises imediatas e elementares. A primeira fornece o conteúdo de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo, enquanto a segunda fornece a composição de elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como cinzas e umidade.

Essa é uma estratégia válida quando trabalha-se com modelos de equilíbrio e de rendimento, o que foi descartado nesta pesquisa, visto que busca-se trabalhar com resultados obtidos através de dados cinéticos, como uma forma de abordar uma estratégia distinta para modelagem do tema em relação a maioria dos estudos disponíveis na literatura. Além disso, trabalhar com modelos cinéticos no Aspen Plus, potencializa a capacidade de representar processos reais, nos quais as reações não atingem o equilíbrio químico, seja por limitações de tempo de residência, cinética lenta ou barreiras energéticas, e ainda, permite avaliar melhor o comportamento das condições de operação nos resultados obtidos.

### 3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MICROALGAS

Como não é possível representar carboidratos, proteínas, lipídeos e cinzas como estruturas genéricas em *softwares* de simulação, pode-se utilizar uma proporção fixa de subcomponentes para representar essas macromoléculas.

A Tabela 03 apresenta uma simplificação possível, que pode ser utilizada para representar, de maneira genérica, a composição química presente nessas estruturas, em microalgas.

Tabela 03 - Composição dos subcomponentes de proteínas e lipídeos

Proteína	Valor [%]	Lipídios	Valor [%]
Metionina	2,96	Triglicerídeo (Ácido Palmítico)	18,97
Fenilalanina	9,28	Triglicerídeo (Ácido Esteárico)	60,86
Prolina	14,80	Triglicerídeo (Ácido Nonadecanóico)	7,67
Ácido aspártico	18,35	1-Hexacoseno	1,81
Glicina	29,81	Fitol	5,78
Serina	7,65	Colesterol	4,91
Arginina	17,15	-	-

Fonte: Autoria própria, 2025.

Além dos subcomponentes presentes na Tabela 03, carboidratos e cinzas são representados integralmente, ou seja 100%, como constituídos por celulose (Jayathilake *et al.*, 2020) e óxido de cálcio (CaO) (Gorensek *et al.*, 2019), respectivamente. Essa forma de representação dos subcomponentes torna a modelagem e simulação das reações viáveis, mesmo sendo simplificações que possam ocasionar erros em relação a realidade.

Dessa maneira, a partir da composição absoluta de carboidratos, proteínas, lipídeos e cinzas presentes na Tabela 02 e da simplificação dos subcomponentes na Tabela 03, pode-se diferenciar cada espécie de microalga, uma vez que as proporções dos subcomponentes permanecem constantes, enquanto as proporções das macromoléculas variam de acordo com cada espécie de microalga.

De maneira genérica, por meio da Equação 01, pode-se visualizar o método de cálculo utilizado para determinar a vazão mássica de cada subcomponente dos carboidratos, proteínas, lipídeos e cinzas.

$$\dot{m}_{subcomponente} = \dot{m}_{biomassa\ seca} * x_{macrocomponente} * y_{subcomponente} \quad (01)$$

Onde,  $\dot{m}_{\text{subcomponente}}$  e  $\dot{m}_{\text{biomassa seca}}$  representam a vazão mássica de um subcomponente genérico, podendo ser qualquer um derivado das macromoléculas, e da vazão de entrada estipulada para a biomassa seca. Enquanto  $x_{\text{macrocomponente}}$  e  $y_{\text{subcomponente}}$  se referem aos valores percentuais presentes nas Tabelas 02 e 03, respectivamente. No caso dos carboidratos e das cinzas, o  $y_{\text{subcomponente}}$  deve ser considerado 100% para representar a celulose e o óxido de cálcio.

### 3.3 COMPONENTES UTILIZADOS PARA A MODELAGEM

Uma série de componentes é utilizada para representar a biomassa de microalgas, sua composição química e os produtos das reações envolvidas na liquefação hidrotérmica (HTL). O sistema apresentado nas Tabelas 04, 05, 06 e 07 é composto por 54 componentes, sendo 16 sólidos convencionais e 38 compostos convencionais, e foi desenvolvido por Shia & Yu (2023). Essa abordagem constitui uma estratégia de representação dos constituintes da biomassa e dos principais produtos formados durante a etapa de HTL, os quais são organizados de acordo com a fase em que se encontram: sólida, oleosa, aquosa e gasosa.

Essa forma de representar os produtos da HTL por meio de uma mistura de espécies químicas possibilita a comparação dos resultados do modelo utilizado nessa pesquisa com dados experimentais e com outras estratégias de modelagem descritas na literatura, conforme apresentado nas Tabelas 08, 09 e 10. A análise comparativa tem como objetivo verificar a coerência dos componentes representativos selecionados neste modelo com aqueles efetivamente identificados nas frações resultantes do processo, com base em estudos experimentais, como os de Sudasinghe *et al.* (2014), e em outras abordagens de modelagem propostas por Jones *et al.* (2014) e Tushar *et al.* (2024).

Tabela 04 - Componentes representativos da fase sólida

<b>Componentes</b>	<b>Identificação</b>	<b>Fórmula</b>
Celulose [s]	CELL	$C_6H_{10}O_5$
Metionina [s]	METS	$C_5H_9NOS$
Fenilalanina [s]	PHES	$C_9H_9NO$
Prolina [s]	PROS	$C_5H_7NO$
Ácido Aspártico [s]	ASPS	$C_4H_5NO_3$
Glicina [s]	GLYS	$C_2H_3NO$
Serina [s]	SERS	$C_3H_5NO_2$
Arginina [s]	ARGS	$C_6H_{12}N_4O$
Tripalmitina [s]	TRIC16S	$C_{51}H_{98}O_6$
Gliceril Triestearato [s]	TRIC18S	$C_{57}H_{110}O_6$
Triglicerídeo do ácido esteárico [s]	TRIC19S	$C_{60}H_{116}O_6$
1-Hexacoseno [s]	HEXS	$C_{26}H_{52}$
Fitol [s]	PHYS	$C_{20}H_{40}O$
Colesterol [s]	CHOLS	$C_{27}H_{46}O$
Óxido de cálcio [s]	CAO	CaO
Carvão [s]	CHAR	C

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela 05 - Componentes representativos da fase oleosa

<b>Componentes</b>	<b>Identificação</b>	<b>Fórmula</b>
Furfural	FUR	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
5-HMF	HMF	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Metionina	MET	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S
Fenilalanina	PHE	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Prolina	PRO	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Glicina	GLY	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
Pirrolidina	PYLI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N
Feniletilamina	PHEA	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N
Estireno	STYR	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
1-Etil-2-pirrolidinona	PYLIDIN	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO
1-Metilpirrol	METPYR	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N
Indol	INDOLE	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N
Ácido palmítico	C16	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Ácido esteárico	C18	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Ácido nonadecanoico	C19	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>
Hexadecanamida	C16AMIDE	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO
Estearamida	C18AMIDE	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NO
1-Hexacoseno	HEX	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>
Neofitadieno	NEOP	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>
Colesta-3,5-dieno	CHOL	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub>

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela 06 - Componentes representativos da fase aquosa

<b>Componentes</b>	<b>Identificação</b>	<b>Fórmula</b>
Glicose	GLU	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Frutose	FRU	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Ácido acético	AA	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Água	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Ácido aspártico	ASP	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>
Serina	SER	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>
Arginina	ARG	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Amônia	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
Ácido glicólico	GLYA	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Ácido málico	MALA	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>
Ácido pirúvico	PYRA	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
Glicerol	GLYC	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela 07 - Componentes representativos da fase gasosa

<b>Componentes</b>	<b>Identificação</b>	<b>Fórmula</b>
Formaldeído	FORM	CH <sub>2</sub> O
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Monóxido de carbono	CO	CO
Metano	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Dióxido de enxofre	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Na fase oleosa, os componentes presentes na Tabela 05 incluíram uma ampla variedade de compostos derivados da decomposição principalmente de lipídios, mas também de proteínas e carboidratos. Jones *et al.* (2014) descreveram os componentes utilizados para representar essa fase em sua metodologia de modelagem, enquanto Sudasinghe *et al.* (2014) descreveram os principais produtos obtidos por meio de métodos analíticos, como a espectrometria de massa, conforme pode-se visualizar pela Tabela 08.

Tabela 08 - Componentes representativos da fase oleosa segundo diferentes autores

<b>Jones <i>et al.</i> (2014)</b>	<b>Sudasinghe <i>et al.</i> (2014)</b>
1-Etil-2-pirrolidinona	Ácido Palmítico
N-Metiltiopirrolidona	Ácido Estearico
Etilbenzeno	Ácido Nonadecanoico
Fenol, 4-metil	Prolina
Fenol, 4-etil	Glicina
Indol	Fenilalanina
Indol, 7-metil-1H-	Derivados de Pirrol
Miristamida	Indol
Palmitamida	Derivados de Carbazol
Estearamida	Feniletilamina
Ácido Palmitoleico	Hexadecanamida
Ácido Palmítico (Ácido Hexadecanoico)	Estearamida
Ácido Oleico	-
Naftaleno	-
Colesterol	-
Aminas Aromáticas	-
Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico	-

Fonte: Adaptado de Jones *et al.* (2014) e Sudasinghe *et al.* (2014)

A análise comparativa entre as composições propostas, tanto na Tabela 05, quanto na Tabela 08, revelam a presença de diversos compostos idênticos, tais como 1-etil-2-pirrolidinona, indol, ácido palmítico, estearamida e colesterol. Além disso, observa-se correspondência nas principais classes químicas identificadas em ambas as abordagens, visto que, no que se refere às amidas, ácidos graxos, componentes nitrogenados heterocíclicos e compostos aromáticos, ambas as tabelas incluem espécies com os mesmos grupos funcionais, embora não idênticas, como evidenciado a seguir.

- **Amidas Graxas:** Estearamida e Hexadecanamida (Tabela 05) / Estearamida, Miristamida e Palmitamida (Tabela 08 - Jones *et al.*, 2014).
- **Ácidos Graxos:** Ácido Palmítico, Ácido Estearico e Ácido Nonadecanoico (Tabela 05) / Ácido Palmítico, Ácido Palmitoleico e Ácido Oleico (Tabela 08 - Jones *et al.*, 2014).

- **Compostos Nitrogenados Heterocíclicos:** Indol, 1-Etil-2-Pirrolidinona, Pirrolidina e 1-Metilpirrol (Tabela 05); Indol, 1-Etil-2-Pirrolidinona e seus derivados, como 1H-Indol, 7-Metil- e N-Metiltiopirrolidona (Tabela 08 - Jones *et al.*, 2014).
- **Compostos Aromáticos:** Estireno e Feniletilamina (Tabela 05) e Etilbenzeno, Naftaleno e Aminas Aromáticas (Tabela 08 - Jones *et al.*, 2014).

Relacionado aos ácidos graxos, nota-se que a presença do Ácido Palmítico, Ácido Estéarico e Ácido Nonadecanóico, na Tabela 05, tem semelhança com o abordado por Sudasinghe *et al.* (2014), que identifica o Ácido Palmítico como um dos principais compostos do bio-óleo bruto, enquanto o Ácido Estéarico e o Ácido Nonadecanoico pertencem a uma categoria semelhante de ácidos de cadeia longa.

Além disso, a Tabela 05 evidencia a presença de diversos compostos nitrogenados resultantes da degradação de proteínas e Sudasinghe *et al.* (2014) menciona que aminoácidos como Prolina, Glicina e Fenilalanina são as principais fontes desses compostos.

Derivados de pirrol, como Pirrolidina, 1-Metilpirrol e Indol, presentes na Tabela 05, correspondem ao Indol e ao Carbazol, evidenciados na Tabela 08. A Feniletilamina também está listada, reforçando a formação de várias aminas durante a reação.

Por fim, a presença de amidas graxas na Tabela 05, especificamente Hexadecanamida e Estearamida, se alinha com o exposto por Jones *et al.* (2014) e Sudasinghe *et al.* (2014), que mencionam a formação de amidas graxas por meio da reação de ácidos graxos com amônia em altas temperaturas.

Outras maneiras de representação da fase aquosa, estão representadas pela Tabela 09.

Tabela 09 - Componentes representativos da fase aquosa segundo diferentes autores

<b>Jones <i>et al.</i> (2014)</b>	<b>Sudasinghe <i>et al.</i> (2014)</b>
Etanol	Glicose
Metanol	Frutose
Acetona	Ácido Acético
Ácido Fórmico	Ácido Glicólico
Ácido Acético	Ácido Málico
Glicerol	Ácido Pirúvico
Amônia	Glicerol
3-Piridinol	Ácido Aspártico
1-Etil-2-Pirrolidinona	Serina
Água	Arginina
N-Metiltiopirrolidona	Amônia

Fonte: Adaptado de Jones *et al.* (2014) e Sudasinghe *et al.* (2014)

Em comparação com a Tabela 06, a alternativa desenvolvida por Jones *et al.* (2014), compartilha compostos, como o ácido acético, glicerol, amônia e água. No entanto, há diferenças fundamentais na complexidade das representações. Enquanto os compostos da Tabela 06 incluem uma variedade maior de ácidos carboxílicos, como glicólico, málico e pirúvico, Jones *et al.* (2014) utilizam apenas os ácidos fórmico e acético. Além disso, apenas o modelo de Shia & Yu (2023) contempla glicose, frutose e aminoácidos, como o ácido aspártico, a serina e a arginina, o que confere uma maior gama de compostos à simulação da fração aquosa, composta majoritariamente por produtos da degradação de carboidratos e proteínas.

Comparando com os resultados experimentais de Sudasinghe *et al.* (2014), verifica-se que os pequenos compostos listados na Tabela 06, como glicose, frutose, ácidos acético, glicólico, málico e pirúvico, glicerol e aminoácidos têm correspondência direta com os solutos identificados na fase aquosa de HTL de microalgas. Esses compostos apresentam alta polaridade e grupos funcionais oxigenados, o que explica sua solubilidade em água.

A Tabela 10 descreve abordagens distintas de representação das espécies presentes na fase gasosa da liquefação hidrotérmica.

Tabela 10 - Componentes representativos da fase gasosa segundo diferentes autores

<b>Tushar <i>et al.</i> (2024)</b>	<b>Sudasinghe <i>et al.</i> (2014)</b>
Dióxido de Carbono	Dióxido de Carbono
Metano	Metano
Monóxido de Carbono	Monóxido de Carbono
Hidrogênio	-
Nitrogênio	-

Fonte: Adaptado de Tushar *et al.* (2024) e Sudasinghe *et al.* (2014)

A fase gasosa, representada na Tabela 07, é composta por formaldeído, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, hidrogênio e dióxido de enxofre. Em comparação, observa-se que a abordagem utilizada nesse estudo e os artigos de Tushar *et al.* (2024) e Sudasinghe *et al.* (2014) compartilham os mesmos gases principais, como CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, o que evidencia similaridade na representação da fase gasosa.

Esses gases são típicos produtos da HTL e derivam de reações de descarboxilação e de reforma a vapor, sendo o CO<sub>2</sub> o composto mais abundante, conforme também reportado por Sudasinghe *et al.* (2014). A inclusão de formaldeído e dióxido de enxofre na Tabela 07 fornece um nível adicional de detalhamento, permitindo representar traços gasosos detectados experimentalmente, ainda que em pequenas quantidades.

Por fim, a fase sólida foi representada por óxido de cálcio e carbono, como espécies indicadoras das cinzas e do hidrocarvão, respectivamente. Tushar *et al.* (2024), por sua vez, utilizaram cinzas e carvão, sem especificar a natureza química dessas cinzas. Ambos os modelos apresentam equivalência na presença de hidrocarvão, representado essencialmente por carbono sólido.

A comparação com os resultados de Sudasinghe *et al.* (2014) confirma que o modelo está de acordo com os principais produtos sólidos observados experimentalmente, embora o autor identifique as cinzas predominantemente como fosfato de cálcio (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Assim, a adoção de CaO como composto representativo constitui uma simplificação válida e amplamente utilizada em modelagens termodinâmicas, sem prejuízo da coerência físico-química dos resultados.

### 3.4 REDE DE REAÇÕES

Para descrever o processo de liquefação hidrotérmica, é necessário estabelecer uma rede de reações que traduza a decomposição e a formação de espécies químicas ao longo do processo reacional, como se observa na Tabela 11. Os reagentes e produtos foram representados pelas

siglas dos componentes que os compõem, descritos na coluna "identificação" das Tabelas 04 a 07.

Tabela 11 - Rede de reações para o processo de liquefação hidrotérmica

Reagente	Produto	Reação	Constante de taxa de reação
CELL	GLU	$C_6H_{10}O_5(\text{sólido}) + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	$K_{c1}$
GLU	FRU	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{12}O_6$	$K_{c2}$
GLU	FUR	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_5H_4O_2 + CH_2O + 3 H_2O$	$K_{c3}$
GLU	HMF	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3 H_2O$	$K_{c3}$
FRU	FUR	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_5H_4O_2 + CH_2O + 3 H_2O$	$K_{c3}$
FRU	5-HMF	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3 H_2O$	$K_{c3}$
GLU	AA	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3 C_2H_4O_2$	$K_{c4}$
FRU	AA	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3 C_2H_4O_2$	$K_{c4}$
HMF	AA	$C_6H_6O_3 + 3 H_2O \rightarrow 3 C_2H_4O_2$	$K_{c4}$
FUR	AA	$C_5H_4O_2 + CH_2O + 3 H_2O \rightarrow 3 C_2H_4O_2$	$K_{c4}$
HMF	CHAR	$C_6H_6O_3 \rightarrow 6 C(\text{sólido}) + 3 H_2O$	$K_{c5}$
FUR	CHAR	$C_5H_4O_2 \rightarrow 5 C(\text{sólido}) + 2 H_2O$	$K_{c5}$
AA	CHAR	$C_2H_4O_2 \rightarrow 2 C(\text{sólido}) + 2 H_2O$	$K_{c5}$
AA	CO <sub>2</sub> /CO /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	$2 C_2H_4O_2 \rightarrow CO_2 + CH_4 + 2 CO + 2 H_2$	$K_{c6}$
TRIC16S	C16	$C_{51}H_{98}O_6(\text{sólido}) + 3 H_2O \rightarrow 3 C_{16}H_{32}O_2 + C_3H_8O_3$	$K_{L1}$
TRIC18S	C18	$C_{57}H_{110}O_6(\text{sólido}) + 3 H_2O \rightarrow 3 C_{18}H_{36}O_2 + C_3H_8O_3$	$K_{L1}$
TRIC19S	C19	$C_{60}H_{116}O_6(\text{sólido}) + 3 H_2O \rightarrow 3 C_{19}H_{38}O_2 + C_3H_8O_3$	$K_{L1}$
C16/NH <sub>3</sub>	C16AMIDE	$C_{16}H_{32}O_2 + NH_3 \rightarrow C_{16}H_{33}NO + H_2O$	$K_{L2}$
C18/NH <sub>3</sub>	C18AMIDE	$C_{18}H_{36}O_2 + NH_3 \rightarrow C_{18}H_{37}NO + H_2O$	$K_{L2}$
HEXS	HEX	$C_{26}H_{52}(\text{sólido}) \rightarrow C_{26}H_{52}$	$K_{L3}$
PHYS	NEOP	$C_{20}H_{40}O(\text{sólido}) \rightarrow C_{20}H_{38} + H_2O$	$K_{L3}$
CHOLS	CHOL	$C_{27}H_{46}O(\text{sólido}) \rightarrow C_{27}H_{44} + H_2O$	$K_{L3}$

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela 11 (continuação) – Rede de reações para o processo de liquefação hidrotérmica

METS	MET	$C_5H_9NOS$ (sólido) + $H_2O \rightarrow C_5H_{11}NO_2S$	Kp <sub>1</sub>
PHES	PHE	$C_9H_9NO$ (sólido) + $H_2O \rightarrow C_9H_{11}NO_2$	Kp <sub>1</sub>
PROS	PRO	$C_5H_7NO$ (sólido) + $H_2O \rightarrow C_5H_9NO_2$	Kp <sub>1</sub>
ASPS	ASP	$C_4H_5NO_3$ (sólido) + $H_2O \rightarrow C_4H_7NO_4$	Kp <sub>1</sub>
GLYS	GLY	$C_2H_3NO$ (sólido) + $H_2O \rightarrow C_2H_5NO_2$	Kp <sub>1</sub>
SERS	SER	$C_3H_5NO_2$ (sólido) + $H_2O \rightarrow C_3H_7NO_3$	Kp <sub>1</sub>
ARGS	ARG	$C_6H_{12}N_4O$ (sólido) + $H_2O \rightarrow C_6H_{14}N_4O_2$	Kp <sub>1</sub>
PRO	PYLI	$C_5H_9NO_2 \rightarrow C_4H_9N + CO_2$	Kp <sub>2</sub>
PHE	PHEA	$C_9H_{11}NO_2 \rightarrow C_8H_{11}N + CO_2$	Kp <sub>2</sub>
GLY	GLYA	$C_2H_5NO_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_3 + NH_3$	Kp <sub>3</sub>
ASP	MALA	$C_4H_7NO_4 + H_2O \rightarrow C_4H_6O_5 + NH_3$	Kp <sub>3</sub>
SER	PYRA	$C_3H_7NO_3 \rightarrow C_3H_4O_3 + NH_3$	Kp <sub>3</sub>
ARG	PRO	$C_6H_{14}N_4O_2 + 2 H_2O \rightarrow C_5H_9NO_2 + CO_2 + 3NH_3$	Kp <sub>4</sub>
SER	GLY	$C_3H_7NO_3 \rightarrow C_2H_5NO_2 + CH_2O$	Kp <sub>4</sub>
MET	GLY	$C_5H_{11}NO_2S + 3 H_2O \rightarrow C_2H_5NO_2 + 2CH_4 + H_2 + SO_2 + CH_2O$	Kp <sub>4</sub>
PHEA	STYR	$C_8H_{11}N \rightarrow C_8H_8 + NH_3$	Kp <sub>5</sub>
AA/PRO	PYLIDIN	$C_5H_9NO_2 + C_2H_4O_2 \rightarrow C_6H_{11}NO + H_2O + CO_2$	Kcp
GLU/NH <sub>3</sub>	METPYR	$C_6H_{12}O_6 + NH_3 \rightarrow C_5H_7N + CO_2 + 4 H_2O$	Kcp
GLU/ASP	INDOLE	$C_6H_{12}O_6 + C_4H_7NO_4 \rightarrow C_8H_7N + 2CO_2 + 6 H_2O$	Kcp

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Para o desenvolvimento da rede de reações da HTL, o processo precisa ser descrito como uma representação das reações de decomposição das espécies nos principais produtos, incluindo reações em que o mesmo componente forma diferentes compostos intermediários e finais.

As reações iniciam-se a partir de três macronutrientes principais: carboidratos, proteínas e lipídios, de modo que se considerou que os carboidratos são hidrolisados, dando origem a monossacarídeos como glicose, xilose e galactose, sendo a glicose a mais abundante entre eles. Dessa forma, para simplificar a modelagem e a representação das rotas químicas, a glicose foi

selecionada como o principal produto da degradação dos carboidratos (Chuntanapum & Matsumura, 2010; Kabyemela *et al.*, 1999; Sasaki *et al.*, 2000).

Em seguida, a decomposição sucessiva da glicose leva à formação de diversos compostos intermediários e finais, como frutose, furfural e 5-Hidroximetilfurfural, além de ácidos, como o ácido acético, e gases variados, como monóxido de carbono, gás carbônico, hidrogênio, metano e formaldeído. A glicose também é convertida em biocarvão, contribuindo para a formação da fração sólida do sistema (Chuntanapum & Matsumura, 2010; Kabyemela *et al.*, 1999; Sasaki *et al.*, 2000).

No caso das proteínas, a modelagem incluiu rotas de decomposição nas quais a glicina, o ácido aspártico e a serina sofrem reações de desaminação, formando, respectivamente, ácido glicólico, ácido málico e ácido pirúvico (Sato *et al.*, 2004).

Já a prolina é convertida em pirrolidina por descarboxilação, e a fenilalanina sofre decomposição em feniletilamina, que é convertida em estireno após uma etapa adicional de descarboxilação (Changi *et al.*, 2012).

Além disso, a serina também pode se transformar em glicina (Sato *et al.*, 2004), enquanto a metionina e arginina são convertidas, em glicina e prolina, respectivamente.

Em relação aos lipídios, considerou-se que os ácidos graxos são liberados pela hidrólise dos triglicerídeos com água, podendo reagir com amônia para formar amidas. (Barreiro *et al.*, 2015; Brown *et al.*, 2010; Jarvis *et al.*, 2018).

Para os componentes que não sofrem reações de saponificação, assumiu-se que o 1-hexacoseno seria liberado da fase sólida para a fase volátil. Já o fitol e o colesterol sofrem processos de desidratação, formando, respectivamente, neopitadieno e colest-3,5-dieno, conforme demonstrado por Changi *et al.* (2012) e Hietala & Savage (2015).

Ressalta-se que as cinzas foram consideradas inertes no contexto da modelagem, ou seja, não participantes das reações químicas, apesar de estudos indicarem seu potencial catalítico (Xu *et al.*, 2019). Entretanto, como os mecanismos envolvidos permanecem pouco compreendidos, essa participação foi desconsiderada, evidenciando uma limitação e uma oportunidade para investigações futuras (Gorensek *et al.*, 2019).

Outro aspecto fundamental considerado na modelagem foi a inclusão das reações de Maillard, um mecanismo de formação de moléculas de maior peso molecular, que ocorre por meio de interações entre carboidratos e proteína (Qiu *et al.*, 2019). No modelo desenvolvido, foram incorporadas rotas como a reação entre glicose e ácido aspártico, que forma indol (Biller & Ross, 2011), a reação entre prolina e ácido acético, que resulta na formação de 1-etil-2-

pirrolidona (Brown *et al.*, 2010) e a reação entre glicose e amônia, que leva à formação de 1-metilpirrol (Valdez *et al.*, 2011).

Dessa forma, a rede de reações construída contempla uma representação abrangente das transformações químicas que ocorrem durante o processo de HTL, fundamentada em rotas descritas na literatura.

### 3.5 DADOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES

Cada reação precisa ser descrita através de dados cinéticos, uma vez que são necessários para o cálculo dos rendimentos dos produtos e consumo de no reator.

A Tabela 12 apresenta os dados cinéticos de cada uma das reações abordadas.

Tabela 12 - Dados cinéticos associados as reações

<b>Constante de taxa de reação</b>	<b>Fator pré exponencial [-]</b>	<b>Energia de ativação [J/mol]</b>
K <sub>c1</sub>	5,63E-01	2352,7
K <sub>c2</sub>	1,27E-01	16848,6
K <sub>c3</sub>	5,99E-02	68737,4
K <sub>c4</sub>	5,41E-02	71027,1
K <sub>c5</sub>	7,93E-02	14188,8
K <sub>c6</sub>	4,71E-02	7819,2
K <sub>L1</sub>	5,03E-01	6028,6
K <sub>L2</sub>	1,60E-01	2947,9
K <sub>L3</sub>	8,95E-02	32187,0
K <sub>p1</sub>	8,39E-01	7994,4
K <sub>p2</sub>	7,75E-02	4624,8
K <sub>p3</sub>	9,96E-01	26505,4
K <sub>p4</sub>	3,56E-02	19202,8
K <sub>p5</sub>	6,49E-02	2582,7
K <sub>cp</sub>	7,84E-01	18364,9

Fonte: Adaptado de Valdez *et al.* (2014)

Os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 12 foram obtidos a partir de correlações descritas na literatura, baseadas em experimentos de liquefação hidrotérmica conduzidos sob condições laboratoriais. Os resultados foram determinados por meio de regressão de dados

experimentais, visando representar com maior precisão o comportamento das reações envolvidas no processo de liquefação hidrotérmica de microalgas. Os experimentos foram conduzidos em reatores em batelada, em escala de bancada, a partir de três espécies de microalgas: *Nannochloropsis sp.*, *Chlorella sp.* e *Scenedesmus sp.*, em uma faixa de temperatura de 250 a 400 °C, com tempo de residência de 90 min e concentração inicial de sólidos de 15% em massa (Valdez *et al.*, 2014). A utilização desses dados na modelagem do processo reacional pode acarretar erros nos resultados, por se basearem em parâmetros e condições experimentais distintos daquela proposta, como, por exemplo, o volume e o tipo de reator.

Esses dados são fundamentais para a descrição correta da velocidade das reações envolvidas no processo de conversão da biomassa. A equação de Arrhenius, apresentada pela Equação 02, é utilizada para o cálculo da constante de taxa de reação a partir da energia de ativação, do fator pré-exponencial, da temperatura e da constante dos gases ideais.

$$k = k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (02)$$

Onde  $k$  é a constante de taxa de reação,  $k_0$  é o fator pré-exponencial,  $e$  é o número de Euler,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  é a temperatura.

### 3.6 MODELOS MATEMÁTICOS

Modelos matemáticos, como o Redlich-Kwong-Soave com função alfa de Boston-Mathias (RKS-BM), são essenciais para o cálculo das propriedades termodinâmicas dos componentes inseridos em *softwares* de simulação. Esse modelo é aplicado em simulações de processos químicos e petroquímicos, sendo utilizado na modelagem de separações, como a destilação, na simulação de reatores e em sistemas contendo hidrocarbonetos. Ela é uma modificação da equação original de Redlich-Kwong, aprimorada por Soave para melhor ajustar a dependência da pressão em relação à temperatura. A versão RKS-BM incorpora uma regra de mistura modificada, proposta por Boston e Mathias, com o objetivo de melhorar a predição das propriedades de misturas não ideais, como aquelas que contêm gases leves em combinação com líquidos pesados ou com componentes polares. Em comparação com o RKS padrão, o RKS-BM apresenta melhor desempenho em misturas complexas e maior precisão em altas pressões, sendo uma alternativa eficiente ao modelo Peng-Robinson. Para simulações envolvendo gases, biocombustíveis, hidrocarbonetos leves ou pesados e componentes polares leves, o pacote computacional mostra-se uma boa escolha para representar com fidelidade o comportamento

termodinâmico do sistema (Shia & Yu, 2023).

### 3.7 CÁLCULO DOS RENDIMENTOS E COMPOSIÇÕES EM BASE SECA

Os rendimentos, em base seca, para os produtos da HTL são obtidos ao final da etapa de reacional, e são calculados, em base seca, pelas Equações 03 a 06.

$$\eta_{\text{bio-óleo}} = \frac{\dot{m}_{\text{bio-óleo}}}{\dot{m}_{\text{biomassa seca}}} \quad (03)$$

$$\eta_{\text{água residual}} = \frac{\dot{m}_{\text{água residual}}}{\dot{m}_{\text{biomassa seca}}} \quad (04)$$

$$\eta_{\text{gases}} = \frac{\dot{m}_{\text{gases}}}{\dot{m}_{\text{biomassa seca}}} \quad (05)$$

$$\eta_{\text{sólidos}} = \frac{\dot{m}_{\text{hidrocarvão}} + \dot{m}_{\text{cinzas}}}{\dot{m}_{\text{biomassa seca}}} \quad (06)$$

Já a composição da corrente de saída do reator, em base seca, pode ser obtida pelas Equações 07 a 10.

$$C_{\text{bio-óleo}} = \frac{\dot{m}_{\text{bio-óleo}}}{\dot{m}_{\text{bio-óleo}} + \dot{m}_{\text{água residual}} + \dot{m}_{\text{gases}} + \dot{m}_{\text{hidrocarvão}} + \dot{m}_{\text{cinzas}}} \quad (07)$$

$$C_{\text{água residual}} = \frac{\dot{m}_{\text{água residual}}}{\dot{m}_{\text{bio-óleo}} + \dot{m}_{\text{água residual}} + \dot{m}_{\text{gases}} + \dot{m}_{\text{hidrocarvão}} + \dot{m}_{\text{cinzas}}} \quad (08)$$

$$C_{\text{gases}} = \frac{\dot{m}_{\text{gases}}}{\dot{m}_{\text{bio-óleo}} + \dot{m}_{\text{água residual}} + \dot{m}_{\text{gases}} + \dot{m}_{\text{hidrocarvão}} + \dot{m}_{\text{cinzas}}} \quad (09)$$

$$C_{\text{sólidos}} = \frac{\dot{m}_{\text{hidrocarvão}} + \dot{m}_{\text{cinzas}}}{\dot{m}_{\text{bio-óleo}} + \dot{m}_{\text{água residual}} + \dot{m}_{\text{gases}} + \dot{m}_{\text{hidrocarvão}} + \dot{m}_{\text{cinzas}}} \quad (10)$$

Onde  $\dot{m}_{\text{bio-óleo}}$  bruto,  $\dot{m}_{\text{água residual}}$ ,  $\dot{m}_{\text{gases}}$ ,  $\dot{m}_{\text{hidrocarvão}}$  e  $\dot{m}_{\text{cinzas}}$  correspondem às vazões mássicas dos principais produtos da HTL, como o bio-óleo bruto, água residual, gases, hidrocarvão e cinzas, respectivamente, enquanto  $\dot{m}_{\text{biomassa seca}}$  indica a vazão mássica de biomassa seca na corrente de entrada da simulação. Destaca-se que dentro da vazão de água

residual, a água não é contabilizada, mantendo os resultados em base seca.

### 3.8 CÁLCULO DO ERRO RELATIVO PARA VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS DE RENDIMENTO EM BASE SECA

No processo de validação dos resultados obtidos na modelagem da liquefação hidrotérmica, foi realizado o cálculo do erro relativo entre os rendimentos simulados e valores encontrados na literatura, por meio de experimentos e através de modelos. Esse procedimento permite avaliar o grau de concordância entre o modelo desenvolvido e os resultados reportados, indicando a confiabilidade das simulações realizadas no software de modelagem. Seu cálculo pode ser obtido em utilizando a Equação 11.

$$Erro_{relativo} = \frac{|\eta^* - \eta|}{\eta^*} * 100\% \quad (11)$$

Onde,  $\eta^*$  e  $\eta$  indicam os rendimentos de bio-óleo bruto em base seca reportados na literatura e obtidos através do modelo apresentado neste trabalho.

Vale ressaltar que para este trabalho o erro relativo considerado aceitável foi arbitrado como abaixo de 20%.

### 3.9 CÁLCULO DO CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA

No presente trabalho, o consumo específico de energia foi utilizado como um parâmetro de avaliação do desempenho energético do processo de liquefação hidrotérmica modelado. Esse indicador permite relacionar a quantidade de potência fornecida ao processo (em kW) com a quantidade de bio-óleo bruto obtido (em kg/h), possibilitando a comparação entre diferentes condições operacionais e espécies de microalgas analisadas.

$$Consumo_{especifico} = \frac{P_{fornecida}}{\dot{m}_{bio-óleo}} \quad (12)$$

Onde  $P_{fornecida}$  é a potência fornecida ao processo e  $\dot{m}_{bio-óleo}$  é a vazão mássica de bio-óleo bruto obtida.

## CAPÍTULO 4 – APLICAÇÃO DO MODELO NO ASPEN PLUS

Para o desenvolvimento de um modelo que traduza o processo de liquefação hidrotérmica, a partir de dados cinéticos, esta pesquisa levou em consideração a configuração do modelo, segundo o artigo publicado por Shia & Yu (2023). Os autores propõem estratégias para representar os componentes presentes na biomassa, bem como os produtos intermediários e finais da HTL. Além disso, foi utilizada uma rede de reações representativa da decomposição da biomassa nos produtos desejados, bem como um método computacional para o cálculo de parâmetros referentes aos equipamentos e aos balanços de massa e energia ao longo do fluxograma de processo. O artigo apresentou resultados vinculados a uma simulação utilizando um reator CSTR, com uma única espécie de microalga analisada, a *Pavlova sp.*, e com temperatura de operação de 378,89 °C.

Shia & Yu (2023) destaca que utilizando um reator CSTR a simulação não converge, por isso desenvolveram um código computacional (*script*) em MATLAB, baseado em equações diferenciais, para simular a cinética das reações do processo, o qual foi vinculada ao Aspen Plus via ActiveX Server.

Neste trabalho, utilizou-se a metodologia proposta por Shia & Yu, porém empregando um reator PFR, visto sua utilização em plantas operacionais ao redor do mundo (Arbios, 2025), para simular o processo de liquefação hidrotérmica de microalgas e buscando analisar os rendimentos dos principais produtos da HTL. Com esse propósito, foram utilizadas cinco espécies de microalgas, sendo elas: *Chlorella sp.*, *Isochrysis sp.*, *Spirulina sp.*, *Nannochloropsis sp.* e *Pavlova sp.*, as quais foram submetidas ao processo de liquefação hidrotérmica, operando com pressão fixada em 250 bar e com temperaturas de 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C.

A Figura 05 apresenta um fluxograma, com as etapas utilizadas para aplicação do modelo no Aspen Plus.

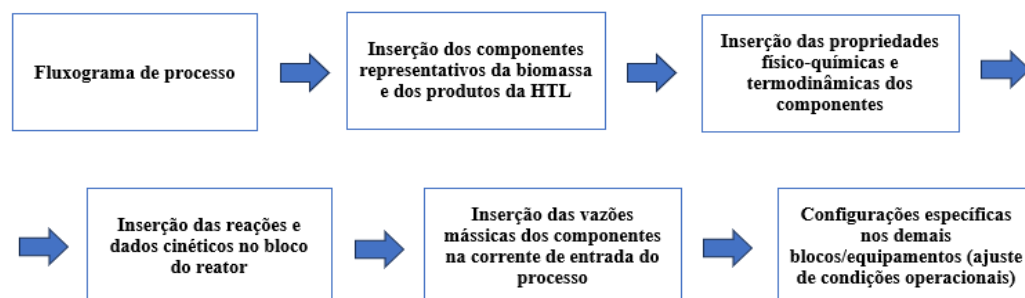


Figura 05 - Diagrama de blocos para configuração do modelo em Aspen Plus. Fonte: Autoria própria, 2024.

#### 4.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TERMODINÂMICAS

Após adicionar, no Aspen Plus, os componentes representativos da biomassa e os principais produtos da HTL, representados pelas Tabelas 04 a 07, para que o software realize cálculos de balanço de massa e energia em sistemas que envolvem sólidos, é necessário fornecer valores das propriedades dos sólidos, como a entalpia de formação ( $\Delta H_{sform}$ ), a capacidade calorífica ( $C_{Ps}$ ) e a densidade ( $\rho_s$ ) dos componentes. Além disso, para compostos nas fases líquidas e gasosas, são necessárias várias propriedades escalares dos componentes puros, que dependem de parâmetros escalares. Elas incluem propriedades como a temperatura crítica ( $T_c$ ), a pressão crítica ( $P_c$ ), o fator crítico ( $Z_c$ ), o fator acêntrico ( $\omega$ ), a energia de Gibbs ( $\Delta G_{form}$ ) e a entalpia de formação ( $\Delta H_{form}$ ). Também são essenciais propriedades dependentes da temperatura, como a capacidade calorífica dos gases ideais ( $C_{PIG}$ ), a entalpia de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ) e a pressão de vapor ( $P_{vap}$ ), conforme destacado por Lee *et al.* (2021) e Yu *et al.* (2020).

Para o cálculo da densidade dos componentes sólidos, o Aspen utiliza valores de volume molar ( $V_m$ ) e massa molar (MW) e para complementar as informações necessárias para o cálculo da entalpia de vaporização e pressão de vapor, devem ser fornecidos os valores dos parâmetros de entalpia de vaporização no ponto triplo (DHVLT) e no ponto de ebulição normal (DHVLWT), assim como os parâmetros para o cálculo da Equação de Wagner para pressão de vapor (WAGNER25), respectivamente.

Dessa forma, os valores inseridos para o cálculo das propriedades mencionadas, estão evidenciados no Anexo A.

#### 4.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E CONTORNO

As simulações realizadas utilizaram, como principais condições de operação, a pressão de 250 bar, mantida constante, e quatro cenários de temperatura distintos no reator PFR: 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C, valores dentro dos intervalos propostos por Shia & Yu (2023). Com o objetivo de promover o controle da temperatura do processo, um trocador de calor foi utilizado para ajustar a temperatura de entrada dos insumos no reator, enquanto uma bomba foi empregada para estabelecer a pressão do sistema. Dessa forma, antes do início das simulações, foi possível ajustar livremente a temperatura da corrente de alimentação conforme os valores definidos anteriormente.

A corrente de entrada do fluxograma de processo foi definida como uma mistura de biomassa e água, com vazão total de 400 kg/h e teor de biomassa de 25% em base seca. Dessa forma, a corrente de alimentação é composta por 100 kg/h de componentes representativos da

biomassa e 300 kg/h de água, com temperatura e pressão iniciais de 25 °C e 1 atm, respectivamente.

A adoção desses valores foi baseada nas condições operacionais reportadas por Shia & Yu (2023), com o objetivo de permitir uma comparação direta entre os resultados obtidos neste estudo e aqueles apresentados no modelo de referência, constituindo assim uma etapa inicial de validação da modelagem implementada no Aspen Plus. A partir dessa validação preliminar, o modelo desenvolvido foi utilizado para realizar análises adicionais, incluindo a simulação da liquefação hidrotérmica de diferentes espécies de microalgas e a avaliação do efeito da temperatura e do teor de biomassa na corrente de alimentação sobre os rendimentos dos principais produtos.

Nesse contexto, também foram realizadas simulações considerando teores mássicos de biomassa na corrente de entrada de 15% e 20%, com o objetivo de analisar a influência desse parâmetro no desempenho do processo. Nessas condições, a alimentação de biomassa no sistema correspondeu a 60 kg/h e 80 kg/h, respectivamente.

### 4.3 FLUXOGRAMA DE PROCESSO

Para a montagem do fluxograma de processo no Aspen Plus, os equipamentos utilizados foram uma bomba, um aquecedor, um reator PFR, um filtro de sólidos, um resfriador, uma válvula redutora de pressão e um separador flash trifásico, conforme se pode visualizar na Figura 06.

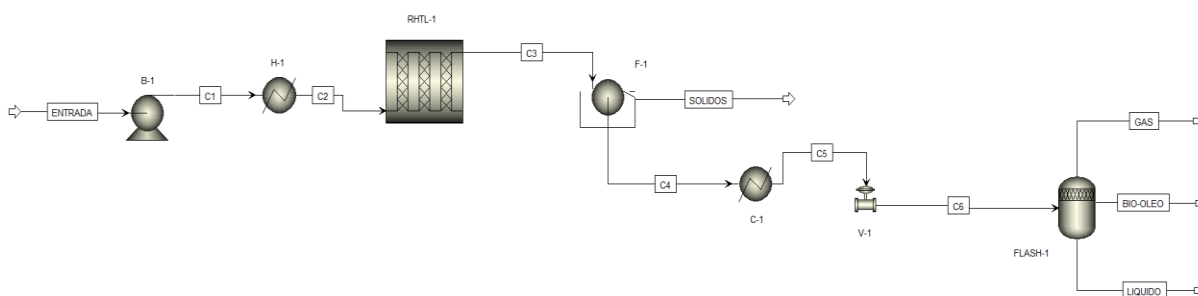


Figura 06 - Fluxograma de processo da HTL. Fonte: Autoria Própria, 2025.

Uma bomba (B-1) foi empregada para elevar a pressão da corrente de alimentação, composta por biomassa e água, a 250 bar. Em seguida, a corrente pressurizada passou por um aquecedor (H-1), responsável por elevar a temperatura para valores entre 250 °C e 400 °C

A mistura aquecida e pressurizada foi direcionada para um reator PFR, denominado

RHTL-1, com volume de 0,69 m<sup>3</sup>, comprimento de 3,50 m e diâmetro de 0,5 m, no qual ocorreram as reações de degradação da biomassa. O volume foi estipulado ao analisar a vazão volumétrica da corrente de entrada e definindo um tempo de residência de 60 minutos (Low & Yee, 2021). O comprimento e o diâmetro do reator tubular foram arbitrados e no tópico de “Resultados” é apresentada uma análise empírica da variação desses parâmetros e seu efeito na obtenção dos produtos da HTL.

Após a conversão no reator, os produtos passaram por um filtro (F-1), que separou os sólidos da mistura, permitindo a remoção eficiente das cinzas e do hidrocarvão. A fração restante foi conduzida para um resfriador (C-1), cuja função foi reduzir a temperatura da corrente a 25 °C, enquanto a pressão foi mantida em 250 bar. Na sequência, uma válvula redutora de pressão (V-1) foi utilizada para a despressurização controlada da corrente até 1 atm.

Por fim, a corrente foi encaminhada para um separador trifásico, onde ocorreu a separação física dos produtos resultantes do processo: os gases foram direcionados para a corrente de topo, o bio-óleo bruto foi coletado na corrente intermediária e a água residual, contendo substâncias hidrossolúveis e inorgânicas, foi destinada à corrente inferior.

#### **4.4 CONFIGURAÇÃO DO MODELO NO ASPEN PLUS**

Inicialmente, no Aspen Plus, foram configuradas as propriedades do sistema, com a definição dos componentes químicos representativos da biomassa e dos produtos da HTL, bem como a seleção do pacote termodinâmico RKS-BM e a inserção dos parâmetros cinéticos correspondentes. Em seguida, na etapa de simulação, definiu-se a corrente de alimentação como uma mistura de biomassa e água, com vazões e teores mássicos variados, sendo a composição calculada a partir de dados experimentais da literatura. A corrente de entrada foi condicionada por meio de uma bomba e de um aquecedor, ajustando pressão e temperatura antes de sua alimentação em um reator PFR, no qual foram implementadas as reações de degradação da biomassa sob diferentes temperaturas de operação. Após o reator, os sólidos foram separados por um filtro, enquanto os produtos líquidos e gasosos passaram por etapas de resfriamento, despressurização e separação em um flash trifásico, resultando nas fases gasosa, oleosa e aquosa. O detalhamento completo da modelagem, dos parâmetros utilizados e da configuração dos blocos está apresentado no Anexo B desta dissertação.

#### **4.5 LIMITAÇÕES DO MODELO**

O modelo desenvolvido apresenta algumas limitações inerentes às simplificações

adotadas na simulação do processo de liquefação hidrotérmica. Inicialmente, a biomassa foi representada por componentes macromoleculares equivalentes, como lipídios, proteínas e carboidratos, o que permite simplificar a modelagem, mas não reproduz completamente a complexidade estrutural e bioquímica da biomassa real.

Além disso, as diferentes espécies de microalgas foram representadas apenas por variações na composição dessas macromoléculas, mantendo-se a mesma rede de reações e os mesmos parâmetros cinéticos para todas as biomassas analisadas. Dessa forma, o modelo não captura diferenças estruturais ou metabólicas específicas entre as espécies, mas apenas variações associadas à composição global da biomassa.

A rede de reações exposta neste trabalho, que descreve o processo de decomposição da biomassa no reator, é uma limitação, visto que modelos, como o de Moser *et al.*, 2021, representam mais de 200 reações para descrição do processo, enquanto o apresentado na Tabela 11 traduz os principais mecanismos reacionais e espécies químicas envolvidas no processo real.

Outro ponto relevante refere-se aos dados cinéticos utilizados na modelagem, os quais são derivados de experimentos realizados em escala laboratorial, geralmente em reatores de bancada e em regime de batelada. A aplicação desses parâmetros em um modelo contínuo do tipo PFR representa uma aproximação do comportamento do processo, podendo não reproduzir integralmente as condições hidrodinâmicas e operacionais observadas em sistemas contínuos em escala maior.

No que se refere ao reator, foi adotada a representação de um reator tubular ideal (PFR), no qual a conversão depende principalmente do tempo de residência e do volume do reator. Dessa forma, diferentes combinações de diâmetro e comprimento podem produzir resultados semelhantes desde que o volume total seja mantido constante. No entanto, em sistemas reais, a geometria do reator pode influenciar o escoamento, a transferência de calor e a distribuição de temperaturas, fatores que não são completamente representados no modelo adotado.

Por fim, o fluxograma utilizado representa uma versão simplificada do processo, não incluindo diversas operações unitárias presentes em sistemas reais de liquefação hidrotérmica, como etapas adicionais de separação e purificação dos produtos. Em processos experimentais e industriais, podem ser utilizados separadores multifásicos, unidades de decantação e solventes auxiliares para melhorar a recuperação do bio-óleo da fase aquosa. A ausência dessas etapas no modelo pode influenciar a estimativa dos rendimentos e do desempenho energético do processo.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS

### 5.1 COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE ENTRADA

A proporção de componentes definidos na corrente de entrada, no início da simulação, indica como cada espécie de microalga é diferenciada. Os resultados estão no Anexo B e evidenciam os valores de vazão mássica dos componentes representativos utilizados na modelagem para as espécies de microalgas estudadas, considerando teores mássicos de biomassa de 25%, 20% e 15% na entrada. Os valores foram calculados pela Equação 01 e anexados à corrente de entrada para a realização das simulações, conforme exposto nos capítulos de “Metodologia” e de “Aplicação do modelo no Aspen Plus”.

### 5.2 VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS

Para validação dos resultados, buscou-se avaliar os rendimentos de bio-óleo bruto, em base seca, obtidos por meio das simulações efetuadas neste trabalho, em comparação com o artigo de referência e com dados experimentais presentes na literatura. Os resultados das simulações utilizados para validação foram aqueles obtidos com condições de operação e contorno semelhantes às do artigo de Shia & Yu (2023), ou seja, utilizando 25% de teor mássico de biomassa na corrente de entrada.

#### 5.2.1 Validação dos rendimentos em base seca

As Tabelas 13 a 17 evidenciam os resultados de rendimento de bio-óleo bruto, sendo  $\eta_{exp}$ ,  $\eta_{ref}$  e  $\eta$  os rendimentos de bio-óleo bruto experimental, do artigo de referência e desta dissertação, respectivamente. O artigo de referência para todos os cenários foi o de Shia & Yu (2023), enquanto os resultados experimentais utilizados na comparação têm origem em trabalhos específicos, conforme a espécie de microalga estudada.

Destaca-se que, por esta abordagem estar limitada aos resultados expostos nos materiais presentes na literatura, buscou-se realizar comparações não apenas com resultados obtidos em temperaturas estabelecidas por essa dissertação, mas também com outras temperaturas, de acordo com a disponibilidade de dados.

Portanto, realizaram-se novas simulações, de modo que os resultados obtidos fossem comparados entre si, utilizando-se como métrica os erros relativos entre os valores obtidos neste trabalho e os valores experimentais disponibilizados por Reddy *et al.* (2016), Shakya *et al.*

(2015), Tang *et al.* (2016), Brown *et al.* (2010) e do artigo de referência, representados por  $E_{exp}$  e  $E_{ref}$ , respectivamente.

Tabela 13 - Comparação entre os rendimentos, em base seca, experimentais, de referência e obtidos neste trabalho para a *Chlorella sp.*

Temperatura [°C]	C [%]	P [%]	L [%]	Cinzas [%]	$\eta_{exp}^*$ [%]	$\eta_{ref}$ [%]	$\eta$ [%]	$E_{exp}$ [%]	$E_{ref}$ [%]
250	43,00	45,00	11,00	1,00	28,00	33,90	32,46	15,93	4,25
275					32,00	33,82	32,40	1,25	4,20
300					32,00	33,62	32,43	1,34	3,54
330					30,00	33,21	32,17	7,23	3,13

\* Reddy *et al.* (2016)

Fonte: Autoria própria, 2025.

Para a *Chlorella sp.*, obteve-se alta similaridade entre resultados simulados e os rendimentos experimentais, bem como entre os de referência, como pode ser observado pelos erros relativos baixos para as temperaturas consideradas. Apenas para a temperatura de 250 °C, o rendimento observado pelo modelo desta dissertação apresentou um erro relativo intermediário de 15,93% em relação ao resultado apresentado por Reddy *et al.* (2016).

Tabela 14 - Comparação entre os rendimentos, em base seca, experimentais, de referência e obtidos neste trabalho para a *Isochrysis sp.*

Temperatura [°C]	C [%]	P [%]	L [%]	Cinzas [%]	$\eta_{exp}^*$ [%]	$\eta_{ref}$ [%]	$\eta$ [%]	$E_{exp}$ [%]	$E_{ref}$ [%]
250	27,70	48,26	20,65	3,39	32,54	42,3	39,19	20,43	7,35
300					34,03	41,32	38,87	14,23	5,39
350					41,19	39,89	38,56	6,39	3,34

\* Shakya *et al.* (2015)

Fonte: Autoria própria, 2025.

No caso da *Isochrysis sp.*, também obteve-se boa concordância com o modelo de referência, mas observou-se uma adequação moderada em relação aos resultados experimentais, visualizada pelos erros relativos, que, para as temperaturas de 250 °C e 300 °C, foram de 20,43% e 14,23%, respectivamente. Os erros foram superiores a 10%, mas considerados aceitáveis, visto a existência de incertezas inerentes ao Aspen Plus e de simplificações adotadas no desenvolvimento do modelo, como a forma de representação dos componentes constituintes da biomassa e sua decomposição através de uma rede de reações, além da utilização de dados cinéticos obtidos por meio de experimentos em escala de bancada e usando reatores em batelada.

Tabela 15 - Comparação entre os rendimentos, em base seca, experimentais, de referência e obtidos neste trabalho para a *Spirulina sp.*

Temperatura [°C]	C [%]	P [%]	L [%]	Cinzas [%]	$\eta_{exp}^*$ [%]	$\eta_{ref}$ [%]	$\eta$ [%]	$E_{exp}$ [%]	$E_{ref}$ [%]
260	15,21	68,30	8,29	8,20	33,52	39,53	29,84	10,98	24,51
280					31,61	38,72	30,07	4,87	22,34
300					21,46	37,81	29,86	39,15	21,03

\* Tang *et al.* (2016)

Fonte: Autoria própria, 2025.

Para a *Spirulina sp.*, obteve-se baixa similaridade em relação ao modelo de referência, mas boa concordância com os resultados experimentais nas temperaturas de 260 °C e 280 °C, conforme evidenciado pela Tabela 15. Os desvios relativos (erros) em relação aos resultados do artigo de referência estão na casa dos 20% para todas as temperaturas, enquanto os resultados experimentais apresentaram erros inferiores, de 4,87% e 10,98%. No entanto, para a temperatura de 300 °C, o erro foi de 39,15%, o que pode ser explicado por uma inconsistência experimental, visto que, se compararmos os resultados experimentais entre si, a 300 °C, o valor destoou em relação aos obtidos nas demais temperaturas.

Tabela 16 - Comparação entre os rendimentos, em base seca, experimentais, de referência e obtidos neste trabalho para a *Nannochloropsis sp.*

Temperatura [°C]	C [%]	P [%]	L [%]	Cinzas [%]	$\eta_{exp}^*$ [%]	$\eta_{ref}$ [%]	$\eta$ [%]	$E_{exp}$ [%]	$E_{ref}$ [%]
250	12,00	52,00	28,00	8,00	38,00	49,42	43,04	13,26	12,91
300					32,00	48,45	42,88	34,00	11,50
350					43,00	47,27	42,75	0,58	9,56
400					40,00	44,52	46,65	16,63	4,79

\* Brown *et al.* (2010)

Fonte: Autoria própria, 2025.

Os resultados obtidos para *Nannochloropsis sp.* indicaram boa concordância com os rendimentos do modelo de referência, porém, em relação aos resultados experimentais, houve similaridade apenas na temperatura de 350 °C, na qual se obteve erro de 0,58%. Já para as temperaturas de 250 °C e 300 °C, o erro foi moderado, na ordem de 13,26% e 16,63%, respectivamente. No entanto, para a temperatura de 300 °C, o erro de 34% foi expressivo, o que pode ser explicado pelo mesmo motivo que explica a inconsistência observada nos resultados experimentais da *Spirulina sp.*, em que um valor se destoou dos demais.

Tabela 17 - Comparação entre os rendimentos, em base seca, experimentais, de referência e obtidos neste trabalho para a *Pavlova sp.*

Temperatura [°C]	C [%]	P [%]	L [%]	Cinzas [%]	$\eta_{\text{exp}}^*$ [%]	$\eta_{\text{ref}}$ [%]	$\eta$ [%]	$E_{\text{exp}}$ [%]	$E_{\text{ref}}$ [%]
250	30,43	51,01	15,08	3,48	35,52	40,06	35,42	0,28	11,58
300					37,61	39,13	35,34	6,04	9,69
350					40,00	37,66	34,87	12,83	7,41

\* Shakya *et al.* (2015)

Fonte: Autoria própria, 2025.

A *Pavlova sp.* apresentou boa concordância tanto com os resultados experimentais quanto com o modelo de referência. Os erros variaram de 0,28% a 12,83%, indicando boa similaridade do modelo na validação dos dados.

No geral, ao comparar os resultados da simulação com os dados experimentais e com os valores expostos no artigo de referência, percebeu-se que os rendimentos de bio-óleo bruto simulados ficaram próximos de ambos, na maior parte das espécies e temperaturas apresentadas. Dessa forma, pode-se considerar que o modelo adaptado pode representar com sucesso o processo de liquefação hidrotérmica.

Em relação ao modelo de referência, para as espécies de microalgas *Chlorella sp.*, *Isochrysis sp.*, *Nannochloropsis sp.* e *Pavlova sp.* foram obtidos valores baixos de erros relativos, variando de 3,13% a 12,91%, o que evidencia uma boa estratégia desta dissertação, já que, com a alteração do tipo de reator, a simulação convergiu no Aspen Plus e os resultados foram similares. No entanto, para a *Spirulina sp.*, observa-se um alto erro relativo, na casa de 20% para todas as temperaturas em que os resultados foram comparados. Vale destacar que, mesmo com um erro elevado em relação ao modelo de referência, os valores obtidos na simulação estiveram próximos aos obtidos experimentalmente por Tang *et al.* (2016), validando a nova abordagem de representação proposta.

Já em relação aos resultados experimentais, para a maioria das espécies e temperaturas, houve também similaridade nos resultados, principalmente nas espécies *Chlorella sp.* e *Pavlova sp.*, que apresentaram erros relativos de 0,28% a 15,93%. Para as demais espécies, houve proximidades na maioria dos resultados expostos, porém, em certas temperaturas, ocorreram divergências significativas. Na temperatura de 300 °C, para a espécie *Nannochloropsis sp.* obteve-se um erro relativo de 34%, da mesma forma que, para a espécie *Spirulina sp.*, o erro relativo foi de 39,15%. Já para a espécie *Isochrysis sp.*, a temperatura de 250 °C apresentou um erro relativo alto de 20,43%, que diminuiu com o aumento da temperatura, limitando-se a um único valor distante dos resultados experimentais. Fato que pode estar ligado tanto a erros

inerentes ao modelo e à utilização do Aspen Plus, bem como às simplificações no mecanismo reacional e na representação da biomassa no Aspen Plus.

Vale ressaltar que erros relacionados a utilização de dados cinéticos, que foram derivados de experimentos com reatores em escala de bancada e em batelada podem impactar os resultados obtidos pelo modelo proposto, bem como todas as limitações expostas no tópico 4.5 do capítulo 4 “Aplicação do modelo no Aspen Plus”.

No geral, os resultados desta dissertação mostraram-se alinhados com os objetivos propostos, já que foi possível analisar como as diferentes espécies de microalgas e as variações de temperatura impactam os rendimentos e o tempo de residência na formação dos principais produtos da HTL, além de validar os dados experimentalmente e em relação ao modelo base.

### 5.2.2 Avaliação da geometria do reator utilizado

Como forma de avaliar a geometria do reator tubular utilizado no modelo desenvolvido no Aspen Plus e averiguar se variações em seu diâmetro e comprimento impactam os resultados, foram realizadas três simulações, mantendo-se o volume do reator constante, porém variando sua geometria. Para isso, a microalga *Nannochloropsis sp.* foi utilizada e, de maneira arbitrária, foi submetida no reator às pressões e temperaturas de 250 bar e 350 °C, respectivamente. A Figura 06 evidencia os resultados de rendimento, em base seca, através da variação do diâmetro e comprimento do reator, de maneira que:

- Configuração 1: Diâmetro = 0,5 m e Comprimento = 3,5 m
- Configuração 2: Diâmetro = 1 m e Comprimento = 0,875 m
- Configuração 3: Diâmetro = 0,25 m e Comprimento = 14 m

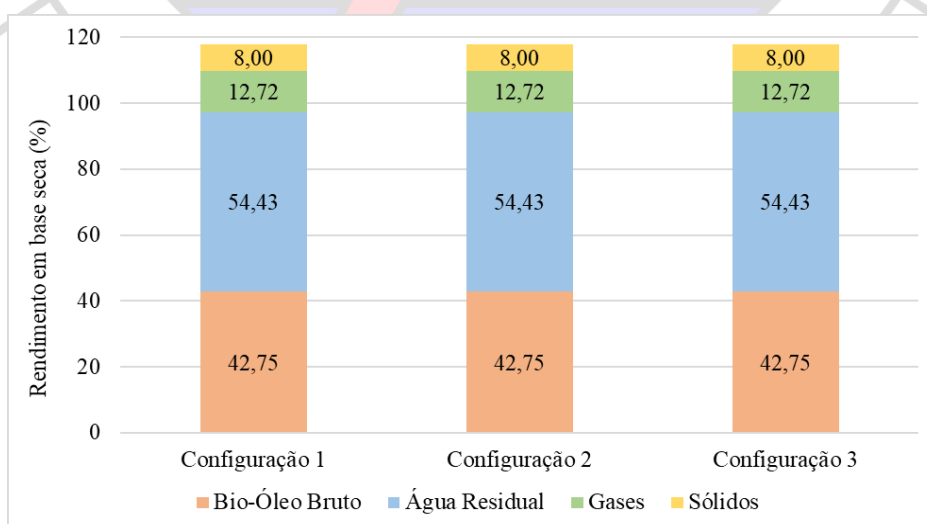


Figura 07 - Variação dos rendimentos em base seca para diferentes geometrias. Fonte: Autoria Própria, 2025.

Como pode-se observar, para as diferentes configurações de geometria abordadas os rendimentos dos produtos da HTL permaneceram constantes, evidenciando que, para as simulações realizadas no Aspen Plus, o diâmetro e o comprimento do reator não impactam a formação de produtos, uma vez que o volume permaneça constante. Isso nos permite arbitrar essas condições, visto que o foco do estudo é a obtenção de vazões mássicas, composições e rendimentos atrelados a simulação. Isso é uma característica do modelo que em situações reais não é traduzida, visto que a geometria do reator impacta em interações hidrodinâmicas, trocas térmicas e a degradação da biomassa.

Vale ressaltar que a soma dos rendimentos ultrapassa 100% em base seca porque, durante a liquefação hidrotérmica, parte da água do meio reacional participa das reações químicas, incorporando hidrogênio e oxigênio aos produtos. Esse acréscimo de massa, proveniente da água e não apenas da biomassa original, faz com que os rendimentos aparentes sejam superiores a 100%, o que não indica erro de cálculo, mas sim uma consequência das transformações químicas envolvidas no processo.

### **5.3 RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS DA HTL**

Os resultados obtidos a partir da simulação do processo de liquefação hidrotérmica permitem avaliar como a biomassa de microalgas é convertida e distribuída entre os diferentes produtos formados ao longo da reação. A análise do rendimento e da composição desses produtos é fundamental para compreender a eficiência do processo, o aproveitamento da biomassa e o potencial de valorização das frações geradas. Dessa forma, esta seção apresenta uma visão geral do desempenho do processo, servindo de base para a discussão detalhada das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida apresentada na subseção seguinte.

#### **5.3.1 Rendimento e composição das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida**

Ainda mantendo como base o cenário com 25% de teor mássico de biomassa na corrente de entrada da simulação, os rendimentos e a composição dos principais produtos da HTL, em base seca, foram obtidos ao final do processo reacional no reator PFR e apresentados nas Tabelas 18 a 22. Os rendimentos foram calculados através das Equações 03 a 06, que fornecem a vazão mássica de um determinado produto da HTL em relação à vazão de biomassa seca na entrada do processo, enquanto a composição da corrente de saída, obtida através das Equações 07 a 10, é indicada pelas Figuras 07 a 11, através de seus valores médios nas temperaturas estudadas, caracterizando a razão entre a vazão dos produtos e a soma das vazões mássicas entre eles na saída do reator, desconsiderando a água. Vale ressaltar que a composição

evidenciada pelas Figuras 08 a 12 representam a composição para a temperatura que apresentou melhor rendimento de bio-óleo bruto.

Ambas as formas de representação foram adotadas porque, ao longo do processo reacional, parte da água é consumida na formação dos produtos de interesse, conforme também observado no artigo de referência, o que leva a uma soma de rendimentos superior a 100%. Assim, a segunda abordagem contribui para uma visão mais abrangente dos resultados, indicando a composição dos produtos em base seca ao final do processo, possibilitando que a soma entre eles seja igual a 100%.

Tabela 18 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a *Chlorella sp.*

<i>Chlorella sp.</i>					
Temperatura [°C]	Tempo [min]	Bio-óleo bruto [%]	Água residual [%]	Gases [%]	Sólidos [%]
250	61,00	32,46	62,36	15,50	1,00
300	52,99	32,43	62,48	15,58	1,00
350	40,90	31,91	64,03	15,53	1,01
400	21,87	29,57	70,17	13,53	1,01

Fonte: Autoria Própria, 2025.

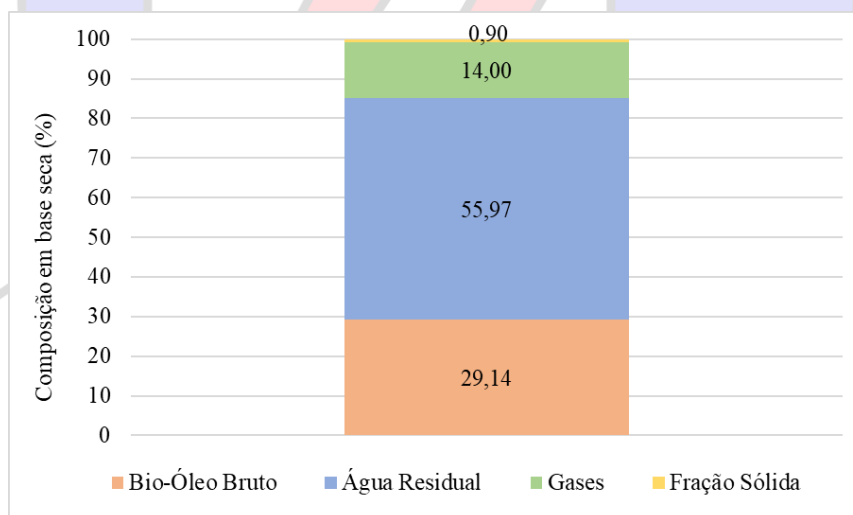


Figura 08 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a *Chlorella sp.*

a temperatura de 250 °C. Fonte: Autoria Própria, 2025.

Para a *Chlorella sp.*, o rendimento médio de bio-óleo bruto obtido foi de 31,59%, o que se deve ao seu baixo teor lipídico, de 11,00%. Percebe-se também que, para esta espécie, foi obtido um alto rendimento médio de água residual, totalizando 64,79%, já que possui um dos maiores teores de carboidratos e proteínas (43,00% e 45,00%) entre as espécies estudadas, o que indica concordância com o mecanismo reacional, uma vez que são macromoléculas que se

decompõem para a formação de espécies que englobam essa fase. A fração sólida obtida foi baixa, com rendimento médio de 1,01%, devido ao baixo teor de cinzas da biomassa e à inexpressiva formação de hidrocarvão ao longo do processo reacional. A fase gasosa apresentou o maior rendimento médio entre as microalgas avaliadas nesta dissertação, com 15,04%, o que pode ser explicado pelo fato de a espécie apresentar o maior teor de carboidratos entre elas, uma vez que é o único macronutriente que contribui para a formação de substâncias dessa fase.

A composição permite ilustrar como a distribuição da corrente de saída do reator se comporta, sendo a espécie que apresenta maior composição de gases e água residual dentre as estudadas nesta dissertação.

Tabela 19 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a *Isochrysis sp.*

<i>Isochrysis sp.</i>					
Temperatura [°C]	Tempo [min]	Bio-óleo bruto [%]	Água residual [%]	Gases [%]	Sólidos [%]
250	59,79	39,12	57,59	14,15	3,39
300	51,78	38,87	57,58	14,44	3,39
350	39,56	38,56	58,71	14,20	3,39
400	21,51	36,83	63,16	12,59	3,40

Fonte: Autoria Própria, 2025.

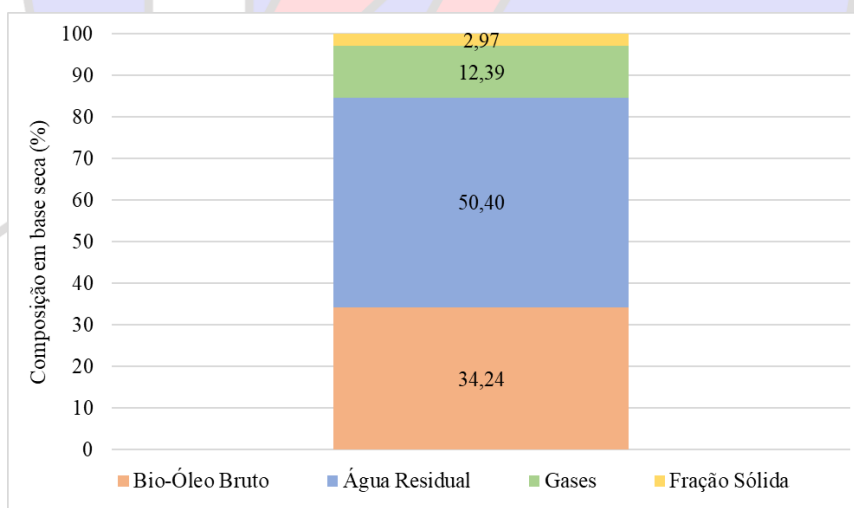


Figura 09 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a *Isochrysis sp.*

a temperatura de 250 °C. Fonte: Autoria Própria, 2025.

No caso da *Isochrysis sp.*, com uma composição lipídica de 20,65%, obteve-se o segundo melhor rendimento de bio-óleo bruto, com média de 38,35%. Para esta microalga, o rendimento médio de água residual obtido foi de 59,26%, já seu rendimento médio de fração sólida foi um pouco superior em comparação com *Chlorella sp.*, totalizando 3,39%, por

apresentar maior teor de cinzas em relação a ela. Além disso, a fase gasosa apresentou rendimento médio de 13,85%. Da mesma forma que na análise da *Chlorella sp.*, percebe-se uma relação direta entre a composição dos macronutrientes e a formação dos principais produtos da HTL, condicionada pelo mecanismo reacional.

Ao analisar a composição, a *Isochrysis sp.* apresentou bom desempenho na produção de bio-óleo bruto, enquanto os demais produtos apresentaram valores intermediários entre as microalgas abordadas nessa dissertação.

Tabela 20 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a *Spirulina sp.*

<i>Spirulina sp.</i>					
Temperatura [°C]	Tempo [min]	Bio-óleo bruto [%]	Água residual [%]	Gases [%]	Sólidos [%]
250	61,14	29,73	67,29	16,82	8,20
300	52,82	29,86	67,21	17,30	8,20
350	39,91	29,69	67,88	17,17	8,20
400	21,60	28,56	71,07	15,66	8,20

Fonte: Autoria Própria, 2025.

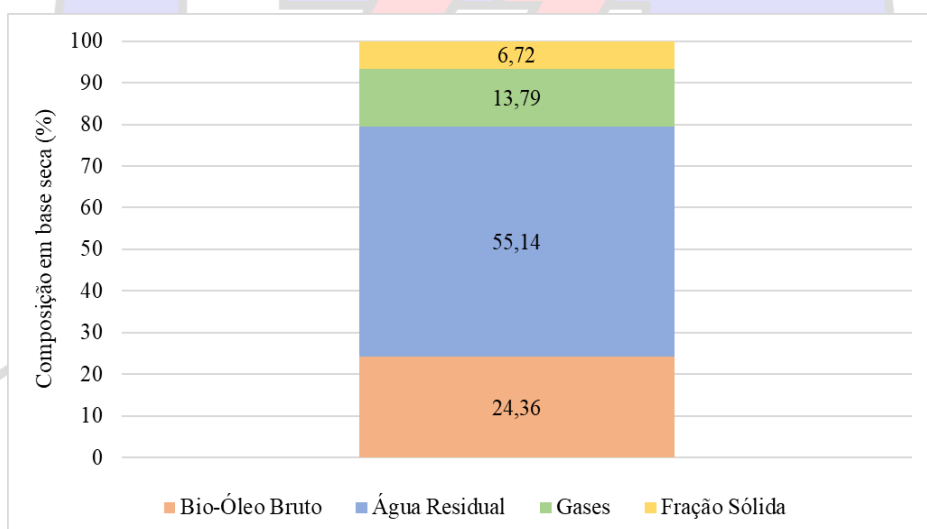


Figura 10 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a *Spirulina sp.* a temperatura de 300 °C. Fonte: Autoria Própria, 2025.

Utilizando a *Spirulina sp.*, a simulação obteve um rendimento médio de bio-óleo bruto de 29,46%, o menor entre as espécies estudadas, o que é explicado devido a microalga ser aquela com menor teor lipídico, com 8,29%. Também se evidencia que a espécie apresentou um alto rendimento médio de água residual, totalizando 68,36%, visto que possui o maior teor de proteínas (69,30%), o principal macronutriente formador de espécies que compõem a fase aquosa. A fração sólida foi intermediária entre as microalgas analisadas, com um rendimento

médio de 8,20%, valor que corresponde majoritariamente às cinzas, visto que a produção de biocarvão foi inexpressiva. Já a fase gasosa apresentou rendimento médio de 16,74%, o maior entre as microalgas.

A partir da composição, pode-se observar que, embora apresente os maiores rendimentos médios de água residual e gases, o uso da *Spirulina sp.* resultou em menor proporção dessas fases em relação à *Chlorella sp.*, o que pode ser explicado pelo consumo de água durante a reação, maior para a *Spirulina sp.*

Tabela 21 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a *Nannochloropsis sp.*

<i>Nannochloropsis sp.</i>					
Temperatura [°C]	Tempo [min]	Bio-óleo bruto [%]	Água residual [%]	Gases [%]	Sólidos [%]
250	59,15	43,04	53,99	12,43	8,00
300	51,08	42,88	53,88	12,81	8,00
350	38,73	42,75	54,43	12,72	8,00
400	21,12	46,65	57,20	11,54	8,00

Fonte: Autoria Própria, 2025.

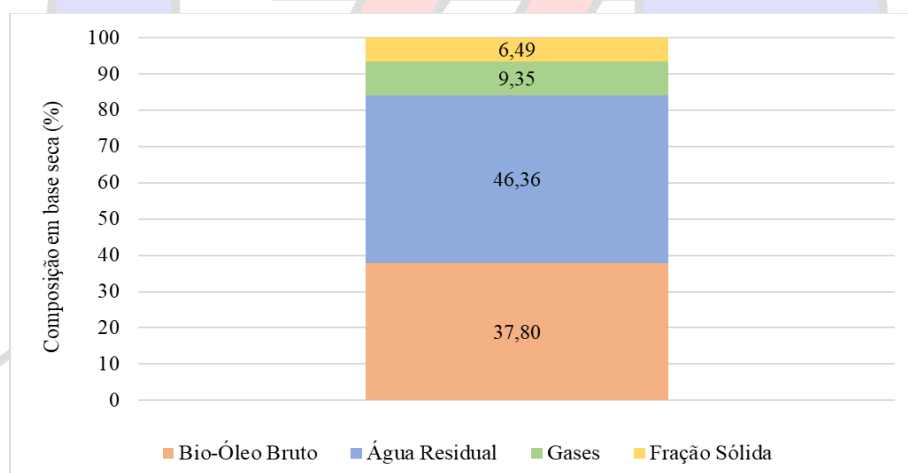


Figura 11 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a *Nannochloropsis sp.* a temperatura de 400 °C. Fonte: Autoria Própria, 2025.

No caso da *Nannochloropsis sp.*, obteve-se o maior rendimento de bio-óleo bruto, com média de 43,83%, devido ao seu alto perfil lipídico, com 28,00%. Também se evidencia que a espécie apresentou baixo rendimento médio de água residual, de 54,88%, visto que apresenta valores inferiores aos de proteínas e carboidratos. A fração sólida foi intermediária entre as microalgas analisadas, com rendimento médio de 8,00%, e apresentou produção de biocarvão inexpressiva. Já para a fase gasosa, apresentou rendimento médio de 12,38%.

A partir da composição, pode-se observar um comportamento positivo em relação ao teor de bio-óleo bruto, sendo a maior fração desse produto entre as espécies analisadas.

Tabela 22 - Rendimento em base seca dos produtos da HTL para a *Pavlova sp.*

<i>Pavlova sp.</i>					
Temperatura [°C]	Tempo [min]	Bio-óleo bruto [%]	Água residual [%]	Gases [%]	Sólidos [%]
250	60,37	35,42	60,30	15,43	3,48
300	52,33	35,34	60,21	15,69	3,48
350	40,02	34,87	61,44	15,40	3,48
400	21,62	33,03	66,38	13,64	3,49

Fonte: Autoria Própria, 2025.

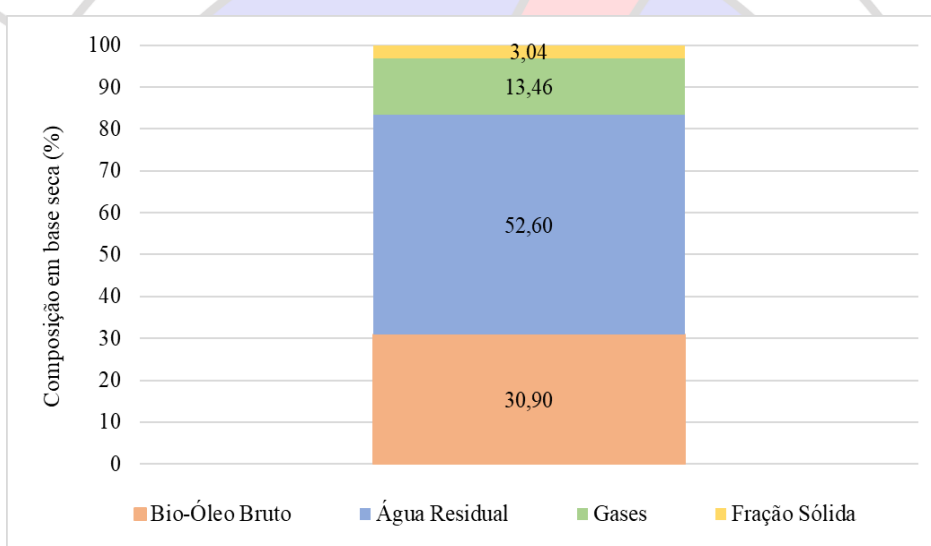


Figura 12 - Composição, em base seca, dos produtos da HTL para a *Pavlova sp.* a temperatura de 250 °C. Fonte: Autoria Própria, 2025.

O uso da *Pavlova sp.* resultou em um rendimento médio de bio-óleo bruto de 34,67%, valor intermediário entre os valores obtidos para as espécies abordadas nesta dissertação. Percebe-se, também, que a espécie apresentou um rendimento médio de água residual de 62,08%, valor significativo em comparação com as demais. Mais uma vez, a fração sólida, com rendimento médio de 3,48%, apresentou valores inexpressivos de biocarvão e foi composta majoritariamente por cinzas, que não participaram das reações. A fase gasosa apresentou, juntamente com a *Chlorella sp.*, o maior rendimento médio, de 15,04%.

A composição indica que a *Pavlova sp.* caracterizou-se por apresentar teores intermediários na maior parte dos produtos da HTL, quando comparada com as outras espécies.

No geral, ao comparar os resultados expostos para as cinco espécies de microalgas estudadas, observaram-se comportamentos distintos quanto ao teor de produtos, em função das espécies utilizadas e das temperaturas de operação.

Analisando os resultados obtidos para as espécies, percebeu-se uma relação direta entre a composição lipídica e o rendimento de bio-óleo bruto ao final do processo, o que era esperado, visto que é o principal componente utilizado na formação da fase oleosa.

Para todas as simulações realizadas, o rendimento de hidrocarvão, presente na fração sólida ao final do processo reacional, foi inexpressivo, como evidenciado pelos valores dos resíduos sólidos, praticamente iguais às porcentagens de cinzas das espécies de microalgas. Isso evidenciou uma limitação da modelagem no cálculo da obtenção desse produto, que deve ser investigada em estudos futuros.

Em relação à temperatura, observou-se que a maioria das espécies apresentou um rendimento máximo de bio-óleo bruto entre 250 °C e 300 °C, com tendência de redução em temperaturas mais elevadas. Esse comportamento também esteve presente nos resultados do modelo de referência, o que indica que maiores temperaturas impactam a degradação da biomassa, levando a maior formação de compostos representativos da fase aquosa. Além disso, observou-se pouca diferença entre os rendimentos dos produtos, através da variação da temperatura em uma mesma espécie, fato que deve ter ocorrido pela fixação do volume do reator em todas as temperaturas de operação.

Já que o volume do reator PFR foi mantido constante ao longo das simulações, uma variação significativa ocorreu no tempo de residência em diferentes temperaturas, de modo que as temperaturas mais elevadas se mostraram eficazes para reduzir o tempo de residência da mistura no reator. Isso pode ser explicado pelo fato de a temperatura impactar diretamente a densidade e consequentemente a vazão volumétrica da corrente de entrada da simulação, o que também impacta no tempo de residência no reator PFR.

### 5.3.2 Rendimento das espécies químicas constituintes dos produtos da HTL

Com o objetivo de especificar os resultados apresentados anteriormente, as Tabelas 23 a 26, evidenciam os rendimentos, em base seca, das espécies químicas utilizadas para representação das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida no modelo. Para isso, foi escolhida a espécie *Nannochloropsis sp.*, que apresentou o melhor rendimento de bio-óleo bruto entre as estudadas.

Tabela 23 - Rendimento em base seca das espécies representativas da fase oleosa para a *Nannochloropsis sp.*

Temperatura [°C]	250	300	350	400
Compostos	Rendimentos em base seca [%]			
Furfural	0	0	0	0
5-Hidroximetilfurfural	0	0	0	0
Metionina	0,38	0,23	0,38	0,41
Fenilalanina	0	0	0	0
Prolina	0,02	0,02	0,03	0,02
Glicina	0,05	0,03	0,05	0,03
Pirrolidina	8,8	9,1	9,15	8,72
Fenetilamina	0,02	0	0	0
Estireno	3,42	3,42	3,45	3,42
1-Etil-2-pirrolidinona	0	0	0	0
1-Metilpirrol	1,9	2,03	2,06	2,08
Indol	1,52	1,33	1,21	1,08
Ácido palmítico	0	0	0	0
Ácido esteárico	0	0	0	0
Ácido nonadecanoico	2,06	2,06	2,06	2,49
Hexadecanamida	5,1	5,04	5,06	5,19
Estearamida	16,43	16,26	16,27	19,67
1-Hexacoseno	0,51	0,51	0,52	0,54
Neofitadieno	1,52	1,52	1,52	1,52
Colesta-3,5-dieno	1,31	1,31	1,32	1,31

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela 24 - Rendimento em base seca das espécies representativas da fase aquosa para a *Nannochloropsis sp.*

Temperatura [°C]	250	300	350	400
Compostos	Rendimentos em base seca [%]			
Glicose	0	0	0	0
Frutose	6,78	6,8	7,1	8,42
Ácido acético	0	0	0	0
Ácido aspártico	0	0	0	0
Serina	0	0	0	0
Arginina	2,16	1,43	1,3	2,31
Amônia	7,86	8,11	8,18	7,72
Ácido glicólico	21,3	21,87	21,73	21,73
Ácido málico	9,37	9,21	9,88	10,35
Ácido pirúvico	3,38	3,45	3,51	3,56
Glicerol	2,58	2,58	2,48	2,32

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela 25 - Rendimento em base seca das espécies representativas da fase gasosa para a *Nannochloropsis sp.*

Temperatura [°C]	250	300	350	400
Compostos	Rendimentos em base seca [%]			
Dióxido de enxofre	0,59	0,64	0,65	0,58
Dióxido de carbono	11,04	11,33	11,24	10,23
Metano	0,29	0,32	0,33	0,29
Formaldeído	0,5	0,5	0,48	0,43
Monóxido de carbono	0	0	0	0
Hidrogênio	0,02	0,02	0,02	0,02

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela 26 - Rendimento em base seca das espécies representativas da fase sólida para a *Nannochloropsis sp.*

Temperatura [°C]	250	300	350	400
<b>Compostos</b>	<b>Rendimentos em base seca [%]</b>			
Hidrocarvão	0,00015	0,0005	0,0013	0,0021
Cinzas	8	8	8	8

Fonte: Aatoria Própria, 2025.

Primeiramente, percebe-se que, ao longo das Tabelas 23 a 26, algumas espécies químicas apresentam valores de rendimento nulos. Isso ocorre, pois, mesmo sendo componentes das fases oleosa, aquosa, gasosa e sólida, eles representam reagentes e intermediários reativos que foram completamente consumidos ao longo do modelo reacional proposto.

Ademais, ao analisar os rendimentos dos componentes representativos dos produtos da HTL, percebe-se que, para o bio-óleo bruto, a espécie mais abundante é a estearamida, o que concorda com o exposto por Sudasinghe *et al.* (2014), que classifica esse composto como um dos principais da fase oleosa.

Em relação a água residual, observa-se a forte presença de ácidos orgânicos e amônia como as principais espécies representativas dessa fase, da mesma forma que destacado em Jones *et al.* (2014). Já a fase gasosa, mostra-se coerente com a literatura no que diz respeito ao dióxido de carbono, como sendo o principal gás gerado pelo processo (Sudasinghe *et al.*, 2014).

Finalmente, ao analisar a fração sólida, percebe-se que as cinzas se mostram inertes ao longo das simulações, conforme o esperado, visto o que foi proposto pelo modelo desenvolvido. A produção de hidrocarvão é praticamente inexistente, o que pode ser explicado por limitações do modelo, derivadas da rede de reações proposta ou até mesmo dos dados cinéticos utilizados, uma vez que foram obtidos por meio de experimentos em escala de bancada, com reatores em batelada e condições operacionais e de contorno distintas das utilizadas.

#### **5.4 INFLUÊNCIA DO TEOR DE BIOMASSA NA COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS DA HTL**

Para analisar o impacto nos rendimentos dos principais produtos da HTL, através da variação do teor mássico de biomassa na corrente de entrada da simulação, foram propostos três cenários percentuais: 15%, 20% e 25%. As Figuras 12 a 16 evidenciam os resultados médios de rendimento, em base seca, dos produtos da HTL, obtidos a partir das espécies de microalgas estudadas.

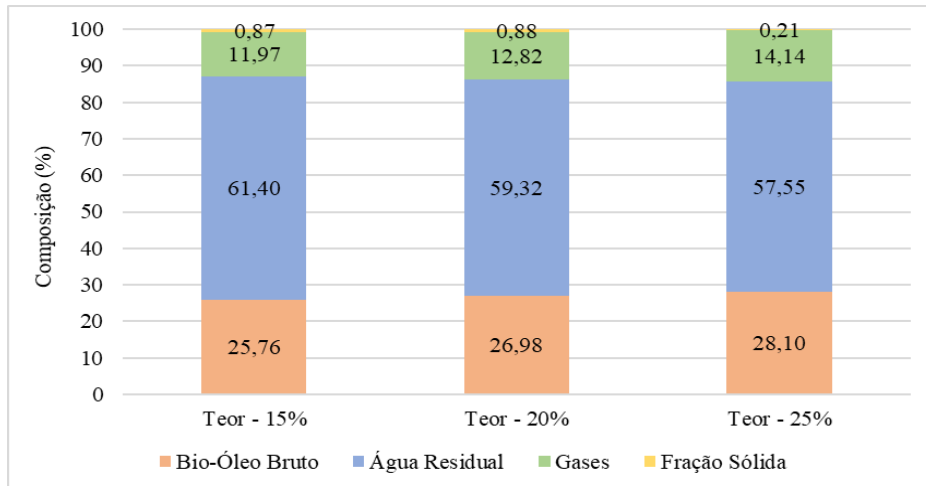


Figura 13 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL de *Chlorella sp.* por teor de biomassa. Fonte: Autoria Própria, 2025.

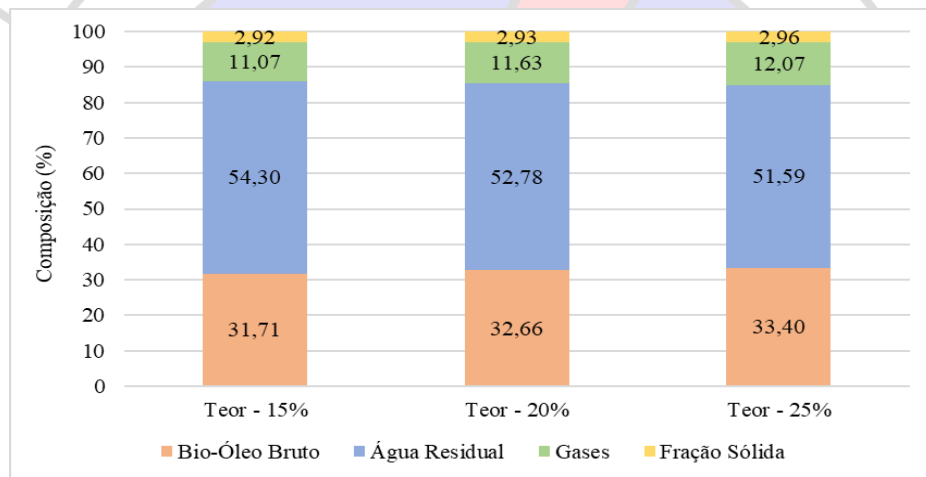


Figura 14 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL da *Isochrysis sp.* por teor de biomassa. Fonte: Autoria Própria, 2025.

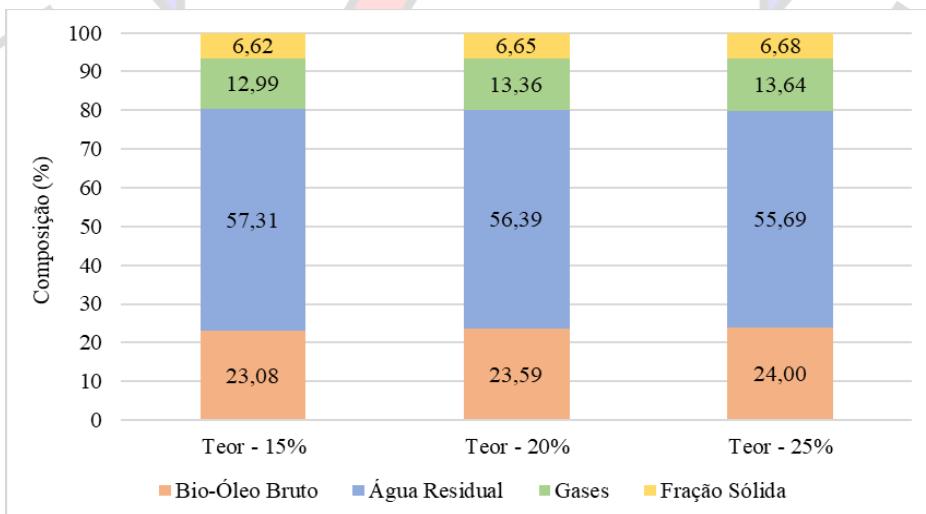


Figura 15 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL de *Spirulina sp.* por teor de biomassa. Fonte: Autoria Própria, 2025.

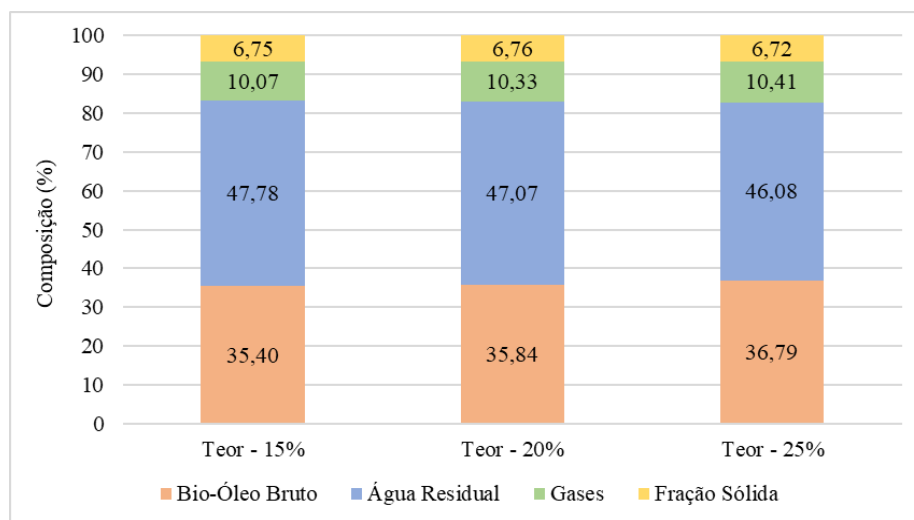


Figura 16 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL da *Nannochloropsis sp.* por teor de biomassa. Fonte: Autoria Própria, 2025.

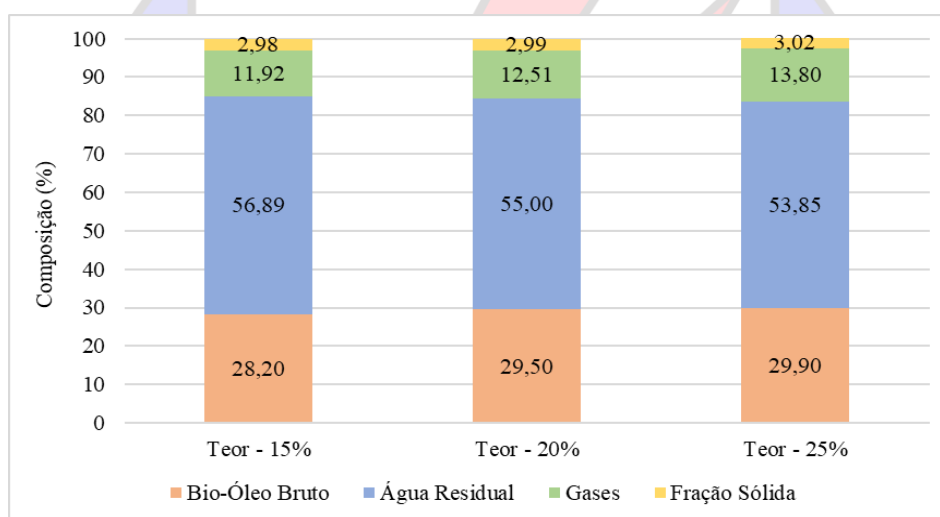


Figura 17 - Composição média, em base seca, dos produtos da HTL da *Pavlova sp.*, por teor de biomassa. Fonte: Autoria Própria, 2025.

A variação do teor mássico de biomassa na corrente de alimentação do sistema influenciou diretamente a distribuição dos produtos formados na liquefação hidrotérmica. Os resultados obtidos para os teores de 15%, 20% e 25% evidenciam uma tendência de aumento do rendimento do bio-óleo bruto, dos gases e dos sólidos com o acréscimo da concentração de biomassa na corrente de entrada e, de forma inversa, observou-se redução da fração aquosa. À medida que o teor de sólidos aumenta, há menor diluição da fase reacional, o que intensifica as interações entre os intermediários orgânicos e reduz o volume relativo de água residual, normalmente rica em compostos oxigenados e nitrogenados solúveis.

No entanto, o aumento do teor de sólidos deve ser analisado com cautela, pois

concentrações muito elevadas podem elevar a viscosidade da mistura, dificultar o bombeamento e comprometer a transferência de calor no reator, aspectos que impactam o desempenho operacional do processo, tanto em escala experimental quanto em escala industrial. Portanto, a análise do impacto da concentração de sólidos na viscosidade da substância e suas consequências em equipamentos e no rendimento em processos de produção em escala de laboratório e em plantas piloto são oportunidades para futuros estudos.

### 5.5 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO BIO-ÓLEO BRUTO PELO DIAGRAMA DE VAN KREVELEN

A qualidade do bio-óleo bruto obtido no processo de liquefação hidrotérmica pode ser analisada a partir do diagrama de Van Krevelen, que relaciona as razões atômicas H/C, O/C e N/C dos diferentes produtos formados. Esse tipo de representação permite avaliar o grau de desoxigenação, hidrogenação e desnitrificação da biomassa durante o processo, além de indicar o potencial energético das frações produzidas. Os resultados estão evidenciados através das Figuras 18 e 19.

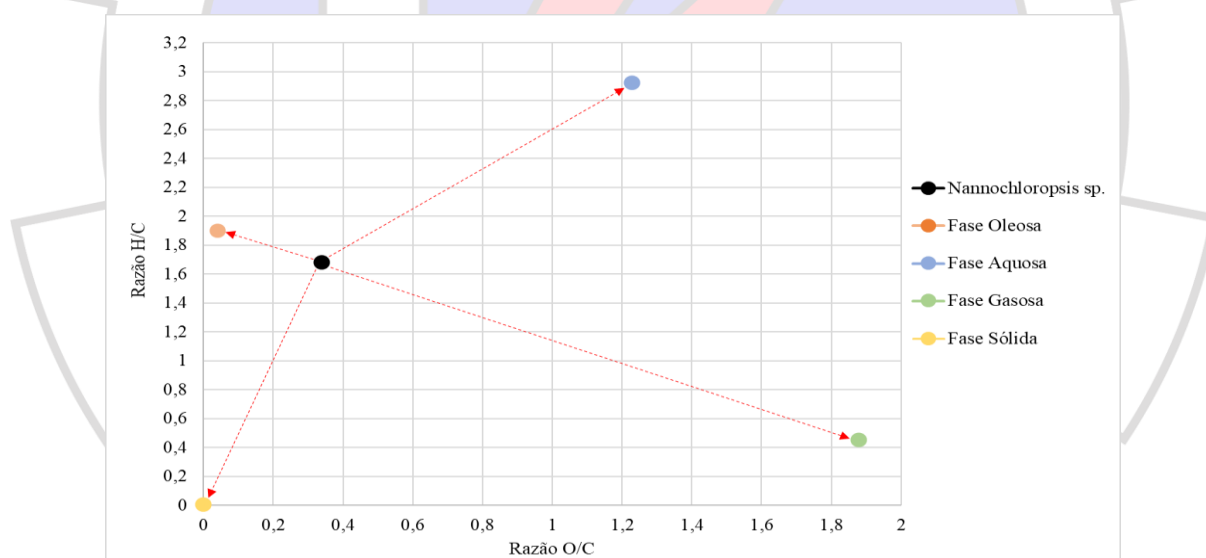


Figura 18 - Diagrama de Van Krevelen para a *Nannochloropsis sp.* (O/C x H/C). Fonte: Autoria própria, 2025.

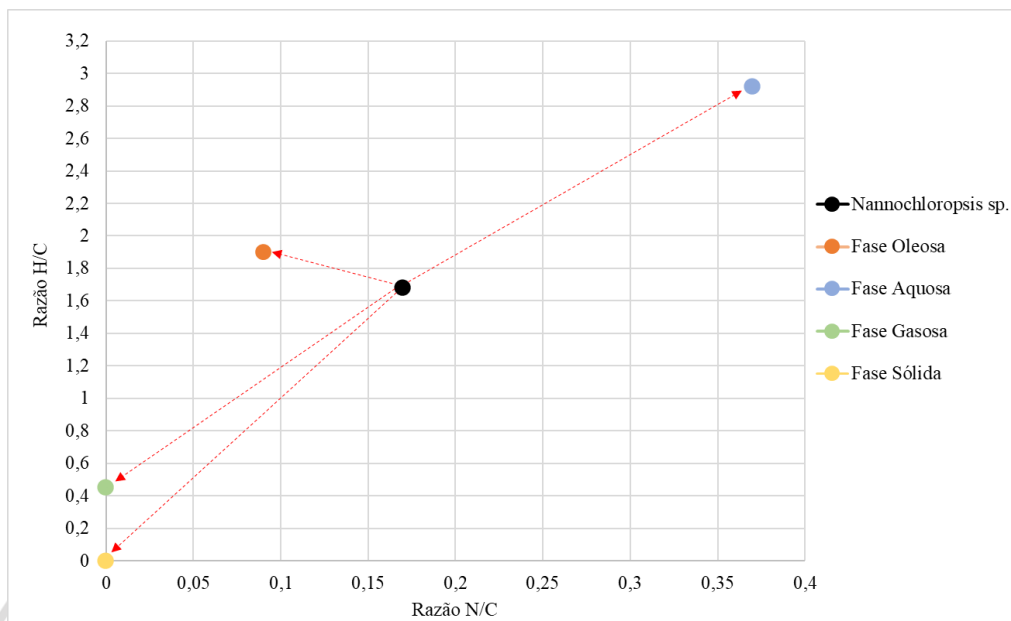


Figura 19 - Diagrama de Van Krevelen para a *Nannochloropsis sp.* (N/C x H/C). Fonte: Autoria própria, 2025.

A partir dos resultados obtidos para a *Nannochloropsis sp.* e para as fases geradas no processo (oleosa, aquosa, gasosa e sólida), foram construídos diagramas relacionando H/C versus O/C e H/C versus N/C, conforme apresentado nas Figuras correspondentes. A biomassa inicial apresenta razão O/C de 0,34, H/C de 1,68 e N/C de 0,17, valores característicos de biomassa algal rica em lipídios, proteínas e carboidratos.

Observa-se que a fase oleosa, correspondente ao bio-óleo bruto, apresenta redução significativa da razão O/C (0,04) em relação à biomassa original, indicando que durante a liquefação hidrotérmica ocorre uma forte remoção de oxigênio por meio de reações de desidratação e descarboxilação. Essa redução do teor de oxigênio é desejável, pois está associada ao aumento da estabilidade química e do poder calorífico do bio-óleo. Além disso, a razão H/C aumenta ligeiramente para 1,90, sugerindo a formação de compostos mais hidrogenados, característicos de cadeias hidrocarbonadas presentes em frações oleosas.

A razão N/C da fase oleosa (0,09) também é inferior à da biomassa original, indicando que parte do nitrogênio presente na biomassa foi transferida para outras fases do processo, principalmente para a fase aquosa. Esse comportamento é consistente com a decomposição de proteínas e a formação de compostos nitrogenados solúveis em água, como aminas e amidas. A fase aquosa apresenta os maiores valores de O/C (1,23) e H/C (2,92), além da maior razão N/C (0,37). Esses resultados indicam que essa fração concentra grande parte dos compostos altamente oxigenados e nitrogenados formados durante a liquefação, como álcoois, ácidos orgânicos e derivados nitrogenados solúveis. Esse comportamento explica o deslocamento do

ponto correspondente à fase aquosa para a região superior direita do diagrama de Van Krevelen.

Já a fase gasosa apresenta alta razão O/C (1,88) e baixa razão H/C (0,45), o que está associado à presença predominante de gases como CO<sub>2</sub> e CO, formados principalmente por reações de descarboxilação e descarbonilação durante a conversão da biomassa.

Por fim, a fase sólida (hidrocarvão) apresenta valores próximos de zero para as razões O/C, H/C e N/C no conjunto de dados utilizado, o que está relacionado à simplificação adotada na modelagem da composição dessa fase no processo simulado.

De forma geral, a análise do diagrama de Van Krevelen evidencia uma clara trajetória de desoxigenação da biomassa em direção à fase oleosa, indicando que a liquefação hidrotérmica promove a conversão da biomassa algal em uma fração com menor teor de oxigênio e características mais próximas de combustíveis fósseis líquidos. Dessa forma, os resultados obtidos confirmam que o bio-óleo produzido apresenta melhoria na qualidade química em relação à biomassa original, reforçando o potencial da liquefação hidrotérmica como rota para produção de biocombustíveis a partir de microalgas.

## **5.6 AVALIAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO EM DIFERENTES TEMPERATURAS**

Para a realização de uma análise do consumo energético do processo, a microalga *Nannochloropsis sp.* foi submetida a simulações com as condições operacionais propostas pela metodologia desta pesquisa: temperaturas de 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C, teor de biomassa na corrente de entrada de 25% e pressão de 250 bar. Foi analisado o balanço energético dos equipamentos do processo, de modo a evidenciar a viabilidade de elevar a temperatura, em função da produção de bio-óleo bruto. A Tabela 27 evidencia a demanda/rejeição de potência térmica ou o fornecimento de potência elétrica, por equipamento, à medida que a temperatura do processo reacional é aumentada.

Tabela 27 - Análise energética do processo por equipamento e temperatura de reação

<b>Equipamentos</b>	<b>250 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>350°C</b>	<b>400 °C</b>
Bomba	13,75 kW	13,75 kW	13,75 kW	13,75 kW
Aquecedor	85,24 kW	111,78 kW	145,14 kW	221,76 kW
Reator HTL	46,74 kW	49,34 kW	55,20 kW	61,35 kW
Filtro de sólidos	0 kW	0 kW	0 kW	0 kW
Resfriador	- 133,20 kW	- 133,31 kW	- 133,28 kW	- 133,54 kW
Válvula	0 kW	0 kW	0 kW	0 kW
Separador Trifásico	-16,40 kW	-16,37 kW	-16,38 kW	-18,01 kW
<b>Potência Fornecida</b>	<b>145,73 kW</b>	<b>174,87 kW</b>	<b>214,09 kW</b>	<b>296,86 kW</b>

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Primeiramente, destaca-se que valores de potência negativos significam rejeição de energia nos equipamentos, como o caso do resfriador e do separador trifásico. Ainda, o valor de potência referente ao reator é a energia necessária para manter sua temperatura constante ao longo do processo reacional. Dessa maneira, para o cálculo da potência fornecida ao processo foi considerado apenas os valores dos equipamentos bomba, aquecedor e reator HTL.

Vale ressaltar que no processo simulado, antes de a corrente de produtos entrar no resfriador, a mistura passa por uma válvula. Nessa etapa ocorre uma redução significativa da pressão do sistema, o que provoca também uma queda na temperatura da corrente devido ao efeito de expansão. Como consequência, independentemente da temperatura de operação do reator, a mistura chega ao resfriador em condições térmicas bastante semelhantes. Por esse motivo, a carga térmica do resfriador permanece praticamente constante em todas as simulações, resultando em valores muito próximos de rejeição de energia para as diferentes condições operacionais analisadas.

Os rendimentos de bio-óleo bruto, em base seca, para a *Nannochloropsis sp.* foram de 43,04%, 42,88%, 42,75% e 46,65%, para as temperaturas de 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C, respectivamente. Como utiliza-se 100 kg/h de biomassa seca na entrada, temos que os respectivos valores de vazão mássica de bio-óleo bruto, variando com a temperatura, são de 43,04 kg/h, 42,88 kg/h, 42,75 kg/h e 46,65 kg/h.

Portanto, divide-se os valores de energia total cedida, presentes na Tabela 27, pelas vazões mássicas de bio-óleo bruto nas temperaturas estudadas, como evidenciado pela Equação 12. Assim, foram obtidos os consumos específicos de energia por temperatura de operação,

indicados na Tabela 28.

Tabela 28 - Consumos específicos de energia por temperatura de operação

<b>Consumo específico de energia [kWh/kg]</b>			
<b>250 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>350°C</b>	<b>400 °C</b>
3,39	4,09	5,00	6,36

Fonte: Autoria Própria, 2025.

O artigo de Yang *et al.* (2017) aborda a HTL de microalgas a temperatura de 350 °C. Nele, foi estimado um consumo total de energia entre 514 kWh e 772 kWh para a produção de 102 kg de bio-óleo bruto, dependendo da eficiência térmica considerada. Isso corresponde a um consumo específico entre 5,04 e 7,56 kWh por kg de bio-óleo produzido.

Observa-se que o valor obtido a 350 °C coincide com o limite inferior da faixa reportada na literatura. Além disso, a ordem de grandeza dos resultados foi semelhante, o que indica boa concordância entre os resultados deste trabalho e os dados publicados, reforçando a consistência do balanço energético adotado na modelagem.

Além disso, verifica-se uma tendência de aumento do consumo específico de energia com a elevação da temperatura de reação. Esse comportamento é esperado, uma vez que temperaturas mais altas exigem maior aporte térmico, principalmente no aquecedor, que representa a principal parcela do consumo energético do processo. Assim, os resultados indicam a existência de uma faixa ótima de temperatura sob o ponto de vista energético, na qual o aumento do rendimento de bio-óleo não compensa o acréscimo no consumo de energia, sendo recomendadas análises complementares, como estudos exérgicos e de recuperação térmica, para definição mais precisa das condições operacionais ideais.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO

Esta dissertação surgiu da necessidade de buscar alternativas para a produção de biocombustíveis, a partir de sistemas sustentáveis que integrem processos, especialmente em setores industriais poluentes, como o siderúrgico e o de cimento. Nesse cenário, a liquefação hidrotérmica de microalgas cultivadas a partir do CO<sub>2</sub> capturado em processos industriais surge como uma estratégia promissora. Assim, visando avaliar o desempenho desse processo, foi realizada a modelagem da HTL no *software* Aspen Plus, utilizando uma abordagem cinética baseada na decomposição dos principais componentes da biomassa, como carboidratos, proteínas, lipídios e cinzas, em bio-óleo bruto, gases, água residual e hidrocarvão.

O objetivo deste estudo foi simular a liquefação hidrotérmica de diferentes espécies de microalgas, analisando o impacto das variações de temperatura e da composição da biomassa sobre os rendimentos dos principais produtos. Ainda, buscou-se comparar os resultados obtidos com um modelo de referência, utilizado como base para a modelagem, e com dados experimentais encontrados na literatura, o que garante a validação e a aplicabilidade dos resultados.

As simulações consideraram a HTL de cinco espécies de microalgas, *Chlorella sp.*, *Isochrysis sp.*, *Spirulina sp.*, *Nannochloropsis sp.* e *Pavlova sp.*, em quatro faixas de temperatura: 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C, sob pressão constante de 250 bar. De modo geral, as espécies com maior teor lipídico apresentaram os maiores rendimentos de bio-óleo bruto, destacando-se a *Nannochloropsis sp.*, que apresentou o rendimento médio de 43,83%, seguida pela *Isochrysis sp.*, com 38,35%, e pela *Pavlova sp.*, que obteve rendimento de 34,66%. Já a *Chlorella sp.* alcançou um rendimento médio de 31,59%, enquanto a *Spirulina sp.* apresentou o menor valor entre as espécies analisadas, com 29,46%, o que pode ser explicado pela baixa fração lipídica e pela predominância de proteínas e carboidratos em sua composição. Essa análise permite que, em um processo em escala comercial, as melhores espécies de microalgas sejam escolhidas como insumo, dependendo do produto de interesse que se deseja obter.

O tempo de residência mostrou-se inversamente proporcional à temperatura, o que era esperado, visto que o volume do reator foi fixado em 0,69 m<sup>3</sup> em todas as simulações e a temperatura tem impacto direto na densidade da corrente de entrada do reator, alterando consequentemente sua vazão volumétrica.

Em relação à validação dos resultados, a comparação entre os resultados simulados, os dados experimentais e o modelo de referência, de modo geral, indicou concordância para a

maioria das espécies e condições operacionais analisadas. Algumas inconsistências foram encontradas, o que pode estar relacionado a erros intrínsecos ao Aspen Plus, simplificações realizadas na modelagem do processo ou até mesmo incertezas relacionadas aos experimentos com os quais os valores obtidos foram comparados.

Para a *Chlorella sp.*, *Isochrysis sp.*, *Nannochloropsis sp.* e *Pavlova sp.*, os erros relativos ao modelo de referência variaram de 3,13% a 12,91%, comprovando a similaridade da adaptação ao modelo. Apenas para a espécie *Spirulina sp.* foram observadas discrepâncias, com erros acima de 20%.

Em relação aos dados experimentais, os menores erros relativos ocorreram para a *Chlorella sp.* e *Pavlova sp.*, que apresentaram valores entre 0,28% e 15,93%. Contudo, ocorreram algumas divergências para a *Nannochloropsis sp.* e *Spirulina sp.*, que registraram erros elevados, de 34% e 39,15%, respectivamente, a 300 °C, sugerindo possíveis inconsistências experimentais, pela discrepância com os demais resultados em outras temperaturas. Já para *Isochrysis sp.*, o erro mais expressivo foi de 20,43% a 250 °C, reduzindo-se com o aumento da temperatura.

Além da influência da composição da biomassa, a variação do teor mássico de sólidos na corrente de alimentação mostrou-se um parâmetro relevante na distribuição dos produtos da HTL. O aumento da concentração de biomassa na alimentação resultou em maiores rendimentos de bio-óleo bruto, gases e sólidos, acompanhado de redução da fração aquosa, comportamento associado à menor diluição do meio reacional e à intensificação das interações entre intermediários orgânicos. Entretanto, concentrações mais elevadas de sólidos podem aumentar significativamente a viscosidade da mistura, impactando negativamente o bombeamento, a transferência de calor e o desempenho operacional do processo, o que indica a necessidade de um compromisso entre ganhos de rendimento e viabilidade operacional.

Do ponto de vista energético, a análise realizada para a microalga *Nannochloropsis sp.* evidenciou que o aumento da temperatura de reação implica maior consumo específico de energia por unidade de bio-óleo bruto produzido, principalmente devido à elevação da demanda térmica do aquecedor, que representa a parcela mais significativa do consumo energético do processo. Para as temperaturas de 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C, os consumos específicos calculados foram de 3,39, 4,09, 5,00 e 5,70 kWh/kg de bio-óleo bruto, respectivamente, indicando uma tendência clara de aumento do investimento energético com a elevação da temperatura.

Os valores obtidos mostraram-se consistentes com dados reportados na literatura, como os apresentados por Yang *et al.* (2017), que indicam consumos energéticos da ordem de 5,04 a

7,56 kWh/kg de bio-óleo bruto, reforçando a confiabilidade da modelagem desenvolvida, uma vez que os resultados encontrados neste trabalho se assemelham em ordem de grandeza. Dessa forma, os resultados permitem afirmar que existe uma condição ótima de operação, a 250°C, do ponto de vista energético, na qual se estabelece um equilíbrio entre a maximização da produção de bio-óleo bruto e a minimização do consumo de energia do processo.

Dessa forma, pode-se afirmar que os objetivos foram alcançados, permitindo não apenas compreender o comportamento do processo de HTL em diferentes espécies de microalgas, mas também validar o modelo frente a dados experimentais e a um modelo consolidado, assegurando sua confiabilidade para estudos futuros e para o desenvolvimento de plantas piloto.

Por fim, espera-se que os resultados apresentados sirvam de base para futuras pesquisas e estimulem a implementação de tecnologias de conversão de biomassa em larga escala, colaborando para a descarbonização e segurança energética, ao transformar resíduos e emissões em recursos para um modelo energético mais eficiente.

Como perspectivas para trabalhos futuros, destacam-se a realização de análises exergéticas, a avaliação do impacto da viscosidade da mistura em diferentes teores de sólidos e suas implicações no desempenho de equipamentos, bem como estudos mais detalhados de recuperação térmica ao longo do processo. Adicionalmente, torna-se fundamental a incorporação de uma análise econômica abrangente, contemplando custos de investimento, custos operacionais, estratégias de integração energética e possíveis receitas associadas à valorização de coprodutos e à mitigação de emissões de CO<sub>2</sub>. Essas análises são essenciais para o aprimoramento da viabilidade energética e econômica da liquefação hidrotérmica de microalgas em escala industrial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Awasthi, D., Gajera, B., Godara, R., Datta, A., Gakkhar, N. & Patra, T.K. (2024). Process design of various biomass gasification processes using Aspen Plus and its effects on syngas and hydrogen production. In *Biomass Energy for Sustainable Development* (1st ed., p. 19). CRC Press.
- Barreiro, D.L., Riede, S., Hornung, U., Kruse, A. & Prins, W. (2015). Hydrothermal liquefaction of microalgae: effect on the product yields of the addition of an organic solvent to separate the aqueous phase and the biocrude oil. *Algal Research*, 12, 206–212.
- Basar, I.A., Liu, H., Carrere, H., Trably, E., Eskicioglu, C., (2021). A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications. *Green. Chem.* 23, 1404–1446.
- Bello-Zakari, B. (2015) Hydroprocessing Microalgae Derived Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude for Middle Distillate Fuels Production – A Review. *Nigerian Journal of Technology*, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 741–751.
- Biller, P. & Ross, A. (2011). Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresource Technology*, 102, 215–225.
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente. (n.d.). Acordo de Paris. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris.html>. Acesso em: 01 nov. 2024.
- Brown, T.M., Duan, P. & Savage, P.E. (2010). Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis* sp. *Energy & Fuels*, 24, 3639–3646.
- Castello, D., Pedersen, T. H., Rosendahl, L. A., (2018). Continuous hydrothermal liquefaction of biomass: A critical review. *Energies* 11(11), 3165.
- Changi, S., Brown, T.M. & Savage, P.E. (2012). Reaction kinetics and pathways for phytol in high-temperature water. *Chemical Engineering Journal*, 189, 336–345.

Chen, Peter H.; Quinn, Jason C. (2021) Microalgae to biofuels through hydrothermal liquefaction: Open-source techno-economic analysis and life cycle assessment. *Applied Energy*, [s. l.], v. 289, 116613.

Chuntanapum, A. & Matsumura, Y. (2010). Char formation mechanism in supercritical water gasification process: a study of model compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 4055–4062.

Davis, S.J., Lewis, N.S., Shaner, M., Aggarwal, S., Arent, D., Azevedo, I.L., Benson, S.M., Bradley, T., Brouwer, J., Chiang, Y.-M., Clack, C.T.M., Cohen, A., Doig, S., Edmonds, J., Fennell, P., Field, C.B., Hannegan, B., Hodge, B.-M., Hoffert, M.I., Ingersoll, E., Jaramillo, P., Lackner, K.S., Mach, K.J., Mastrandrea, M., Ogden, J., Peterson, P.F., Sanchez, D.L., Sperling, D., Stagner, J., Trancik, J.E., Yang, C.-J. & Caldeira, K. (2018). Net-zero emissions energy systems. *Science*, 360, eaas9793.

Dean, C.C., Dugwell, D. & Fennell, P.S. (2011). Investigation into potential synergy between power generation, cement manufacture and CO<sub>2</sub> abatement using the calcium looping cycle. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2050.

Deshmukh, M.K.G., Sameerodhin, M., Abdul, D. & Sattar, M.A. (2023). Renewable energy in the 21st century: A review. *Materials Today: Proceedings*, 80, 1756–1759.

Fogler, H. S., 2016. Elements of chemical reaction engineering (5th ed.). Pearson Education.

Gabrielli, Paolo *et al.* Seasonal energy storage for zero-emissions multi-energy systems via underground hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 121, p. 109629, 2020.

Global Carbon Project. (2022). Carbon budget archive. Disponível em: <https://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/archive.htm>. Acesso em: 01 nov. 2024.

Gorensek, M.B., Shukre, R. & Chen, C.-C. (2019). Development of a thermophysical properties model for flowsheet simulation of biomass pyrolysis processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 9017–9027.

Goudriaan, F., Peferoen, D.G.R., (1987). Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process. *Chem. Eng. Sci.* 42, 2489–2494.

Hietala, D.C. & Savage, P.E. (2015). Reaction pathways and kinetics of cholesterol in high-temperature water. *Chemical Engineering Journal*, 265, 129–137.

International Energy Agency (IEA). (2023). Cement – Tracking industry. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/industry/cement#tracking>. Acesso em: 01 nov. 2024.

International Energy Agency (IEA). (2023). Energy statistics data browser: Total energy supply by source. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-databrowser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&>. Acesso em: 01 nov. 2024.

Jarvis, J.M., Albrecht, K.O., Billing, J.M., Schmidt, A.J., Hallen, R.T. & Schaub, T.M. (2018). Assessment of hydrotreatment for hydrothermal liquefaction biocrudes from sewage sludge, microalgae, and pine feedstocks. *Energy & Fuels*, 32, 8483–8493.

Jayathilake, M., Rudra, S. & Rosendahl, L.A. (2020). Hydrothermal liquefaction of wood using a modified multistage shrinking-core model. *Fuel*, 280, 118616.

Jena, U., Das, K.C., Kastner, J.R., (2011). Influence of temperature and residence time on hydrothermal liquefaction of microalgae *Spirulina platensis*. *Bioresour. Technol.* 102, 6280–6287.

Jones, S., Zhu, Y., Anderson, D., Hallen, R., Elliott, D., Schmidt, A., Albrecht, K., Hart, T., Butcher, M., Drennan, C., Snowden-Swan, L., Davis, R., y Kinchin, C. (2014). *Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Hydrocarbons: Whole Algae Hydrothermal Liquefaction and Upgrading* (PNNL-23227). Pacific Northwest National Laboratory.

Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M. & Arai, K. (1999). Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 2888–2895.

Knorr, D., Lukas, J., Schoen, P. 2013. Production of Advanced Biofuels via Liquefaction – Hydrothermal Liquefaction Reactor Design: April 5, 2013. NREL/SR-5100-60462, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.

Kumar, V., Santhos Kumar, J. M., Prakash, R., Padmanathan, P., (2022). Hydrothermal liquefaction of microalgae for the production of biocrude and value-added chemicals. *Chemical Engineering Transactions* 94, 859–864.

Low, Y.W. & Yee, K.F. (2021). A review on lignocellulosic biomass waste into biochar-derived catalyst: Current conversion techniques, sustainable applications and challenges. *Biomass and Bioenergy*, 154, 106245.

Lozano, E.M., Løkke, S., Cantero, D.A., Pedersen, T.H., Rosendahl, L.A., (2019). Review of hydrothermal liquefaction of microalgae into bio-crude: Algae composition and process conditions effects. *Fuel*. 257, 116111.

Maliha, A., & Abu-Hijleh, B. (2022). A review on the current status and post-pandemic prospects of third-generation biofuels. *Energy Systems*, 14, 1185–1216.

Minowa, T., Yokoyama, S.Y., Kishimoto, M., Okakura, T., (1995). Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. *Fuel*. 74, 1735–1738.

Mishra, Ranjeet; Kumar, Vineet; Kumar, Pradeep; Mohanty, Kaustubha. 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*, Volume 316, 2022, 123377, ISSN 0016-2361.

M.S.H.K. Tushar, et al., Simulation of biocrude production from *P. tricornutum*, *S. platensis*, and *C. vulgaris* using Aspenplus®, *Heliyon* 10 (17) (2024) e36872.

Muh, E., Tabet, F., & Amara, S. (2021). Biomass Conversion to Fuels and Value-Added Chemicals: A Comprehensive Review of the Thermochemical Processes. *Current Alternative Energy*, 4, 3–25.

Pandey, A., Chang, J.-S., & Chisti, Y. (Eds.). (2019). *Biofuels from Algae*. Elsevier. (*Biomass, Biofuels, Biochemicals*).

Pedersen, Thomas Helmer. *Hydrothermal Liquefaction of Biomass and Model Compounds*. Aalborg: Aalborg Universitetsforlag, 2016. 144 p. Doi: 10.5278/vbn.phd.engsci.0005

Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr., M. J., Tester, J. W., (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science* 1(1), 32–65.

Qian, L., Wang, S., Savage, P.E., (2021). Hydrothermal liquefaction of sewage sludge: A critical review on the process, products, and kinetics. *Sci. Total Environ.* 796, 148903.

Qiu, Y., Aierzhati, A., Cheng, J., Guo, H., Yang, W. & Zhang, Y. (2019). Biocrude oil production through the Maillard reaction between leucine and glucose during hydrothermal liquefaction. *Energy & Fuels*, 33, 8758–8765.

Saleem, M. (2022). Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source. *Heliyon*, 8(2), e08905

Sasaki, M., Fang, Z., Fukushima, Y., Adschiri, T. & Arai, K. (2000). Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2883–2890.

Sato, N., Quitain, A.T., Kang, K., Daimon, H. & Fujie, K. (2004). Reaction kinetics of amino acid decomposition in high-temperature and high-pressure water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 3217–3222.

Shakya, R., Whelen, J., Adhikari, S., Mahadevan, R. & Neupane, S.J.A.R. (2015). Effect of temperature and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  catalyst on hydrothermal liquefaction of algae. *Algal Research*, 12, 80–90.

Shia, Y.-P. & Yu, B.-Y. (2023). Development of a rigorous and generalized model on the hydrothermal liquefaction (HTL) process for bio-oil production. *Process Safety and Environmental Protection*, 171, 541–554.

Smith, R.M., Shawkat, S.A. & Hayes, W.P. (1980). Pyrolysis-gas chromatography of proline, hydroxyproline and related peptides. *Analyst*, 105, 1176–1181.

Starling, Eliseu Teixeira; Borges, Alexandre Walmott; Squeff, Tatiana de Almeida F. R. C. Transformações na regulação dos biocombustíveis no Brasil: Percorso Histórico-Institucional e perspectivas sustentáveis. *Arecê*, v. 7, n. 6, p. 29124–29137, 2025.

Sudasinghe N, Dungan B, Lammers P, Albrecht K, Elliott D, Hallen R, et al. High resolution FT-ICR mass spectral analysis of bio-oil and residual water soluble organics produced by hydrothermal liquefaction of the marine microalga *Nannochloropsis salina*. *Fuel* 2014;119:47–56.

Tian, C., Li, B., Liu, Z., Zhang, Y., Lu, H., (2014). Hydrothermal liquefaction of microalgae: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38, 1156–1176.

Usman, Muhammad *et al.* Nitrogen Minimization in Hydrothermal Liquefaction Biocrude from Sewage Sludge with Green Extraction Solvents. *ACS Omega*, [s. l.], v. 9, n. 12, p. 14530–14538, 2024.

Valdez, P.J., Dickinson, J.G. & Savage, P.E. (2011). Characterization of product fractions from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. and the influence of solvents. *Energy & Fuels*, 25, 3235–3243.

Valdez, P., Tocco, V., Savage, P., (2014). A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae. *Bioresour. Technol.* 163, 123–127.

Vallentyne, J., 1964. Biogeochemistry of organic matter—II Thermal reaction kinetics and transformation products of amino compounds. *Geochim. Et. Cosmochim. Acta* 28, 157–188.

World Steel Association (WSA). (2023). Data. Disponível em: <https://worldsteel.org/data/>. Acesso em: 29 nov. 2024.

Yang, C., Wu, J., Deng, Z., Zhang, B., Cui, C., & Ding, Y. (2017). A Comparison of Energy Consumption in Hydrothermal Liquefaction and Pyrolysis of Microalgae. *Trends in Renewable Energy*, 3(1), 11–21.

Yang, Ren-Xuan *et al.* (2022). Thermochemical Conversion of Plastic Waste into Fuels, Chemicals, and Value-Added Materials: A Critical Review and Outlooks. *ChemSusChem*, [s. l.], v. 15, n. 11, p. e202200171.

Xu, D., Wang, Y., Lin, G., Guo, S., Wang, S. & Wu, Z. (2019). Co-hydrothermal liquefaction of microalgae and sewage sludge in subcritical water: Ash effects on bio-oil production. *Renewable Energy*, 138, 1143–1151.

## ANEXO A – DADOS DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Tabela A1 – Entalpia de formação dos sólidos ( $\Delta H_{\text{form}}$ )

Componentes	$\Delta H_{\text{form}}$ [kJ/mol]
CELL	-1019
METS	-290,94
PHES	-180,26
PROS	-227,2
ASPS	-686,67
GLYS	-241,46
SERS	-445,57
ARGS	-334,42
TRIC16S	-2065,59
TRIC18S	-2203,38
TRIC19S	-2272,27
HEXS	-625,1
PHYS	-624,73
CHOLS	-726,92
CAO	-635,09
CHAR	0

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela A2 – Capacidade calorífica dos sólidos ( $C_{Ps}$ )

$C_{Ps}$ [kJ/kmol.K]							
Componentes	1	2	3	4	5	6	7
CELL	-1,5328	0,67527	0	0	0	298,15	1000
METS	-6,466	0,826	0,004	-4,81E-05	1,17E-07	298,15	1000
PHES	-9,515	1,208	-0,006	1,93E-05	-2,28E-08	298,15	1000
PROS	-10,764	1,04	-0,006	2,01E-05	-2,50E-08	298,15	1000
ASPS	-11,858	0,968	-0,003	4,77E-06	0	298,15	1000
GLYS	-9,348	0,569	-0,002	2,82E-06	0	298,15	1000
SERS	-9,766	0,802	-0,002	4,03E-06	-7,76E-10	298,15	1000
ARGS	-47,67	0,887	-4,92E-04	5,02E-07	0	298,15	1000
TRIC16S	-249,318	16,336	-0,123	5,07E-04	-6,71E-07	298,15	1000
TRIC18S	-275,309	18,038	-0,136	5,59E-04	-7,41E-07	298,15	1000
TRIC19S	-288,304	18,89	-0,142	5,86E-04	-7,76E-07	298,15	1000
HEXS	7,8	0,793	0	0	0	298,15	1000
PHYS	-92,984	4,704	-0,021	4,07E-05	0	298,15	1000
CHOLS	8,9565	1,943	-2,00E-04	0	0	298,15	1000
CAO	47,25	0,007	-5,67E-07	0	0	298,15	1000
CHAR	-0,137	0,006	1,37E-04	-2,08E-07	0	298,15	1000

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela A3 – Volume molar dos sólidos ( $V_m$ )

$V_m$ [kmol/m <sup>3</sup> ]							
Componentes	1	2	3	4	5	6	7
CELL	9,374	0	0	0	0	298,15	1000
METS	2,454	0	0	0	0	298,15	1000
PHES	8,697	0	0	0	0	298,15	1000
PROS	3,316	0	0	0	0	298,15	1000
ASPS	2,798	0	0	0	0	298,15	1000
GLYS	29,31	-0,004	0	0	0	298,15	1000
SERS	17,776	0	0	0	0	298,15	1000
ARGS	2,062	0	0	0	0	298,15	1000
TRIC16S	0,399	0	0	0	0	298,15	1000
TRIC18S	0,361	0	0	0	0	298,15	1000
TRIC19S	0,345	0	0	0	0	298,15	1000
HEXS	2,771	-0,001	0	0	0	298,15	1000
PHYS	1,086	0	0	0	0	298,15	1000
CHOLS	2,76	0	0	0	0	298,15	1000
CAO	58,805	0	0	0	0	298,15	1000
CHAR	187,33	0	0	0	0	298,15	1000

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela A4 – Massa molecular (MW)

<b>Componentes</b>	<b>MW [g/mol]</b>
CELL	162,14
METS	131,19
PHES	147,17
PROS	97,11
ASPS	115,09
GLYS	57,05
SERS	87,08
ARGS	156,18
TRIC16S	807,31
TRIC18S	891,47
TRIC19S	933,55
HEXS	364,69
PHYS	296,53
CHOLS	386,65
CAO	56,08
CHAR	12,01

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela A5 – Propriedades escalares dos fluidos puros

Componentes	T <sub>c</sub> [°C]	P <sub>c</sub> [bar]	Z <sub>c</sub> [-]	V <sub>c</sub> [cc/mol]	ω [-]	ΔH <sub>form</sub> [kJ/kmol]	ΔG <sub>form</sub> [kJ/kmol]
GLU	481,85	48,20	0,32	414,00	2,39	-1089000	-855400
FRU	792,85	64,31	0,18	478,63	0,02	-252398	-196021
FUR	397,00	56,60	0,26	252,00	0,37	-151000	-102800
HMF	521,75	49,50	0,25	334,00	0,67	-302300	-204800
FORM	146,85	65,90	0,16	85,10	0,17	-108600	-102600
AA	318,80	57,86	0,21	177,00	0,47	-432800	-374600
CO2	31,06	73,83	0,27	94,00	0,22	-393510	-394370
CO	-140,23	34,99	0,30	94,40	0,05	-110530	-137150
CH4	-82,59	45,99	0,29	98,60	0,01	-74520	-50490
H2	-239,96	13,13	0,31	64,15	-0,22	0	0
H2O	373,95	220,6	0,23	55,95	0,34	-241818	-228572
MET	551,88	42,89	0,26	416,50	0,88	-451031	-61040
PHE	580,85	34,70	0,25	506,00	0,85	-312900	-139200
PRO	478,96	50,73	0,26	317,50	0,66	-387584	-54560
ASP	602,70	54,15	0,25	330,50	1,21	-190580	-153103
GLY	747,85	67,40	0,19	234,00	0,69	-392100	-300100
SER	503,42	62,99	0,26	269,50	1,27	-138349	-105651
ARG	1053,92	41,91	0,31	642,72	0,61	-48567	18912
SO2	157,60	78,84	0,27	122,00	0,25	-296840	-300120
NH3	132,50	112,8	0,24	72,47	0,25	-45898	-16400
META	156,90	74,60	0,32	154,00	0,28	-22970	32070
PYLI	295,40	56,10	0,30	249,00	0,27	-3600	114700
PHEA	399,85	36,25	0,27	412,90	0,52	69080	204476
GLYA	342,85	73,10	0,25	177,00	1,06	-585000	-507000
MALA	507,85	50,70	0,26	331,00	1,53	-951900	-809600
PYRA	361,37	56,5	0,26	239,00	0,67	-529600	-460100
STYR	362,85	38,4	0,26	352,00	0,30	147400	213900
PYLIDIN	462,95	43,58	0,26	364,00	0,41	-229600	-46700
METPYR	336,85	47,70	0,27	283,00	0,21	103100	184800

Fonte: Adaptado de Shia &amp; Yu (2023).

Tabela A5 (continuação) – Propriedades escalares dos fluidos puros

INDOLE	516,85	43,00	0,28	431,00	0,38	156600	237300
C16	511,85	14,90	0,23	1015,00	0,99	-723000	-260000
C18	529,85	13,3	0,23	1140,00	1,04	-764000	-244000
C19	507,95	10,84	0,22	1310,00	0,86	-741900	-224900
GLYC	576,85	75,00	0,28	264,00	0,51	-577900	-447100
C16AMIDE	529,85	15,47	0,23	966,5	1,11	-522710	21370
C18AMIDE	602,85	13,97	0,21	1078,5	0,65	-563870	38210
HEX	554,15	9,64	0,25	1750,00	1,08	-454400	252400
NEOP	557,42	11	0,18	1099,50	0,69	-63853	64419
CHOL	811,01	10,62	0,15	1289,50	0,68	-65652	90277

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela A6 – Capacidade calorífica dos gases ideais ( $C_{PIG}$ )

$C_{PIG}$ [cal/mol.K]							
Componentes	1	2	3	4	5	6	7
GLU	41,02	91,96	2009,00	86,06	831,60	25	726,85
FUR	11,30	47,36	1040,60	26,03	472,60	-173,15	1226,85
HMF	24,37	56,38	808,51	44,28	3405,60	25,00	1226,85
FORM	8,00	11,80	1928,00	7,10	965,04	25,00	1226,85
AA	9,60	32,66	1262,00	16,73	569,70	-223,15	1226,85
CO <sub>2</sub>	7,01	8,25	1428,00	6,31	588,00	-223,15	4726,85
CO	6,95	2,10	3085,10	2,02	1538,20	-213,15	1226,85
CH <sub>4</sub>	7,95	19,09	2086,90	9,94	991,96	-223,15	1226,85
H <sub>2</sub>	6,60	2,28	2466,00	0,90	567,60	-23,15	1226,85
H <sub>2</sub> O	7,97	6,40	2610,50	2,12	1169,00	-173,15	2000,00
PHE	30,82	89,39	1371,60	59,09	651,40	25,00	926,85
GLY	13,99	35,23	1308,40	21,60	588,26	25,00	926,85
SO <sub>2</sub>	7,97	6,18	932,80	2,60	423,70	-173,15	1226,85
NH <sub>3</sub>	7,98	11,70	2036,00	5,39	882,00	-173,15	1226,85
META	9,79	25,27	1708,00	16,33	735,00	-123,15	1226,85
PYLI	12,69	65,08	1730,70	47,98	793,40	-73,15	1226,85
GLYA	16,39	34,30	2121,00	27,25	874,00	25,00	1227,00
MALA	14,90	61,06	1167,80	48,51	486,96	25,00	1226,85
PYRA	13,77	37,51	1302,20	25,86	582,01	25,00	926,85
STYR	21,33	51,36	772,00	23,86	2442,00	-173,15	1226,85
PYLIDIN	28,99	59,60	810,49	44,71	2884,20	25,00	1226,85
METPYR	12,86	58,08	1514,30	40,89	683,41	-73,15	1226,85
INDOLE	14,68	74,35	1427,40	55,19	648,20	-73,15	1226,85
C16	68,01	206,59	1687,80	145,95	767,35	25,00	1226,85
C18	77,91	226,26	1626,00	153,23	743,10	25,00	1226,85
C19	86,80	167,95	802,66	101,91	2443,30	25,00	1226,85
GLYC	23,05	36,27	821,20	43,66	3272,00	25,00	927,00
HEX	107,81	324,69	1713,70	224,43	779,28	25	1226,85

Fonte: Adaptado de Shia &amp; Yu (2023).

Tabela A7 – Entalpia de vaporização ( $\Delta H_{\text{vap}}$ )

$\Delta H_{\text{vap}}$ [cal/mol]							
Componentes	1	2	3	4	5	6	7
GLU	101163,20	2,40	-2,32	0,43	0	146,00	481,85
FUR	18002,53	1,50	-2,22	1,19	0	-36,50	397,00
HMF	24510,37	0,45	0,06	-0,12	0	32,30	521,75
FORM	7063,87	0,10	0,28	-0,00	0	-118,00	146,85
AA	14635,28	3,68	-6,19	2,98	0	16,66	318,80
CO2	5190,12	0,38	-0,43	0,42	0	-56,57	31,06
CO	2050,49	0,49	-0,33	0,22	0	-205,02	-140,23
CH4	2434,80	0,26	-0,15	0,22	0	-182,46	-82,59
H2	241,88	0,70	-1,82	1,45	0	-259,20	-239,96
H2O	13518,68	0,61	-0,63	0,40	0	0,01	373,95
PHE	29879,62	0,56	-0,22	0,05	0	283,00	580,85
GLY	30292,83	0,33	0,18	-0,15	0	236,25	747,85
ARG	46823,40	1,59	-1,49	0,43	0	320,78	1043,38
SO2	6797,55	-0,25	0,62	-0,02	0	-75,48	157,60
NH3	7529,14	0,39	-0,23	0,23	0	-77,74	132,50
META	10230,73	0,91	-0,93	0,48	0	-93,46	156,90
PYLI	14375,18	1,08	-1,06	0,45	0	-57,84	295,40
GLYA	50855,07	2,90	-3,45	1,15	0	79,50	342,85
MALA	59656,54	1,84	-1,85	0,50	0	130,00	507,85
PYRA	16761,97	0,92	-1,23	0,60	0	13,60	361,37
STYR	20638,44	1,89	-2,19	0,81	0	-30,61	362,85
PYLIDIN	23195,28	1,81	-2,16	0,76	0	-6,45	462,95
METPYR	14622,62	0,83	-0,55	0,20	0	-56,24	336,85
INDOLE	16907,42	0,12	0,39	-0,13	0	53,00	516,85
C16	33772,81	-0,21	2,07	-1,48	0	62,51	511,85
C18	33178,08	-0,89	3,64	-2,44	0	69,60	529,85
C19	34795,07	1,36	-1,77	0,94	0	39,00	507,95
GLYC	29115,31	1,10	-1,41	0,91	0	18,18	576,85
HEX	38733,64	0,96	-0,62	0,06	0	51,30	554,15

Fonte: Adaptado de Shia &amp; Yu (2023).

Tabela A8 – Parâmetro adicional para o cálculo da entalpia de vaporização (DHVLTD)

DHVLTD [cal/mol]								
Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8
FRU	9,67	0,95	-1,51	0,96	792,85	4	-68,15	792,85
PHEA	9,70	0,20	0,30	-0,14	399,85	4	1,85	376,15
C16AMIDE	11,01	1,87	-1,22	-0,11	529,85	4	104,55	529,85
C18AMIDE	10,52	1,59	-1,69	0,61	602,85	4	107,05	602,85

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela A9 – Parâmetro adicional para o cálculo da entalpia de vaporização (DHVLWT)

DHVLWT [cal/mol]					
Componentes	1	2	3	4	5
MET	16690,61	327,03	0,41	-0,51	-33,08
PRO	13696,85	249,99	0,42	-0,36	-63,89
ASP	20971,75	380,88	0,39	-0,71	-11,54
SER	19140,00	304,67	0,39	-0,73	-42,02
NEOP	13548,71	383,25	0,42	-0,58	-10,59
CHOL	17570,25	585,88	0,42	-0,59	70,46

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela A10 – Pressão de vapor ( $P_{vap}$ )

Componentes	$P_{vap}$ [bar]								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
GLU	249,81	-31423,00	0	0	-31,01	6,24E-18	6	146,00	481,85
FUR	83,06	-8372,10	0	0	-11,13	8,82E-03	1	-36,50	397,00
HMF	86,29	-12992,00	0	0	-9,96	1,80E-18	6	32,30	521,75
FORM	37,85	-3847,90	0	0	-4,10	4,64E-17	6	-118,00	146,85
AA	41,76	-6304,50	0	0	-4,30	8,89E-18	6	16,66	318,80
CO2	35,50	-2839,00	0	0	-3,86	2,81E-16	6	-56,57	31,06
CO	34,19	-1076,60	0	0	-4,88	7,57E-05	2	-205,00	-140,23
CH4	27,69	-1324,40	0	0	-3,44	3,10E-05	2	-182,46	-82,59
H2	1,18	-94,90	0	0	1,11	3,29E-04	2	-259,20	-239,96
H2O	62,14	-7258,20	0	0	-7,30	4,17E-06	2	0,01	373,95
MET	105,11	-15870,30	0	0	-12,31	1,69E-18	6	327,03	551,88
PHE	102,16	-16031,00	0	0	-11,91	1,34E-18	6	283,00	580,85
PRO	83,23	-12049,60	0	0	-9,62	2,46E-18	6	249,99	478,96
ASP	140,14	-21347,00	0	0	-16,60	1,50E-18	6	380,88	602,70
GLY	88,97	-16738,00	0	0	-9,93	4,01E-19	6	236,25	747,85
SER	143,25	-19516,00	0	0	-17,23	3,18E-18	6	304,67	503,42
ARG	145,43	-20370,90	0	0	-16,17	1,76E-10	3,31	320,78	1043,38
SO2	35,85	-4084,50	0	0	-3,65	1,80E-17	6	-75,48	157,60
NH3	78,97	-4669,70	0	0	-11,61	1,72E-02	1	-77,74	132,50
META	63,69	-5082,80	0	0	-8,09	8,11E-06	2	-93,46	156,90
PYLI	73,68	-6977,70	0	0	-9,35	6,03E-06	2	-57,84	295,40
GLYA	195,62	-16636,00	0	0	-26,37	1,33E-05	2	79,50	342,85
MALA	167,24	-22504,00	0	0	-20,31	3,53E-18	6	130,00	507,85
PYRA	46,86	-7657,80	0	0	-4,84	6,94E-18	6	13,60	361,37
STYR	94,42	-8685,90	0	0	-12,42	7,56E-06	2	-30,61	362,85
PYLIDIN	94,22	-10022,00	0	0	-12,15	6,28E-06	2	-6,45	462,95
METPYR	76,90	-7537,20	0	0	-9,76	5,16E-06	2	-56,24	336,85
INDOLE	58,09	-9531,20	0	0	-6,38	1,31E-18	6	53,00	516,85
C16	173,69	-20925,00	0	0	-21,81	4,57E-18	6	62,51	511,85
C18	203,22	-23660,00	0	0	-25,81	5,38E-18	6	69,60	529,85
C19	101,61	-15372,00	0	0	-11,96	5,67E-19	6	39,00	507,95

Fonte: Adaptado de Shia &amp; Yu (2023).

Tabela A10 (continuação) – Pressão de vapor ( $P_{\text{vap}}$ )

GLYC	88,47	-13808,00	0	0	-10,09	3,57E-19	6	18,18	576,85
HEX	122,90	-18332,00	0	0	-14,75	1,92E-18	6	51,30	554,15
NEOP	87,68	-13780,80	0	0	-10,28	1,54E-18	6	375,77	546,88
CHOL	89,50	-18055,90	0	0	-10,15	2,85E-19	6	585,88	811,01

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

Tabela A11 – Parâmetro adicional para o cálculo da pressão de vapor (WAGNER25)

WAGNER25 [bar]								
Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8
FRU	-6,09	1,33	-0,73	-1,24	3,52	792,85	-73,15	792,85
PHEA	-9,31	3,90	-6,05	-0,80	3,59	399,85	-23,15	399,85
C16AMIDE	-13,48	7,63	-11,88	-11,50	2,74	529,85	104,55	529,85
C18AMIDE	-9,55	3,06	-5,98	-4,56	2,64	602,85	107,05	602,85

Fonte: Adaptado de Shia & Yu (2023).

## ANEXO B – GUIA DE CONFIGURAÇÃO DO MODELO NO ASPEN PLUS

Primeiramente, ao abrir Aspen Plus, configuraram-se, na aba "propriedades", dados essenciais para a modelagem do sistema proposto. Na pasta "componentes", foram adicionadas as estruturas representativas das espécies químicas envolvidas no processo reacional, conforme apresentadas nas Tabelas C1 a C5.

Na pasta "métodos", em "especificações", introduziu-se o pacote computacional escolhido (RKS-BM) para cálculo das propriedades e, em "parâmetros", anexou-se os valores dos parâmetros presentes nas Tabelas A1 até A11.

Ao entrar na aba "simulação", definiu-se a corrente de entrada do fluxograma de processo como sendo a mistura de biomassa e água, de forma que a vazão de entrada estipulada foi de 400 kg/h, com teor mássico de biomassa em relação a água de 25%, ou seja, a corrente possui 100 kg/h de componentes representativos da biomassa e 300 kg/h de água, com temperatura e pressão de 1 atm e 25 °C, respectivamente. Para teores de 15% e 20%, as vazões mássicas de biomassa foram de 60 kg/h e 80 kg/h, respectivamente, e as de água, de 340 kg/h e 320 kg/h, respectivamente.

A composição da corrente foi definida através do fluxo mássico em kg/h de cada componente e para seu cálculo foram utilizados os dados de porcentagens presentes nas Tabelas 02 e 03, além de considerar os carboidratos e cinzas como 100% celulose e CaO, respectivamente, para todas as espécies de microalgas, como evidenciado na Equação 01.

Após isso, anexaram-se uma bomba (B-1) e um aquecedor (H-1) para ajustar a pressão e a temperatura da corrente de entrada, levando esses parâmetros ao reator PFR (RHTL-1), conforme estipulado nesta dissertação: 250 bar e 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C. Na bomba, selecionou-se a opção de modelo "bomba" e inseriu-se a pressão de saída; já no aquecedor, na opção de "tipo de flash", foram escolhidas as opções "temperatura" e "pressão", nas quais foram inseridos os valores mencionados.

Então, anexou-se o reator PFR, com volume estipulado de 0,69 m<sup>3</sup>, de modo que seu comprimento e diâmetro foram fixados em 3,50 m e 0,5 m, respectivamente, na aba "configuração" do bloco. Neste equipamento, foi selecionada a opção de operação "constante na temperatura de entrada", o que fixa a temperatura do reator na mesma da corrente de saída do aquecedor (H-1). Além disso, foram inseridas as reações presentes na Tabela 11, no formato "POWERLAW", e os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação, evidenciados na Tabela 12, foram anexados.

Após a degradação da biomassa no reator PFR, formam-se componentes representativos dos principais produtos da HTL. O filtro (F-1) é utilizado para separação dos sólidos da mistura, dessa forma, consegue-se extrair as cinzas e o biocarvão. Nele, foi inserido o modelo de "separador de sólidos", especificando também a fase de separação, de modo que foram selecionadas as opções "fração de líquido para a saída de líquido" e "fração de sólidos para a saída de sólidos". A pressão e a temperatura do equipamento foram estipuladas iguais às de operação do reator.

Então, a mistura livre de sólidos é encaminhada para um resfriador (C-1) e para uma válvula (V-1), com o intuito de reduzir a temperatura e a pressão dos produtos, respectivamente. No resfriador, no campo "tipo de flash", foram selecionadas as opções "temperatura" e "pressão", nas quais a temperatura é rebaixada para 25 °C e a pressão permanece em 250 bar. Na válvula, o "tipo de cálculo" escolhido é o "flash adiabático para pressão de saída especificada", de modo que a pressão de saída foi estipulada em 1 atm.

Finalmente, após as etapas de resfriamento e despressurização, utilizou-se um separador flash trifásico para a separação dos produtos de interesse. No campo "tipo de flash", foram selecionadas as opções de "pressão" e "temperatura", nas quais os valores da corrente de saída da válvula são mantidos iguais aos de operação do destilador. Já na aba "componentes-chave", a água é selecionada como componente-chave da segunda fase líquida, representando a água residual.

Dessa forma, conseguiu-se obter a separação da mistura em três fases: os gases foram retirados na corrente de topo, o bio-óleo bruto na corrente intermediária e a água residual na corrente inferior.

## ANEXO C – COMPOSIÇÃO DA CORRENTE DE ENTRADA PARA AS ESPÉCIES DE MICROALGAS

Tabela C1 – Composição de entrada considerando a microalga *Chlorella sp.* a 25% de teor mássico

<i>Chlorella sp.</i>	
Componentes	Vazão mássica [kg/h]
METS	1,33
WATER	300,00
CELL	43,00
TRIC16S	2,09
TRIC18S	6,69
TRIC19S	0,84
HEXS	0,20
CAO	1,00
GLYS	13,41
CHOLS	0,54
PHYS	0,64
PHES	4,18
PROS	6,66
ASPS	8,26
SERS	3,44
ARGS	7,72

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C2 – Composição de entrada considerando a microalga *Isochrysis sp.* a 25% de teor mássico

<i>Isochrysis sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,43
WATER	300,00
CELL	27,70
TRIC16S	3,92
TRIC18S	12,57
TRIC19S	1,58
HEXS	0,37
CAO	3,39
GLYS	14,39
CHOLS	1,01
PHYS	1,19
PHES	4,48
PROS	7,14
ASPS	8,86
SERS	3,69
ARGS	8,28

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C3 – Composição de entrada considerando a microalga *Spirulina sp.* a 25% de teor mássico

<i>Spirulina sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	2,02
WATER	300,00
CELL	15,21
TRIC16S	1,57
TRIC18S	5,05
TRIC19S	0,64
HEXS	0,15
CAO	8,20
GLYS	20,36
CHOLS	0,41
PHYS	0,48
PHES	6,34
PROS	10,11
ASPS	12,53
SERS	5,22
ARGS	11,71

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C4 – Composição de entrada considerando a microalga *Nannochloropsis sp.* a 25% de teor mássico

<i>Nannochloropsis sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,54
WATER	300,00
CELL	12,00
TRIC16S	5,31
TRIC18S	17,04
TRIC19S	2,15
HEXS	0,51
CAO	8,00
GLYS	15,50
CHOLS	1,37
PHYS	1,62
PHES	4,83
PROS	7,70
ASPS	9,54
SERS	3,98
ARGS	8,92

Fonte: Aatoria Própria, 2025.

Tabela C5 – Composição de entrada considerando a microalga *Pavlova sp.* a 25% de teor mássico

<i>Pavlova sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,51
WATER	300,00
CELL	30,43
TRIC16S	2,86
TRIC18S	9,18
TRIC19S	1,16
HEXS	0,27
CAO	3,48
GLYS	15,21
CHOLS	0,74
PHYS	0,87
PHES	4,73
PROS	7,55
ASPS	9,36
SERS	3,90
ARGS	8,75

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C6 – Composição de entrada considerando a microalga *Chlorella sp.* a 20% de teor mássico

<i>Chlorella sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,07
WATER	320,00
CELL	34,40
TRIC16S	1,67
TRIC18S	5,36
TRIC19S	0,67
HEXS	0,16
CAO	0,80
GLYS	10,73
CHOLS	0,43
PHYS	0,51
PHES	3,34
PROS	5,33
ASPS	6,61
SERS	2,75
ARGS	6,17

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C7 – Composição de entrada considerando a microalga *Isochrysis sp.* a 20% de teor mássico

<i>Isochrysis sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,14
WATER	320,00
CELL	22,16
TRIC16S	3,13
TRIC18S	10,05
TRIC19S	1,27
HEXS	0,30
CAO	2,71
GLYS	11,51
CHOLS	0,81
PHYS	0,95
PHES	3,58
PROS	5,71
ASPS	7,08
SERS	2,95
ARGS	6,62

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C8 – Composição de entrada considerando a microalga *Spirulina sp.* a 20% de teor mássico

<i>Spirulina sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,62
WATER	320,00
CELL	12,17
TRIC16S	1,26
TRIC18S	4,04
TRIC19S	0,51
HEXS	0,12
CAO	6,56
GLYS	16,29
CHOLS	0,33
PHYS	0,38
PHES	5,07
PROS	8,09
ASPS	10,03
SERS	4,18
ARGS	9,37

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C9 – Composição de entrada considerando a microalga *Nannochloropsis sp.* a 20% de teor mássico

<i>Nannochloropsis sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,23
WATER	320,00
CELL	9,60
TRIC16S	4,25
TRIC18S	13,63
TRIC19S	1,72
HEXS	0,41
CAO	6,40
GLYS	12,40
CHOLS	1,10
PHYS	1,29
PHES	3,86
PROS	6,16
ASPS	7,63
SERS	3,18
ARGS	7,13

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C10 – Composição de entrada considerando a microalga *Pavlova sp.* a 20% de teor mássico

<i>Pavlova sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,21
WATER	320,00
CELL	24,34
TRIC16S	2,29
TRIC18S	7,34
TRIC19S	0,93
HEXS	0,22
CAO	2,78
GLYS	12,16
CHOLS	0,59
PHYS	0,70
PHES	3,79
PROS	6,04
ASPS	7,49
SERS	3,12
ARGS	7,00

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C11 – Composição de entrada considerando a microalga *Chlorella sp.* a 15% de teor mássico

<i>Chlorella sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	0,80
WATER	340,00
CELL	25,80
TRIC16S	1,25
TRIC18S	4,02
TRIC19S	0,51
HEXS	0,12
CAO	0,60
GLYS	8,05
CHOLS	0,32
PHYS	0,38
PHES	2,51
PROS	4,00
ASPS	4,95
SERS	2,07
ARGS	4,63

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C12 – Composição de entrada considerando a microalga *Isochrysis sp.* a 15% de teor mássico

<i>Isochrysis sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	0,86
WATER	340,00
CELL	16,62
TRIC16S	2,35
TRIC18S	7,54
TRIC19S	0,95
HEXS	0,22
CAO	2,03
GLYS	8,63
CHOLS	0,61
PHYS	0,72
PHES	2,69
PROS	4,29
ASPS	5,31
SERS	2,22
ARGS	4,97

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C13 – Composição de entrada considerando a microalga *Spirulina sp.* a 15% de teor mássico

<i>Spirulina sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	1,21
WATER	340,00
CELL	9,13
TRIC16S	0,94
TRIC18S	3,03
TRIC19S	0,38
HEXS	0,09
CAO	4,92
GLYS	12,22
CHOLS	0,24
PHYS	0,29
PHES	3,80
PROS	6,07
ASPS	7,52
SERS	3,13
ARGS	7,03

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C14 – Composição de entrada considerando a microalga *Nannochloropsis sp.* a 15% de teor mássico

<i>Nannochloropsis sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	0,92
WATER	340,00
CELL	7,20
TRIC16S	3,19
TRIC18S	10,22
TRIC19S	1,29
HEXS	0,30
CAO	4,80
GLYS	9,30
CHOLS	0,82
PHYS	0,97
PHES	2,90
PROS	4,62
ASPS	5,73
SERS	2,39
ARGS	5,35

Fonte: Autoria Própria, 2025.

Tabela C15 – Composição de entrada considerando a microalga *Pavlova sp.* a 15% de teor mássico

<i>Pavlova sp.</i>	
<b>Componentes</b>	<b>Vazão mássica [kg/h]</b>
METS	0,91
WATER	340,00
CELL	18,26
TRIC16S	1,72
TRIC18S	5,51
TRIC19S	0,69
HEXS	0,16
CAO	2,09
GLYS	9,12
CHOLS	0,44
PHYS	0,52
PHES	2,84
PROS	4,53
ASPS	5,62
SERS	2,34
ARGS	5,25

Fonte: Autoria Própria, 2025.