



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102012012285-5 A2

(22) Data do Depósito: 23/05/2012

(43) Data da Publicação: 16/02/2016

(RPI 2354)



(54) **Título:** PROCESSO PARA MODIFICAR A BIOMASSA DE SEGUNDA GERAÇÃO E BIO-ÓLEO PELO REFERIDO PROCESSO

(51) **Int. Cl.:** B01J 19/12; C07C 51/573; C07B 41/10

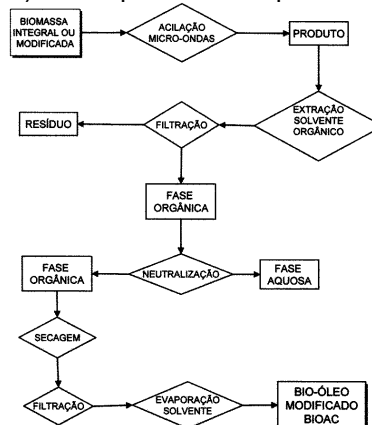
(52) **CPC:** B01J 19/126; C07C 51/573; C07B 41/10

(73) **Titular(es):** PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

(72) **Inventor(es):** MARCELO MACIEL PEREIRA, MARGARETH ROSE DE LIMA SANTOS, MATHEUS OLIVEIRA DE SOUZA, ALESSANDRA VIEIRA DA SILVA, MARCELO HAWRYLAK HERBST, MARLON BRANDO BEZERRA DA ALMEIDA

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA MODIFICAR A BIOMASSA DE SEGUNDA GERAÇÃO E BIO-ÓLEO OBTIDO PELO REFERIDO PROCESSO.

A presente invenção refere-se a um processo para modificar a biomassa de segunda geração utilizando tratamentos de hidrólise e acilação combinados à irradiação de micro-ondas, provendo produtos líquidos denominados bio-óleos de acilação (BIOAC) que são mais estáveis e menos polares do que os líquidos designados como bio-óleos obtidos de processos térmicos da biomassa. Portanto, os líquidos produzidos pela presente invenção são parcialmente solúveis em derivados de petróleo e produzem sistemas mais estáveis com este. Logo, são transportados mais facilmente e co-processados junto com cargas de petróleo em diversos processo de refino. A presente invenção se refere ainda ao bio-óleo de acilação (BIOAC) obtido pelo referido processo.



## **PROCESSO PARA MODIFICAR A BIOMASSA DE SEGUNDA GERAÇÃO E BIO-ÓLEO OBTIDO PELO REFERIDO PROCESSO**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a um processo para modificar a  
5 biomassa de segunda geração utilizando tratamentos de hidrólise e  
acilação combinados à irradiação de micro-ondas, provendo um derivado  
de biomassa adequado para transporte e processamento nos diversos  
processos de refino. A presente invenção se refere ainda ao bio-óleo de  
acilação (BIOAC) obtido pelo referido processo.

### **10 ESTADO DA TÉCNICA**

O bagaço da cana-de-açúcar é um dos principais resíduos da  
atividade agroindustrial no Brasil. De acordo com dados da União da  
Indústria de Cana de Açúcar - UNICA, na safra de 2008/2009, a  
produtividade agrícola média no Brasil foi de 84 ton/ha de cana-de-açúcar.  
15 Todavia a tendência é de que esta produtividade ainda aumente. Em  
termos de peso seco, cada tonelada de cana-de-açúcar produz em torno  
de 140 kg de bagaço, que contém 40% a 50% de celulose (polímero da  
glicose), 20% a 25% de hemicelulose (heteropolímero de açúcares,  
inclusive glicose), 20% a 25% de lignina (polímero de unidades fenil-  
20 propeno) e 2% a 6% de cinzas.

Esses três biopolímeros estruturais tornam a biomassa uma  
excelente matéria-prima do ponto de vista das transformações químicas  
em produtos de maior valor para a indústria. Outras fontes potenciais de  
biomassa são a palha de cana de açúcar, resíduos de madeiras, capins e  
25 os resíduos de mamona, de soja, de girassol, de amendoim, de nabo  
forrageiro e de gergelim oriundos dos processos de produção de biodiesel,  
numa ótica de processos acoplados.

Tipicamente, o bagaço contém 45% a 55% de matéria seca. No  
entanto, apesar do grande potencial dessa fonte de biomassa para a  
30 indústria química, o bagaço da cana-de-açúcar vem sendo

progressivamente utilizado na co-geração de energia nas próprias usinas sucroalcooleiras. Entretanto, estes resíduos possuem pequena densidade, dificultando seu transporte até a refinaria. Assim, um ponto primordial para inserção da biomassa em uma refinaria é a transformação da mesma em um líquido, mais denso e menos polar, possibilitando simultaneamente o transporte da biomassa e a mistura com diversas frações do petróleo.

Na linha de obtenção de produtos líquidos, destacam-se como tecnologias mais usuais na literatura:

- A pirólise, a pirólise rápida e a pirólise na presença de micro-ondas.
- A hidrólise seguida de reações de hidrogenação e condensações.
- A liquefação na presença de água, temperatura e pressão, e liquefação por processos combinados.

Os óleos produzidos pela pirólise da biomassa são tipicamente líquidos escuros, densos e viscosos que contém entre 15% e 30% de água, além de açúcares, anidridos de açúcares, compostos carbonílicos e hidroxycarbonílicos, ácidos monocarboxílicos e compostos fenólicos, sendo estes últimos derivados principalmente da lignina. Esta mistura complexa e composta de grande quantidade de produtos é, em geral, uma mistura instável, corrosiva e contém compostos nocivos à saúde. Além disso, os compostos presentes na mistura sofrem reações de desidroxilação e consequentemente perdem hidrogênio na eliminação de água. Em decorrência da reatividade dos compostos presentes no bio-óleo, os rendimentos do óleo de pirólise situam-se na faixa de 30% a 60%, e ocorrem com grande formação de gás (metano, CO e CO<sub>2</sub>) e carvão ("char"). Desta forma, existe a necessidade de se buscar processos alternativos que facilitem o transporte da biomassa e minimizem a perda de hidrogênio.

Com os produtos de hidrólise tais como glicose, o processo de hidrogenação seguido de reações de condensação leva à produção de

hidrocarbonetos, inclusive lineares, na faixa de seis a doze átomos de carbono.

O processo combina reações sucessivas de condensação aldólica e hidrogenação de modo a produzir moléculas maiores. Todavia, consome  
5 grande quantidade de hidrogênio e ocorre em meio aquoso, o que ainda não é o ideal para a refinaria atual, ou mesmo para o co-processamento.

O processo de liquefação da biomassa na presença de água envolve pressões e temperaturas elevadas e separa a biomassa em açúcares e compostos aromáticos.

10 A liquefação da biomassa já foi investigada na presença de soluções alcalinas, de soluções alcoólicas, na presença de hidrogênio e de glicerol.

A liquefação da biomassa também já foi realizada na presença de anidridos maleico e ftálico em temperaturas de 190°C, com rendimentos entre 15% a 56% da biomassa.

15 Na presença da radiação de micro-ondas em anidridos (maleico e ftálico) e glicóis, a quantidade de madeira liquefeita aumenta consideravelmente, se situando na faixa entre 32% e 100%. Cabe observar que ambos os compostos, anidrido maleico e anidrido ftálico, por serem compostos cíclicos, contribuirão para a formação de compostos  
20 aromáticos, o que é indesejável para o co-processamento com frações do petróleo, diferindo totalmente do objetivo da presente invenção.

A liquefação da madeira também foi realizada na presença da radiação de micro-ondas utilizando glicóis e ácido para-tolueno sulfônico na faixa de temperatura de 190°C a 210°C.

25 A razão massa/massa entre a quantidade de glicóis e a biomassa variou de 2 a 10 vezes e os rendimentos da liquefação expressos na fração solúvel em acetona variaram entre 25% e 100%.

Recentemente, o bagaço de cana de açúcar foi liquefeito na presença de etileno glicol e anidrido ftálico entre 160°C e 220°C, entre 60  
30 e 240 minutos, objetivando a obtenção de materiais polimerizados. De fato

foram obtidos compostos com peso molecular médio entre 1523 u.m.a. e 2177 u.m.a.

5 Deste modo, ainda não existem na literatura processos de liquefação ou transformação da biomassa em condições mais brandas e rendimentos mais altos do que os obtidos na pirólise convencional. No entanto, o líquido obtido da biomassa, na presente invenção, apresenta alto rendimento e baixa severidade nas condições operacionais.

10 A presente invenção revela um método de modificação de diversos tipos de biomassas de segunda geração, basicamente resíduos da indústria alcooleira e de biodiesel, pelo tratamento de hidrólise e acilação, na presença da radiação de micro-ondas, para obter produtos líquidos com alta densidade, estáveis, pouco polares, parcialmente solúveis em derivados do petróleo e ricos em hidrogênio. Além disso, o líquido obtido é composto por um número limitado de compostos químicos e com altos rendimentos  
15 observados, além de não utilizar glicóis como solventes, conforme os trabalhos discutidos anteriormente. No entanto, a reação pode ser realizada na presença de solventes, inclusive compostos presentes no petróleo.

20 As reações de acilação foram realizadas utilizando anidridos como reagentes principais combinados ou não com ácidos orgânicos de cadeia longa e sempre na presença da radiação de micro-ondas com catalisadores. Por fim, a faixa de temperatura utilizada de 80°C a 120°C foi muito diferente daquelas encontradas na literatura. Assim, para obter derivados líquidos de biomassa, a presente invenção é uma sequência de  
25 etapas simples de baixas severidades. Isto é: o processo de hidrólise (como pré-tratamento), reação de acilação simultânea à hidrólise e reação na presença de micro ondas.

A hidrólise ácida ou básica da biomassa (BM) também é bastante conhecida na literatura. Ela possibilita a despolimerização da BM até  
30 oligômeros com unidades menores. Enquanto o tratamento ácido atua

sobre os polímeros da celulose, o tratamento básico atua mais sobre os polímeros da lignina. Em todos os trabalhos publicados, o líquido obtido é uma composição entre compostos polares e não compatível com o co-processamento de frações do petróleo. Portanto, com características físico-químicas e concepção muito diferente da reportada pela presente invenção.

A acilação para obtenção de ésteres de carboidratos é relatada em diversas patentes e artigos na literatura.

A patente EP 0325109 descreve uma composição compreendendo um éster de açúcar composto de uma estrutura de cadeia longa apolar (proveniente de um ácido graxo) e uma outra parte contendo os derivados de açúcar. Tal composição é utilizada na produção de emulsões na presença de petróleo.

De mesmo modo, a funcionalização da celulose e das fibras celulósicas está estabelecida na literatura, mas não sobre a ótica de transformação em líquidos e sim para materiais, inclusive para obtenção de fibras pela remoção da lignina denominada como decapagem (peeling) da celulose.

Além disso, na química alimentar, a estabilidade dos açúcares nas gorduras é obtida pela formação de micelas. Exemplos de preparação e estabilização de micelas de celulose e seus derivados encontram-se na literatura, mas obviamente não contemplam o uso destes métodos para obter produtos adequados para o co-processamento com petróleo.

Finalmente, é conhecido que as hidroxilas na celulose e demais constituintes da BM podem sofrer reações de acilação. Assim, ésteres de celulose e ácidos graxos podem ser preparados a partir de cloretos de ácidos graxos em piridina-DMF, com o agravante da produção de ácido clorídrico. Outros métodos de esterificação de ácidos graxos combinam o uso de um ácido graxo e um reagente auxiliar, que reage "in situ" com o ácido graxo para formar uma espécie mais reativa capaz de grafitar

(grafting) a cadeia do ácido graxo à celulose. Por fim, diversos compostos típicos da biomassa, como amido e celulose foram também modificados por acilação para produção de surfactantes e detergentes. Muitos reagentes auxiliares, como por exemplo, anidrido trifluoracético, cloreto de tosila, são tóxicos. Por outro lado, outros reagentes auxiliares como ácidos graxos e anidrido acético geram ésteres mistos de celulose e subprodutos atóxicos. Essa esterificação mista pode alterar profundamente as propriedades da BM, possibilitando a formação de uma mistura homogênea entre os produtos obtidos da BM. Esta por sua vez, por apresentar redução da polaridade seria mais miscível em hidrocarbonetos, por exemplo, em cargas típicas do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).

Os processos de acilação descritos anteriormente ou têm a finalidade de obter derivados para produção de materiais, ou são aplicados na madeira para produção de um óleo de combustão, utilizando reagentes acilantes cíclicos que contribuem para um aumento do teor de aromáticos. Em nenhuma invenção ou artigo objetiva-se produzir um líquido próprio para o co-processamento em uma unidade tipo FCC, por exemplo.

O tratamento por micro-ondas já é aplicado isoladamente na redução de tamanho de fibras, mas retendo estrutura química. Naturalmente, o uso de micro-onda também pode ser aplicado em conjunto com outro tratamento. Por exemplo, a acilação na presença de micro-onda com madeira levou a formação de um líquido de alto peso molecular com aplicação diferente ao co-processamento com carga de derivado de petróleo.

Assim, para a obtenção de derivados de biomassa que atenda aos requisitos para o co-processamento com o petróleo, os autores dessa invenção desenvolveram uma metodologia que engloba uma combinação de processos que atuam complementarmente sobre a biomassa, que pode ser interpretada seguindo os conceitos a seguir.



O processo inicia com um tratamento de hidrólise que fragmenta as fibras permitindo melhor acessibilidade de reagentes. Um tratamento de acilação a seguir modifica a polaridade, além de contribuir parcialmente para hidrólise. Por fim, a irradiação de micro-ondas facilita a difusão de determinados solventes, possibilita uma distribuição mais homogênea do calor e ainda contribui parcialmente para o processo de hidrólise da fibra. Alternativamente pode-se proceder diretamente o tratamento de acilação, sem um tratamento de hidrólise branda ser realizado previamente.

### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a um processo para modificar a biomassa de segunda geração utilizando tratamentos de hidrólise e acilação combinados à irradiação de micro-ondas, provendo produtos líquidos denominados bio-óleos de acilação (BIOAC) que são mais estáveis e menos polares do que os líquidos designados como bio-óleos obtidos de processos térmicos da biomassa. Portanto, os líquidos produzidos pela presente invenção são parcialmente solúveis em derivados de petróleo e produzem sistemas mais estáveis com este. Logo, são transportados mais facilmente e co-processados junto com cargas de petróleo em diversos processos de refino.

### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

A Figura 1 é um fluxograma do processo reacional.

A Figura 2 apresenta o espectro de Infravermelho do produto obtido, BIOAC.

A Figura 3 apresenta o espectro de Infravermelho do produto de pirólise, BIOpy.

A Figura 4 apresenta o cromatograma obtido por um Cromatógrafo Gasoso Acoplado a um Espectrômetro de Massas do produto, BIOAC.

A Figura 5 apresenta o cromatograma obtido por um Cromatógrafo Gasoso Acoplado a um Espectrômetro de Massas do produto de pirólise, BIOpy.



A Figura 6 apresenta o espectro de Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  de BIOAC.

A Figura 7 apresenta o espectro de Ressonância Magnética Nuclear  $^{13}\text{C}$  do produto obtido, BIOAC.

5 A Figura 8 apresenta imagens obtidas do teste de estabilidade do BIOAC em gásóleo, em diferentes tempos sendo que:

A Figura 8A mostra o BIOAC isolado antes da agitação.

A Figura 8B mostra o gásóleo isolado antes da agitação.

10 A Figura 8C mostra a mistura BIOAC + GASÓLEO antes da agitação.

A Figura 8D mostra a mistura BIOAC + GASÓLEO 30 minutos após o término da agitação.

A Figura 8E mostra a mistura BIOAC + GASÓLEO 1 hora após o término da agitação.

15 A Figura 8F mostra a mistura BIOAC + GASÓLEO 2 horas após o término da agitação.

A Figura 8G mostra a mistura BIOAC + GASÓLEO 3 horas após o término da agitação.

20 A Figura 8H mostra a mistura BIOAC + GASÓLEO 72 horas após o término da agitação.

A Figura 9A mostra a mistura BIOpy + GASÓLEO antes da agitação.

A Figura 9B mostra a mistura BIOpy + GASÓLEO 1 hora após o término da agitação.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

25 A presente invenção propõe a utilização do princípio da acilação para obter um processo de baixa severidade para modificar a biomassa para posterior processamento com frações do petróleo.

Mais especificamente, a presente invenção propõe a combinação dos tratamentos de hidrólise e acilação, na presença da radiação de micro-ondas, na faixa de temperaturas entre 25°C e 120°C obtendo-se diretamente

30

um bio-óleo modificado, bem menos hidrofílico e, portanto miscível em gasóleos, diesel, e em solventes convencionais de diferentes polaridades.

O bio-óleo modificado pode ser utilizado em diversos processos de refino, como FCC, hidrotratamento (HDT), bem como em processos  
5 específicos na presença de metais para obtenção de combustíveis sintéticos, sem, sobretudo limitar as maneiras de processamento em uma refinaria.

A modificação adotada é aplicável a qualquer biomassa de segunda geração, como bagaço de cana de açúcar, palha de cana de açúcar,  
10 resíduos de madeiras, capins e resíduos de mamona, de soja, de girassol, de amendoim, de nabo forrageiro, de tortas de pinhão manso e de gergelim, sem, sobretudo limitar a utilização da biomassa de segunda geração.

Uma descrição do processo é apresentada a seguir, utilizando  
15 bagaço de cana-de-açúcar como um exemplo de biomassa de segunda geração. Um fluxograma com a sequência das etapas do processo é mostrado na Figura 1.

Na primeira etapa, opcionalmente, o bagaço de cana-de-açúcar pode ser ou não submetido a um pré-tratamento antes das reações de  
20 acilação. O pré-tratamento consiste em uma hidrólise, na concentração entre  $10^{-3}$  e 1M, com catalisadores ácidos como HCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou básicos como NaOH, KOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dentre outros.

Após o pré-tratamento, procede-se a etapa de acilação na qual a biomassa é submetida à acilação com anidridos, tais como, anidrido  
25 acético, anidrido propiônico, anidrido butírico, anidrido valérico, anidrido hexanóico, anidrido octanóico e anidrido decanóico utilizando a irradiação de micro-ondas na faixa de potência entre 100 W e 300 W, em uma faixa de temperatura entre 25°C e 140°C, mais especificamente entre 80°C e 110°C. A proporção peso/peso de bagaço em relação ao anidrido acético  
30 está na faixa de 0,03 a 10, mais especificamente, entre 0,3 e 3. O tempo

reacional varia de 1 a 60 minutos, mais preferivelmente, entre 5 e 20 minutos.

Os catalisadores utilizados no processo incluem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , entre outros. Diferentes solventes orgânicos foram utilizados na etapa de extração, entre eles podemos citar: acetona, acetato de etila, éter dietílico e diclorometano.

Na presente invenção, a fase orgânica solúvel pode ou não ser neutralizada com solução de bicarbonatos ou carbonatos de sódio ou potássio, ou também com solução de ácido clorídrico. A etapa de secagem foi conduzida utilizando sulfato de sódio ou magnésio. O solvente obtido foi evaporado a pressão reduzida, produzindo um bio-óleo de acilação (BIOAC).

Na presente invenção, o bio-óleo de acilação obtido foi misturado com o gasóleo em proporções entre 1% e 50%, mais especificamente entre 5% e 20%. A estabilidade das diferentes misturas foi avaliada, sendo observados resultados favoráveis para até 3 horas.

Os resultados obtidos na presente invenção conduzem a misturas estáveis, propícias à inserção no processo de refino.

## **EXEMPLOS**

Exemplo 1 - Obtenção do bio-óleo de acilação derivado do bagaço de cana-de-açúcar.

1 g de bagaço de cana-de-açúcar, 4 mL de anidrido acético e 0,05 mL de ácido sulfúrico foram adicionados em um reator de vidro e submetidos à irradiação de micro-ondas durante 15 minutos, na potência de 270 W, com a temperatura estabelecida a  $100^\circ\text{C}$ . Após a irradiação, a amostra foi deixada esfriar até  $22^\circ\text{C}$ , diluída com acetato de etila e filtrada. A fase orgânica foi neutralizada com solução de bicarbonato de potássio e em seguida seca com sulfato de sódio, filtrada, e o solvente evaporado a pressão reduzida, produzindo um óleo castanho escuro. A conversão

obtida foi de 90%, com base na massa inicial do bagaço de cana-de-açúcar. O bio-óleo de acilação obtido (BIOAC) apresentou viscosidade de 0,35 C  $\eta$  (Pa·s) a 60°C e densidade de 1,012 g/cm<sup>3</sup> e estas propriedades são comparadas com as obtidas do bio-óleo de pirólise da cana-de-açúcar (BIOpy), conforme a tabela 1 abaixo.

<b><u>TABELA 1</u></b>		
<b>PROPRIEDADES</b>	<b>BIOAC</b>	<b>BIOpy</b>
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,012	1,220
Viscosidade 60°C $\eta$ (Pa·s)	0,35	0,50
Analise elementar (% base seca)		
C	50,34	59,54
H	4,75	6,66
N	0,02	0,75
O	44,89	33,05

O espectro de Infravermelho obtido do BIOAC (Figura 2) apresentou sinal a 1754 cm<sup>-1</sup>, característico do estiramento da ligação C=O de ésteres que difere significativamente do espectro obtido do óleo de pirólise, BIOpy, (Figura 3) onde o sinal relacionado a derivados carbonilados aparece em 1720 cm<sup>-1</sup>.

Outro aspecto importante observado no espectro de BIOAC é o decréscimo da intensidade de absorção do sinal a 3368 cm<sup>-1</sup> atribuído ao estiramento das ligações O-H, quando comparado ao espectro de BIOpy. Este decréscimo é observado porque os grupos hidroxílicos presentes na biomassa foram substituídos por grupos acetil, comprovando a funcionalização em BIOAC.

Na análise do cromatograma de BIOAC obtido por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CGEM) (Figura 4) foi possível observar um padrão de eluição diferente do obtido do óleo de

pirólise nas mesmas condições (Figura 5). Todos os compostos foram identificados como produtos acetilados, apresentando faixa de peso molecular entre 176 e 678, como por exemplo, diacetato de 1,2,3-propanotriol e octa-acetato de sucrose (Figura 4,  $T_R$  4.38 e 29.96 min).

- 5 Os espectros de Ressonância Magnética de  $^1H$  (Figura 6) e  $^{13}C$  (Figura 7) permitiram evidenciar a funcionalização do bio-óleo de acilação obtido. Os sinais intensos observados na região de  $\delta_H$  2.00 ppm e 2.50 ppm são relacionados às metilas presentes no grupamento acetil, e esta atribuição pode ser confirmada pelos sinais observados na região entre  $\delta_C$
- 10 19,52 ppm e 19,75 ppm e  $\delta_C$  167,00 ppm e 169,00 ppm.

#### Exemplo 2 - Obtenção de mistura entre BIOAC e gasóleo.

- Neste exemplo, 1 g de BIOAC foi transferido para um tubo e em seguida 10 g de gasóleo foram adicionados. A mistura foi submetida à agitação de 300 rpm, durante 1 hora, a temperatura de 22°C. Imagens
- 15 foram obtidas e a estabilidade da mistura avaliada (Figura 8).

Inicialmente, foram obtidas imagens dos componentes isolados (Figura 8A e Figura 8B) e em mistura antes da agitação (Figura 8C).

- O objetivo foi apresentar o aspecto inicial do BIOAC no fundo do tubo e a fluidez do gasóleo no mesmo sistema. Após agitação, a mistura
- 20 foi deixada sob repouso durante 30 minutos e uma imagem do sistema foi obtida (Figura 8D). É importante realçar que nas condições utilizadas, o BIOAC foi removido do fundo do tubo, demonstrando a miscibilidade do mesmo em Gasóleo.

- A análise do sistema BIOAC + gasóleo foi repetida nos tempos de 1,
- 25 2 e 3 horas e o aspecto inicial manteve-se, demonstrando a estabilidade neste período (Figuras 8E, 8F e 8G). A completa deposição do BIOAC no Gasóleo ocorreu após 72 horas (Figura 8H).

- Uma análise paralela de estabilidade utilizando o bio-óleo de pirólise (BIOpy) e gasóleo, nas mesmas condições, demonstrou a total
- 30 imiscibilidade do sistema.

A primeira imagem obtida da mistura após 1 hora apresentou o BIOpy totalmente depositado no fundo do tubo (Figura 9B).

Exemplo 3 - Obtenção do derivado do bagaço de cana-de-açúcar liquefeito na presença de ácido graxo.

5            1 g de bagaço de cana-de-açúcar, 4 mL de anidrido acético, 5 mL de ácido octanóico e 0,05 ml de ácido sulfúrico foram adicionados a um reator de vidro e submetidos à irradiação de micro-ondas durante 15 minutos, na potência de 270 W, com temperatura estabelecida a 100°C. Após a irradiação, a amostra foi deixada esfriar até 22°C, diluída com acetato de etila e filtrada. A fase orgânica foi neutralizada com solução de bicarbonato de potássio e em seguida seca com sulfato de sódio, filtrada, e o solvente evaporado a pressão reduzida, produzindo um óleo castanho. A conversão obtida foi de 90%, com base na massa inicial do bagaço de cana-de-açúcar. O óleo obtido apresentou viscosidade de 0,28 C  $\eta$  (Pa·s) a 60°C e

10            densidade de 0,85 g/cm<sup>3</sup>.

Exemplo 4 - Obtenção do derivado do bagaço de cana-de-açúcar liquefeito na presença de acetato de etila.

             1 g de bagaço de cana-de-açúcar, 4 mL de anidrido acético, 5 mL de acetato de etila e 0,05 mL de ácido sulfúrico foram adicionados em um

20            reator de vidro e submetidos à irradiação de micro-ondas durante 15 minutos, na potência de 270 W, com temperatura estabelecida a 100°C. Após a irradiação, a amostra foi deixada esfriar até 22°C, diluída com acetato de etila e filtrada. A fase orgânica foi neutralizada com solução de bicarbonato de potássio e em seguida seca com sulfato de sódio, filtrada,

25            e o solvente evaporado a pressão reduzida, produzindo um óleo de coloração castanho escura. A conversão obtida foi de 45%, com base na massa inicial do bagaço de cana-de-açúcar.

### REIVINDICAÇÕES

- 1- PROCESSO PARA MODIFICAR A BIOMASSA DE SEGUNDA GERAÇÃO, provendo um derivado de biomassa adequado e renovável para o setor de refino, caracterizado por compreender as etapas de:
- 5       - submeter a amostra de biomassa de segunda geração à acilação com anidridos, na presença de um catalisador, utilizando a irradiação de micro-ondas;
- esfriar a amostra até 22°C;
- diluir a amostra com um solvente;
- 10       - filtrar;
- neutralizar a fase orgânica;
- secar a fase orgânica neutralizada; e
- evaporar o solvente a pressão reduzida, produzindo um bio-óleo de acilação (BIOAC).
- 15   2- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a biomassa de segunda geração ser bagaço de cana de açúcar, palha de cana de açúcar, resíduos de madeiras, capins e resíduos de mamona, de soja, de girassol, de amendoim, de nabo forrageiro, de tortas de pinhão manso e/ou de gergelim.
- 20   3- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a biomassa de segunda geração ser bagaço de cana de açúcar.
- 4- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o anidrido utilizado ser anidrido acético, propiônico, butírico, valérico, hexanóico, octanóico e decanóico.
- 25   5- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o anidrido utilizado ser anidrido acético.
- 6- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador utilizado ser  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COONa$ ,  $CH_3COOK$ ,  $FeCl_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $KOH$  e  $K_2CO_3$ .
- 30   7- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato



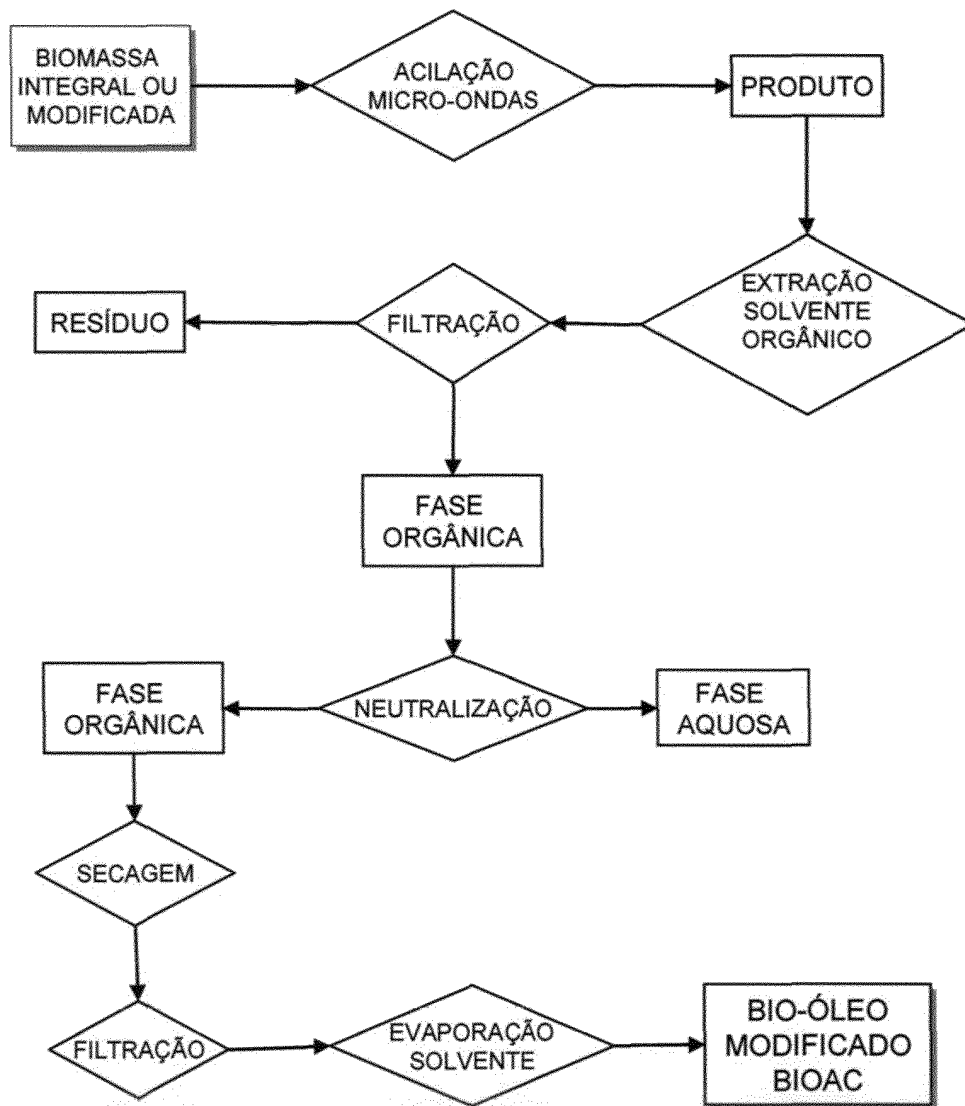
de o catalisador utilizado ser  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

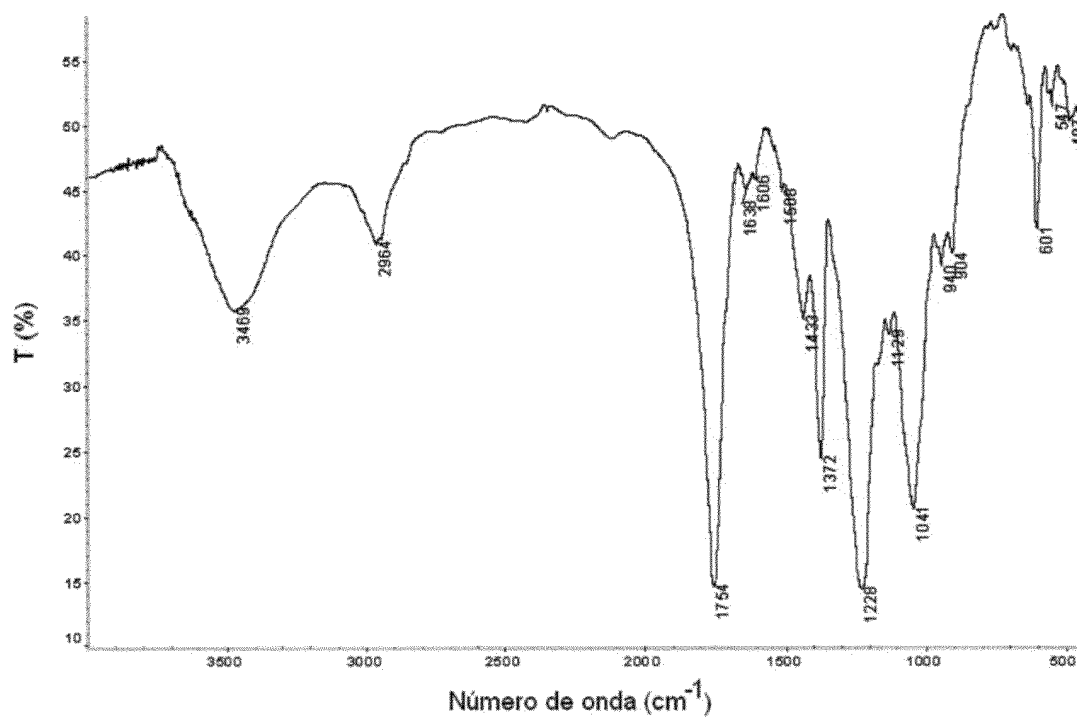
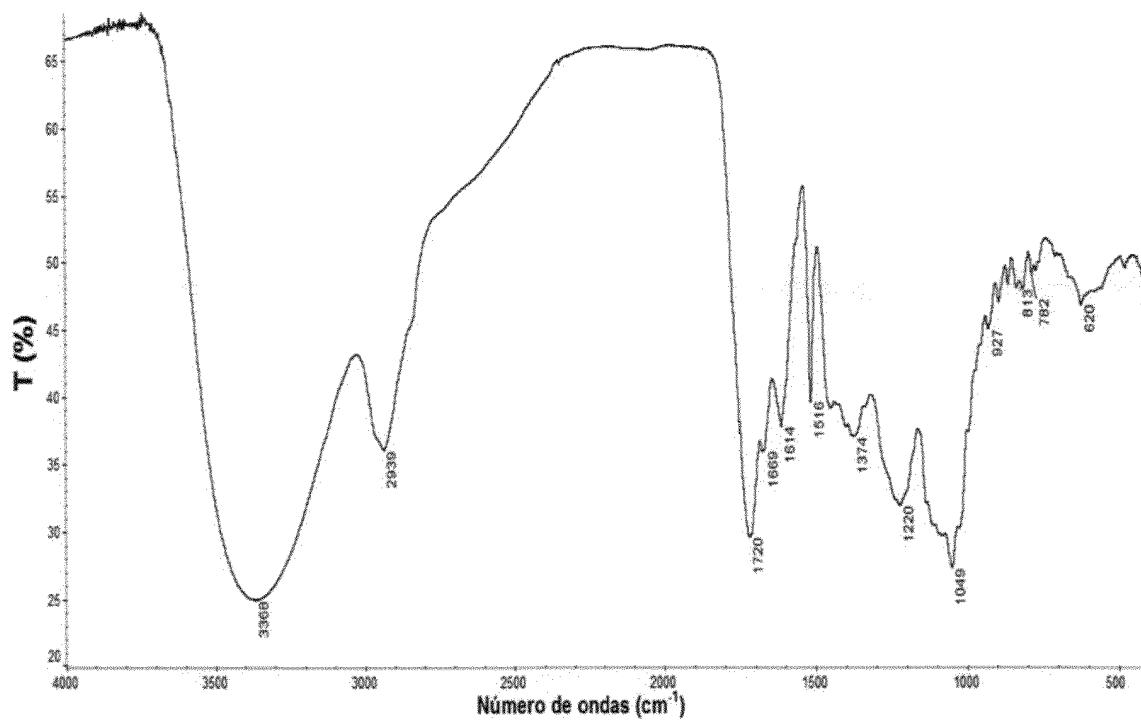
- 8- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a irradiação de micro-ondas utilizada ser na faixa de potência entre 100 W e 300 W e numa faixa de temperatura entre 25°C e 140°C.
- 5 9- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o solvente utilizado ser acetona, acetato de etila, éter dietílico ou diclorometano.
- 10- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o solvente utilizado ser acetato de etila.
- 10 11- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a fase orgânica ser neutralizada com uma solução de bicarbonato ou carbonato de sódio ou potássio, ou uma solução de ácido clorídrico.
- 12- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a fase orgânica ser neutralizada com uma solução de bicarbonato de potássio.
- 15 13- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a fase orgânica depois de neutralizada ser seca com sulfato de sódio ou magnésio.
- 14- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de a fase orgânica depois de neutralizada ser seca com sulfato de sódio.
- 20 15- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma etapa de pré-tratamento, antes de submeter à amostra de biomassa de segunda geração à acilação.
- 25 16- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato da etapa de pré-tratamento consistir em uma hidrólise na concentração entre  $10^{-3}$  e 1M, com catalisadores ácidos de HCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou básicos de NaOH, KOH e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- 17- BIO-ÓLEO DE ACILAÇÃO (BIOAC) OBTIDO PELO PROCESSO, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 16,
- 30

caracterizado por:

- apresentar peso molecular na faixa de 176 a 1127; e
- incorporar grupos acilas que apresentam no espectro de infravermelho um sinal a  $1754\text{ cm}^{-1}$ .

- 5 18- BIO-ÓLEO DE ACILAÇÃO (BIOAC), de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de quando se usar anidrido acético, o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  irá apresentar sinais intensos na região de  $\delta_{\text{H}}$  2.00 ppm e 2.50 ppm e o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  irá apresentar sinais na região entre  $\delta_{\text{C}}$  19,52 ppm e 19,75
- 10 ppm e  $\delta_{\text{C}}$  167,00ppm e 169,00 ppm.

**Figura 1**

**Figura 2****Figura 3**

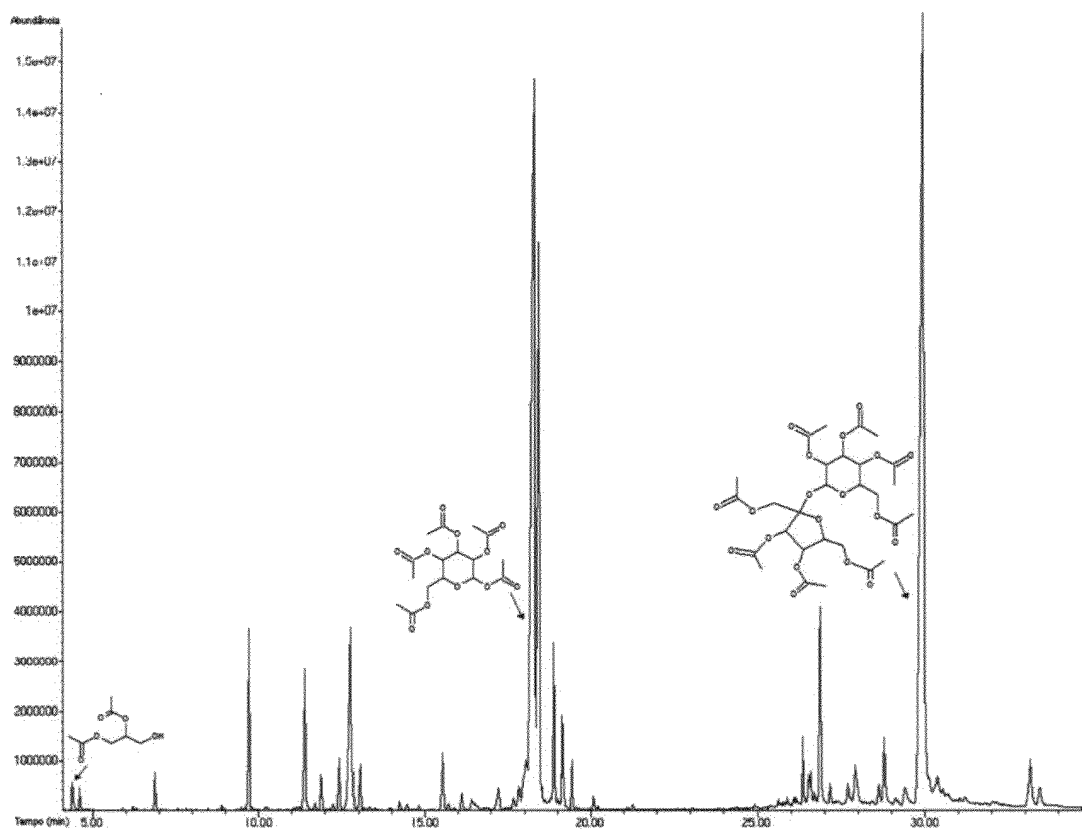


Figura 4

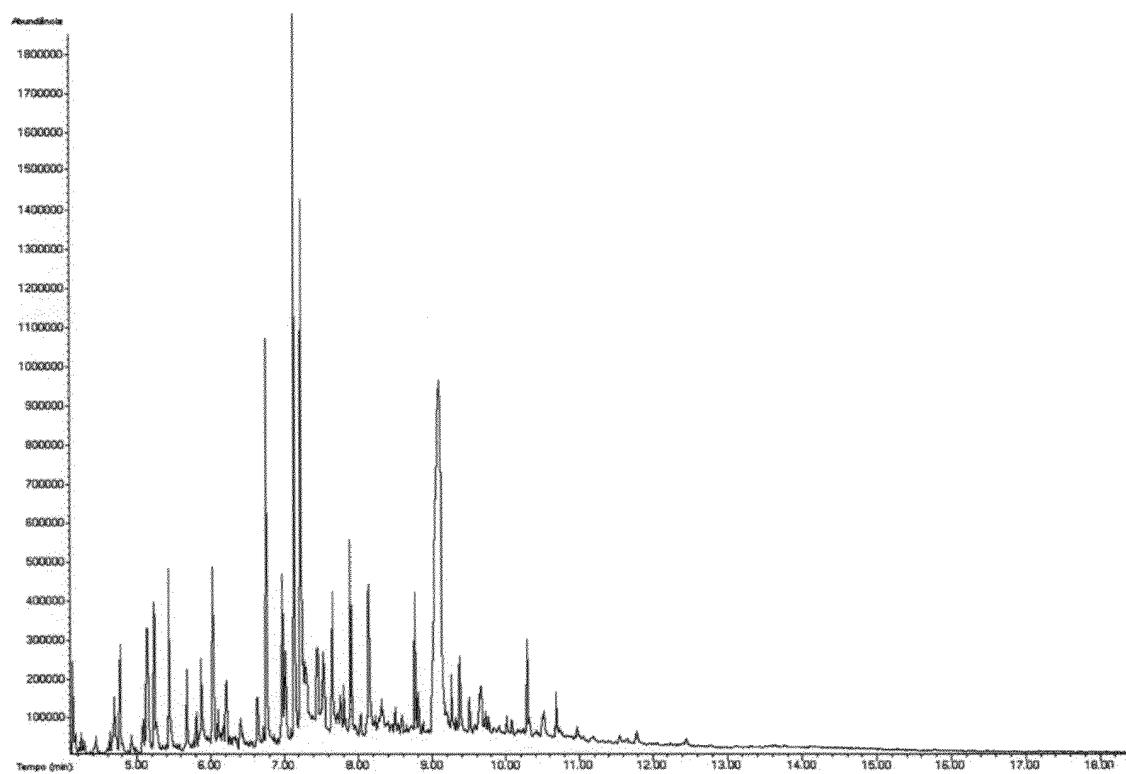


Figura 5

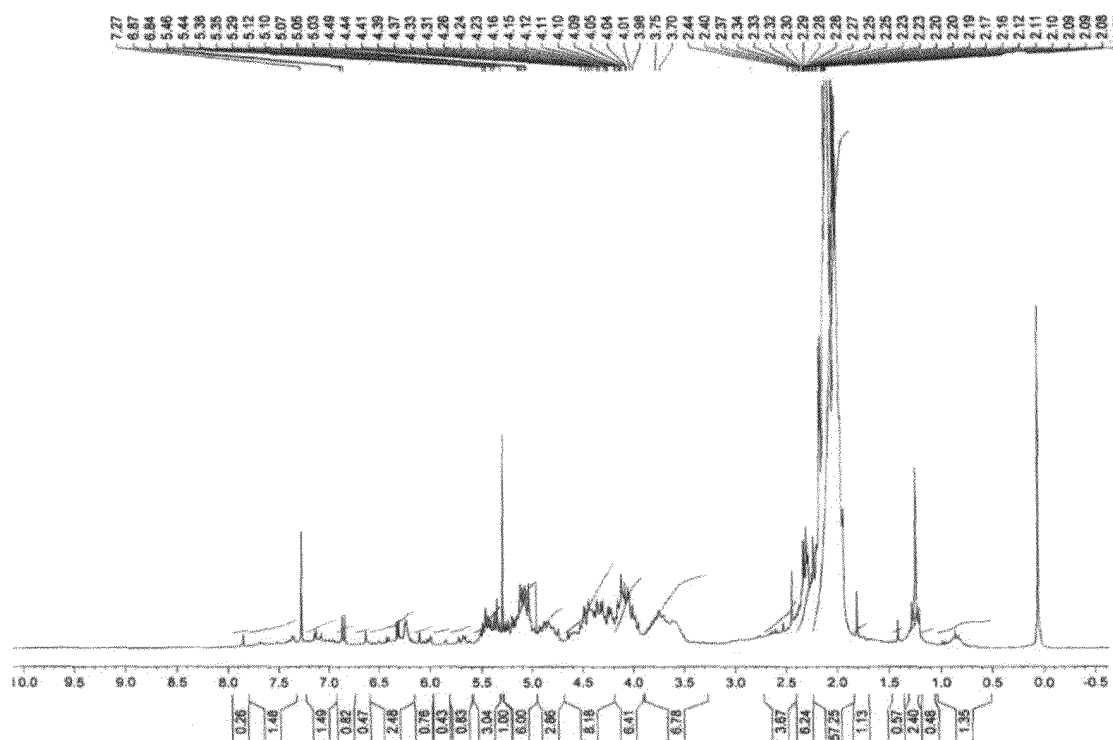


Figura 6

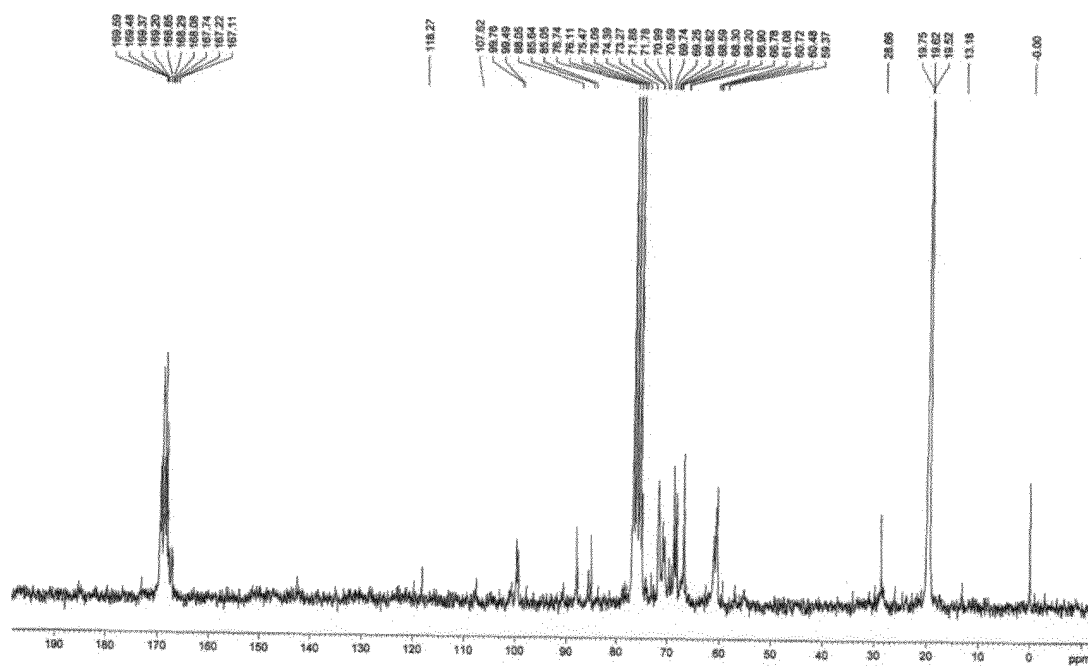
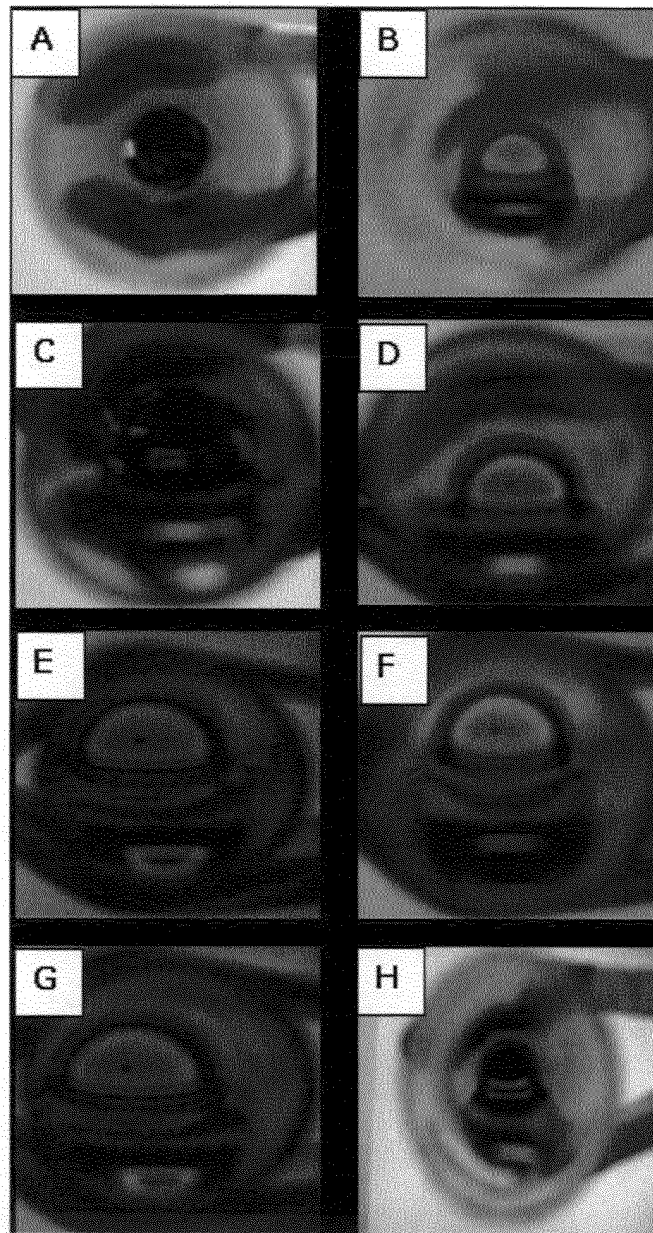
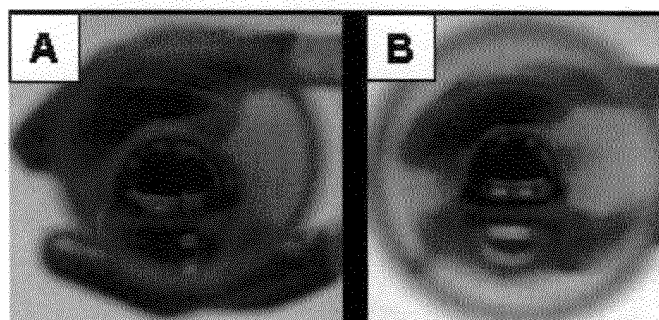


Figura 7



**Figura 8**



**Figura 9**



**RESUMO****PROCESSO PARA MODIFICAR A BIOMASSA DE SEGUNDA  
GERAÇÃO E BIO-ÓLEO OBTIDO PELO REFERIDO PROCESSO**

A presente invenção refere-se a um processo para modificar a  
5 biomassa de segunda geração utilizando tratamentos de hidrólise e  
acilação combinados à irradiação de micro-ondas, provendo produtos  
líquidos denominados bio-óleos de acilação (BIOAC) que são mais  
estáveis e menos polares do que os líquidos designados como bio-óleos  
obtidos de processos térmicos da biomassa. Portanto, os líquidos  
10 produzidos pela presente invenção são parcialmente solúveis em  
derivados de petróleo e produzem sistemas mais estáveis com este. Logo,  
são transportados mais facilmente e co-processados junto com cargas de  
petróleo em diversos processos de refino. A presente invenção se refere  
ainda ao bio-óleo de acilação (BIOAC) obtido pelo referido processo.