

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Bruna Arnold Puhl

**OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS, PLATAFORMAS QUÍMICAS,
BIO-ÓLEO E CARVÃO A PARTIR DO PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO DA
SERRAGEM**

Santa Maria, RS

2024

Bruna Arnold Puhl

**OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS, PLATAFORMAS QUÍMICAS,
BIO-ÓLEO E CARVÃO A PARTIR DO PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO DA
SERRAGEM**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Ederson Rossi Abaide

Santa Maria, RS

2024

Puhl, Bruna
OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS, PLATAFORMAS
QUÍMICAS, BIO-ÓLEO E CARVÃO A PARTIR DO PROCESSAMENTO
HIDROTÉRMICO DA SERRAGEM / Bruna Puhl.- 2024.
80 p.; 30 cm

Orientador: Ederson Abaide
Coorientador: Flávio Mayer
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2024

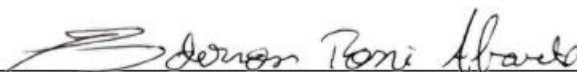
1. Biomassa 2. Hidrólise subcrítica 3. Liquefação
hidrotérmica I. Abaide, Ederson II. Mayer, Flávio III.
Título.

Bruna Arnold Puhl

**OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS, PLATAFORMAS QUÍMICAS,
BIO-ÓLEO E CARVÃO A PARTIR DO PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO DA
SERRAGEM**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.


Aprovada em 16 de fevereiro de 2024:



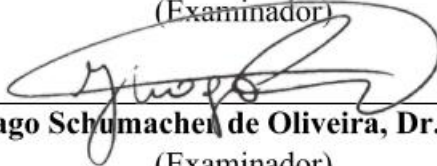
Ederson Rossi Abaide, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Flávio Dias Mayer, Dr. (UFSM)
(Coorientador)



Michel Brondani, Dr. (UFSM)
(Examinador)



Jivago Schumacher de Oliveira, Dr. (UFN)
(Examinador)

Santa Maria, RS
2024

DEDICATÓRIA

Agradeço especialmente aos meus pais, Elaine e Egon, ao meu irmão Igor e ao meu namorado Dionata, pelo amor e apoio incondicional; ao meu avô Hilário, que sempre vibrou pelo meu sucesso. Aos meus mestres, pelo conhecimento ímpar compartilhado e pela excelente orientação prestada. Ao meu orientador Ederson Rossi Abaide, pela oportunidade, pelo apoio, paciência, competência e assistência na elaboração desta dissertação, e que sempre esteve disposto a ajudar-me.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFSM (PPGEQ), pela estrutura, corpo docente e servidores altamente qualificados, por todos os serviços prestados e demais contribuições.

Aos colegas do Laboratório de Biomassa e Biocombustíveis, vinculado ao Departamento de Engenharia Química, UFSM.

Aos colegas Crisleine P. Draszewski, Francisco D. Vezaro, Leonardo R. Ten Caten e João H. C. Wancura por toda ajuda na condução e conclusão desta pesquisa, sem eles jamais seria possível concretizar todos os passos.

RESUMO

OBTENÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTESCÍVEIS, PLATAFORMAS QUÍMICAS, BIO-ÓLEO E CARVÃO A PARTIR DO PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO DA SERRAGEM

AUTOR: Bruna Arnold Puhl

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ederson Rossi Abaide

Nesta pesquisa, a serragem de madeira de pinho foi submetida ao processamento hidrotérmico de hidrólise subcrítica e liquefação subcrítica, sinergicamente, em modo de operação semi-contínuo, a fim de avaliar a produção de açúcares fermentescíveis (arabionose, cellubiose, xylose e glucose) plataformas químicas (ácidos acético, fórmico e levulínico, além de furfural e hidroximetilfurfural) bio-óleo e hidrocarvão. A influência da temperatura (260, 300 e 340 °C) e da razão solvente/alimentação (25 e 50 g H₂O /g biomassa) foram os parâmetros considerados para avaliar o rendimento dos produtos, perfis cinéticos e propriedades destes. A pressão empregada foi de 20 MPa e o tempo de reação foi de 30 min. Para açúcares fermentescíveis e plataformas químicas foi exposto uma análise detalhada, considerando os perfis cinéticos de obtenção de celobiose, glicose, xilose e arabinose. Para as condições avaliadas, foi identificado um comportamento diferente em relação aos parâmetros do processo e os melhores resultados foram 7,11 e 9,28 g/100 g de biomassa de açúcares fermentescíveis e plataformas químicas obtidos sinergicamente, respectivamente, após 30 min, 20 MPa, 260 °C e 50 g H₂O/g biomassa. Ainda, 17,59 g bio-óleo/ 100 g de biomassa foi obtido a 340 °C na mesma razão solvente/alimentação. As análises dos grupos funcionais na superfície do bio-óleo correspondem a presença de aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, hidrocarbonetos, éteres, bem como compostos aromáticos, álcoois e nitrogenados. Rendimentos semelhantes de hidrocarvão foram alcançados entre as condições, sendo obtido 24,68 g/100 g de biomassa a 340 °C e razão de 50 g de H₂O/g biomassa, com um poder calorífico superior de 29,14 MJ/kg (1,5 vezes maior que a biomassa *in natura*). Portanto, os resultados apresentados fornecem informações inovadoras a respeito do processamento hidrotérmico da biomassa lignocelulósica residual, em especial da serragem.

Palavras-chave: Biomassa. Hidrólise subcrítica. Liquefação hidrotérmica.

ABSTRACT

OBTAINING FERMENTABLE SUGARS, PLATFORM CHEMICALS, BIO-OIL AND HYDROCHAR FROM HYDROTHERMAL PROCESSING OF SAWDUST

AUTHOR: Bruna Arnold Puhl
ADVISOR: Prof. Dr. Ederson Rossi Abaide

In this research, pine wood sawdust was subjected to hydrothermal processing of subcritical hydrolysis and subcritical liquefaction, synergistically, in semi-continuous operation mode, in order to evaluate the production of fermentable sugars (arabionosis, cellubiose, xylose and glucose) platforms. chemicals (acetic, formic and levulinic acids, as well as furfural and hydroxymethylfurfural) bio-oil and hydrochar. The influence of temperature (260, 300 and 340 °C) and the solvent/feed ratio (25 and 50 g H₂O /g biomass) were the parameters considered to evaluate the product yield, kinetic profiles and their properties. The pressure used was 20 MPa and the reaction time was 30 min. For fermentable sugars and chemical platforms, a detailed analysis was presented, considering the kinetic profiles for obtaining cellobiose, glucose, xylose and arabinose. For the conditions evaluated, a different behavior was identified in relation to the process parameters and the best results were 7.11 and 9.28 g/100 g of biomass of fermentable sugars and chemical platforms obtained synergistically, respectively, after 30 min, 20 MPa, 260 °C and 50 g H₂O/g biomass. Furthermore, 17.59 g bio-oil/100 g of biomass was obtained at 340 °C at the same solvent/feed ratio. Analysis of the functional groups on the surface of the bio-oil corresponds to the presence of aldehydes, carboxylic acids, ketones, hydrocarbons, ethers, as well as aromatic, alcoholic and nitrogenous compounds. Similar hydrochar yields were achieved between the conditions, with 24.68 g/100 g of biomass being obtained at 340 °C and a ratio of 50 g of H₂O/g biomass, with a higher calorific value of 29.14 MJ/kg (1 .5 times greater than natural biomass). Therefore, the results presented provide innovative information regarding the hydrothermal processing of residual lignocellulosic biomass, especially sawdust.

Keywords: Biomass. Subcritical hydrolysis. Hydrothermal liquefaction.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LHT	Liquefação Hidrotérmica
HAS	Hidrólise com Água Subcrítica
IBQP	Instituto Brasileiro da Qualidade e Produtividade
ABIMCI	Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente
MT	Milhões de Toneladas
EPA	Agência de Proteção Ambiental
HTC	Carbonização Hidrotérmica
HTG	Gaseificação Hidrotérmica
R	Razão Solvente/Alimentação
5-HMF	5-Hidroximetilfurfural
PCS	Poder Calorífico Superior
BO	Bio-óleo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Composição da serragem	17
Figura 2: Estrutura da lignina	18
Figura 3: Principais compostos da estrutura da hemicelulose	20
Figura 4: Conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica	22
Figura 5: Propriedades da água subcrítica e supercrítica em torno do ponto crítico.....	24
Figura 6: Produtos de liquefação hidrotérmica de diferentes matérias-primas	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo de trabalhos recentes sobre hidrólise com água subcrítica para processamento de biomassas lignocelulósicas.	27
Tabela 2: Resumo de trabalhos recentes sobre liquefação hidrotérmica de diferentes biomassas lignocelulósicas	32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo geral.....	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 SERRAGEM.....	16
2.2 BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS	17
2.2.1 Lignina.....	18
2.2.2 Celulose.....	19
2.2.3 Hemicelulose	20
2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	21
2.3.1 Hidrólise	23
2.3.1.1 <i>Hidrólise sub/supercrítica</i>	24
2.3.2 Liquefação hidrotérmica.....	28
2.4 ESTADO DA ARTE.....	33
3. ARTIGO	34
4. CONCLUSÃO.....	66
REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

As fontes alternativas de energia que possuem potencial de substituir boa parte dos combustíveis de origens fósseis e sua produção tem aumentado devido as preocupações com as mudanças climáticas e pelo esgotamento de reservas de petróleo (FIELD *et al.*, 2020). Desta forma, buscam-se alternativas para produção de biocombustíveis, considerados fontes energéticas de baixas emissões de dióxido de carbono (CO₂) (RAME; PURWANTO; SUDARNO, 2023).

A biomassa é uma opção promissora para a obtenção de energia limpa. Esses materiais vêm sendo estudados para avaliar suas possíveis aplicações, levando em consideração suas características específicas. Entre as possibilidades, destacam-se a geração de energia por meio dos processos de combustão, pirólise e gaseificação, além da produção de produtos derivados, como etanol, metano, bio-óleo e hidrocarvão (COSTA, 2019).

Ainda, a produção e o uso de biomassa têm como consequência a geração de resíduos, os quais frequentemente são descartados inadequadamente no meio ambiente, resultando em impactos negativos no meio ambiente, perda de matéria-prima e energia. Desse modo, uma maneira de diminuir o desperdício e os impactos ambientais negativos é através da valorização de resíduos agrícolas, florestais e industriais (YU *et al.*, 2024).

O uso de resíduos da indústria madeireira, como a serragem, é uma alternativa em potencial para minimizar este desperdício (KLOCH; MAMINSKA, 2020). Segundo o Instituto Brasileiro da Qualidade e Produtividade (IBQP) (2002), a divisão da cadeia de produção da madeira pode ser dividida em alguns segmentos, levando em consideração seus diferentes usos finais: o processamento mecânico, a produção de papel e celulose, e a geração de energia por meio de lenha e hidrocarvão vegetal. Dentre esses segmentos, o de processamento mecânico (aplicado a indústria moveleira, por exemplo) é o que fornece grande quantidade de resíduos de madeira em forma de serragem (HILLING; SCHNEIDER; PAVONI, 2019). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente (ABIMCI) (2003) o segmento de maior participação brasileira são os resíduos de serragem.

A serragem é um resíduo lignocelulósico de fácil acesso e baixo custo, apresentando potencial no uso como combustível em processos térmicos (BAUTISTA-PENUELAS *et al.*, 2023). Os componentes predominantes da serragem são celulose, hemicelulose e lignina. Em média, a serragem apresenta majoritariamente celulose (35-60%), hemicelulose (15-35%) e lignina (15-30%). Ademais, a estrutura da parede celular da celulose e da hemicelulose podem

ser quebradas em substâncias menores (açúcares fermentescíveis e plataformas química) que são matéria-prima para produção de diversos produtos. (ADEGOKE *et al.*, 2022).

Além de a biomassa lignocelulósica ser uma das principais opções para energia renovável e sustentável, a escolha de uma tecnologia de conversão confiável e eficiente também é um grande desafio. Várias rotas estão disponíveis para o processamento de biomassa lignocelulósica, podendo destacar duas rotas: as que utilizam conversão bioquímica e aquelas que utilizam conversão termoquímica (DENG *et al.*, 2023). Comparadas às conversões bioquímicas, as conversões termoquímicas são realizadas em temperaturas muito superiores para produzir líquidos, gases e sólidos a partir de diversas fontes. Além disso, as conversões termoquímicas são, geralmente, mais rápidas que as conversões bioquímicas (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018).

Os processos hidrotérmicos são tecnologias de conversão termoquímica que possuem diferentes mecanismos de reação, podendo converter biomassas lignocelulósicas em produtos a partir de temperaturas da ordem de 260 a 400 °C. As biomassas lignocelulósicas submetidas a processo hidrotérmicos podem produzir uma fração líquida composta por bio-óleo, açúcares e plataformas químicas, e uma fração sólida denominada hidrocarvão (SWETHA *et al.*, 2021). Dentre diversas tecnologias hidrotérmicas de conversão de biomassa lignocelulósica, a hidrólise com água subcrítica e a liquefação hidrotérmica, são uma opção versátil que se adapta a diferentes tipos de matérias-primas, além de apresentar uma taxa de conversão elevada (YONG *et al.*, 2023).

Portanto, uma opção para desintegrar a biomassa lignocelulósica visando a obtenção de produtos de maior valor agregado, é o uso de processos hidrotérmicos, como a hidrólise com água subcrítica (HAS) e a liquefação hidrotérmica (LHT), cujas principais vantagens são: capacidade de usar biomassas úmidas sem secagem prévia, utilização de solvente ambientalmente amigável e adaptabilidade do uso de diferentes matérias-primas, resultando em um baixo custo de pré-tratamento (LACHOS-PEREZ, 2022).

Estudos que utilizam a hidrólise subcrítica para obter a dissociação da celulose e hemicelulose presente em várias biomassas lignocelulósicas têm aumentado. Abaide (*et al.*, 2019) realizaram hidrólise com água subcrítica em modo de semi-contínuo usando casca de arroz, objetivando produzir açúcares fermentescíveis e plataformas químicas. Mathanker (*et al.*, 2020) utilizaram resíduos de biomassa lignocelulósica (lagar de azeite), utilizando um reator descontínuo para avaliar diferentes condições experimentais de operação para produzir biocombustíveis, a partir da liquefação hidrotérmica, a fim de avaliar o rendimento em produtos

como bio-óleo e hidrocarvão. Os experimentos foram conduzidos em diferentes temperaturas: 260, 280 e 300°C, relações matéria seca/água: 0,05, 0,10 e 0,15 e pressões de 10 Mpa.

A partir do presente contexto, da demanda de conhecer e dar ênfase as diferentes rotas tecnológicas para o processamento de biomassas lignocelulósicas, este trabalho tem como foco a valorização da serragem realizando o processamento hidrotérmico usando hidrólise com água subcrítica seguido da liquefação hidrotérmica, em modo semi-contínuo, visando obter açúcares fermentescíveis, plataformas químicas, bio-óleo e hidrocarvão. Além disso, várias pesquisas têm sido realizadas relacionadas a liquefação hidrotérmica e a hidrólise subcrítica, porém, nenhum destes estudos emprega o uso da serragem como biomassa e tampouco avalia as condições de processamento dos dois processos em conjunto de modo integrado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito das condições do processamento hidrotérmico da serragem em modo de operação semi-contínuo, visando obter açúcares fermentescíveis, plataformas químicas, bio-óleo e hidrocarvão.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar a composição centesimal e lignocelulósica da serragem;
2. Realizar a hidrólise com água subcrítica e liquefação hidrotérmica da serragem analisando a influência da temperatura e razão solvente/alimentação no rendimento de açúcares, plataformas químicas, bio-óleo e hidrocarvão;
3. Analisar a composição do caldo hidrolisado com relação aos açúcares fermentescíveis e plataformas químicas;
4. Caracterizar o hidrocarvão obtido com relação ao poder de queima superior;
5. Caracterizar o bio-óleo com relação aos grupos funcionais em sua superfície.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SERRAGEM

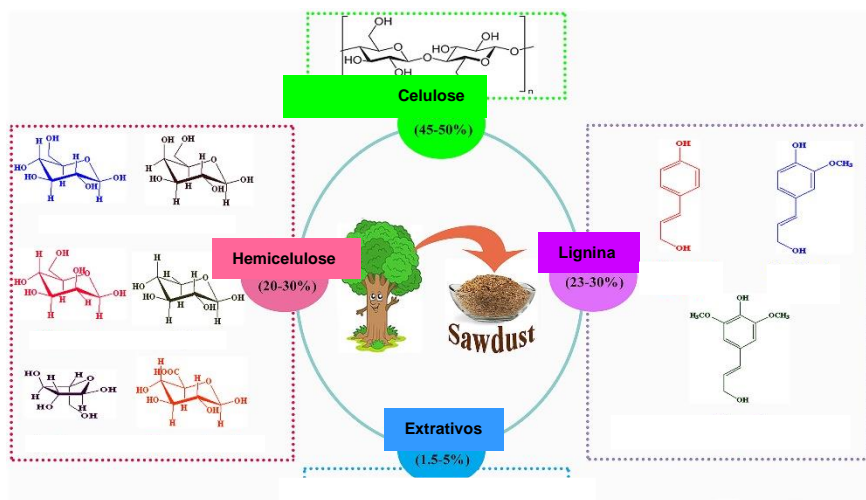
A madeira tem sido amplamente utilizada ao longo dos anos devido a suas propriedades estruturais e funcionais, sendo empregada em construções, cercas, utensílios, preparação de ferramentas, obras de arte, instrumentos musicais, equipamentos esportivos, móveis, construção naval, estacionário e como combustível (CHUTTURI *et al.*, 2023). Porém, o manuseio e processamento da madeira gera inúmeros resíduos, incluindo folhas, galhos, cascas, serragem, aparas de madeira, dentre outros (WANG; TESTER, 2023).

De acordo com Rech (2022), a madeira é responsável por gerar mais de 20% da energia primária fabricada no Brasil. No Brasil, a cada ano, são geradas milhões de toneladas de resíduos de madeira provenientes de várias fontes, com destaque para a indústria madeireira, construção civil e áreas urbanas, como podas de árvores e embalagens, entre outros (RAMOS, 2023).

Os resíduos provenientes do processamento e exploração de madeira como a serragem, são um problema global, pois grande quantidade desses materiais são produzidos, em virtude do uso da madeira em sua abrangência em várias áreas de construção, arquitetura, indústria e fabricação de móveis. A cada ano costumam ser descartados ou armazenados em condições não controladas, o que contribui significativamente para a poluição ambiental (ADEGOKE *et al.*, 2022). A gestão desses resíduos (como a serragem) e a pesquisa para a sua conversão em diferentes compostos de valor agregado têm despertado grande interesse (WANG; TESTER, 2023).

Resíduos agrícolas, materiais lenhosos, gramíneas e resíduos florestais são compostos por hemicelulose, lignina e celulose e são os principais recursos para produção de diversos produtos, tais como hidrocarvão vegetal, bio-óleo e plataformas químicas (BAUTISTA-PEÑUELAS *et al.*, 2023). A serragem ou resíduos de madeira são compostos principalmente por celulose (45-50%), lignina (23-30%), hemiceluloses (20-30%) e diversos extrativos (tais como ácidos, açúcares solúveis, resinas, ceras, óleos, dentre outros) (MALLAKPOUR; FARIBA; CHAUDHERY, 2021) (Figura 1).

Figura 1- Composição da serragem



Fonte: Adaptado de MALLAKPOUR; FARIBA; CHAUDHERY (2021).

A serragem é um exemplo de fonte de biomassa de custo zero, grande disponibilidade e seu acesso pela população é favorecido, além de possuir inúmeras propriedades tais como estabilidade mecânica, superfície áspera, alta porosidade, elevada área superficial, baixa densidade, excelente capacidade de retenção de líquidos, alto teor de carbono, facilidade de biodegradação e possibilidade de modificação. Essas características fazem da serragem um material valioso e versátil (MALLAKPOUR; FARIBA; CHAUDHERY, 2021).

A serragem pode ser aplicada de diversas maneiras, como fonte de combustível em processos térmicos, como material isolante e de construção, como biomassa lenhosa na produção de compostagem e como adsorvente na remoção de contaminantes, principalmente nos efluentes líquidos, como removedor de corantes, metais pesados, produtos farmacêuticos e poluentes emergentes (PENUELAS *et al.*, 2023).

2.2 BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

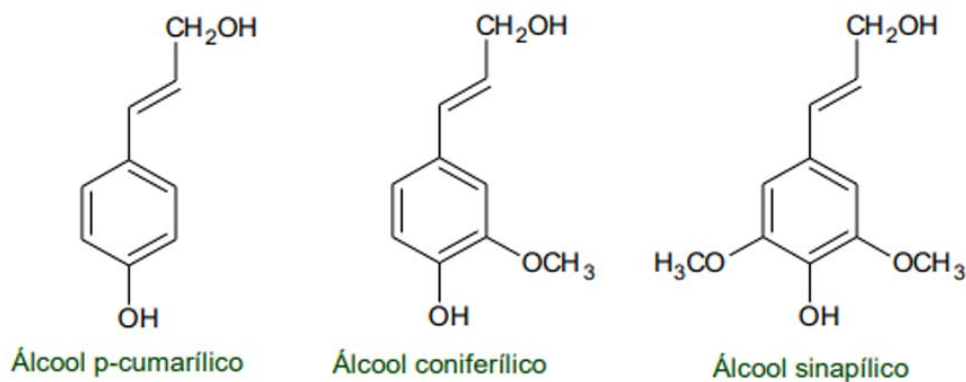
A madeira e seus resíduos produzem a maior parte da energia de biomassa, enquanto os resíduos agrícolas, outro componente essencial da energia de biomassa, contribuem significativamente (GARG; SABOUNI; AHMADIPOUR, 2023). A conversão da madeira nobre com base em pré-tratamento hidrotérmico, bem como, outros processos para resíduos agrícolas, pode reduzir os gases de efeito estufa em relação aos combustíveis equivalentes à base de petróleo (SANTOS *et al.*, 2019).

A biomassa lignocelulósica é o tipo de biomassa mais disseminado no planeta, pois sua produção anual é de aproximadamente 181,5 bilhões de toneladas. Ela é encontrada principalmente nas paredes celulares das plantas e é produzida por estas através da fotossíntese para construir blocos poliméricos de açúcar (MARRIOTT *et al.*, 2015). Embora algumas das suas características variem, a celulose, a hemicelulose e a lignina são os principais constituintes da maioria de todas as biomassas lignocelulósicas (RISEH *et al.*, 2022).

2.2.1 Lignina

A lignina é um polímero robusto e amorfo que possui uma grande quantidade de carbono (>60%) e grupos funcionais abundantes (como fenólicos, cetonas e ligações duplas conjugadas), sendo o mais abundante após a celulose. A lignina de diferentes matérias-primas lignocelulósicas possui distintas características estruturais em razão à multiplicidade de conexões unitárias de *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) conforme ilustrado na Figura 2, além de ser um dos elementos fundamentais da biomassa lignocelulósica (ZHANG *et al.*, 2023).

Figura 2 - Estrutura da Lignina



Fonte: HUANG *et al.*, (2019).

Existem diferentes tipos de ligninas, porém OH de grupos fenólicos são os grupos funcionais mais característicos da lignina que definem a sua reatividade (ABDOLLAHI; HABASHI; MOHSENPOUR, 2019). Ela é produzida através da polimerização desidrogenativa de monômeros de álcool hidroxilacínâmico denominados monolignóis (*p*-sinapil, guaiacil e álcool coniferílico) (JEĐRZEJCZAK *et al.*, 2021).

A lignina é um componente da madeira, em conjunto com a celulose e a hemicelulose. As biomassas lignocelulósicas possuem até 30% de lignina, o que significa uma fonte renovável

de compostos aromáticos como opção aos recursos decorrentes do petróleo (PATEL *et al.*, 2023). As propriedades funcionais e estruturais da lignina apresentam potencial para produção de uma grande quantidade de novos produtos. As fábricas de celulose e papel produzem cerca de 50 a 70 milhões de toneladas (MT) de lignina anualmente, e essa quantidade deve crescer para 225 milhões de toneladas até 2030, segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA).

Os potenciais da lignina proporcionam diversas aplicações na indústria para produzir produtos químicos e produtos de base biológica (baterias e supercapacitores), material de concreto e veículos de entrega de drogas (partículas esféricas de lignina, hidrogéis). Além disso, a despolimerização da lignina possibilita inúmeras oportunidades que potencializam a produção de diversos produtos químicos aromáticos renováveis para finalidades farmacêuticas (ácido ferúlico), aromatizantes (acetovanilona) e outras aplicações industriais (AMBIKA *et al.*, 2023).

2.2.2 Celulose

A celulose é formada por unidades de β -D-glucopiranos e por ligações glicosídicas β -1,4 (HAN; ZHU; CHENG, 2022). A estrutura da celulose é altamente cristalina, devido à presença de extensas ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals (XIAO *et al.*; 2014). Ela é um polímero semicristalino compreendendo regiões cristalinas (ordenadas) e amorfas (desordenadas) dentro da microfibrila (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Ademais, a celulose é um polímero natural caracterizado por alta rigidez mecânica, tenacidade e excelente biocompatibilidade (BUYANOV; GOFMAN; SAPRYKINA, 2019).

A celulose vem atraindo grande interesse em virtude do seu potencial para se tornar uma matéria-prima neutra em carbono para biocombustíveis renováveis e produtos químicos. Ela é um dos componentes principais da biomassa vegetal e o composto orgânico mais vasto na biosfera terrestre. Nas biorrefinarias tradicionais, as fontes de celulose foram fracionadas e hidrolisadas enzimaticamente para gerar açúcares fermentáveis para a fabricação de biocombustíveis e produtos químicos de valor agregado (HE *et al.*, 2023).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos para compreender sua estrutura, suas propriedades e para entender a natureza microscópica da parede celular vegetal e os aspectos moleculares ligados à sua resistência estrutural (GOMES; MUNIR, 2012). A celulose da biomassa lignocelulósica é o biopolímero natural renovável mais abundante, ganhando grande interesse para ser usada em diversas aplicações para a preparação de inúmeros materiais multifuncionais e de alto desempenho. Dentre essas aplicações inclui-se filmes, fibras recicladas, hidrogéis, aerogéis e nanopapel, devido seus compósitos funcionais possuírem boa durabilidade (HE *et al.*, 2023).

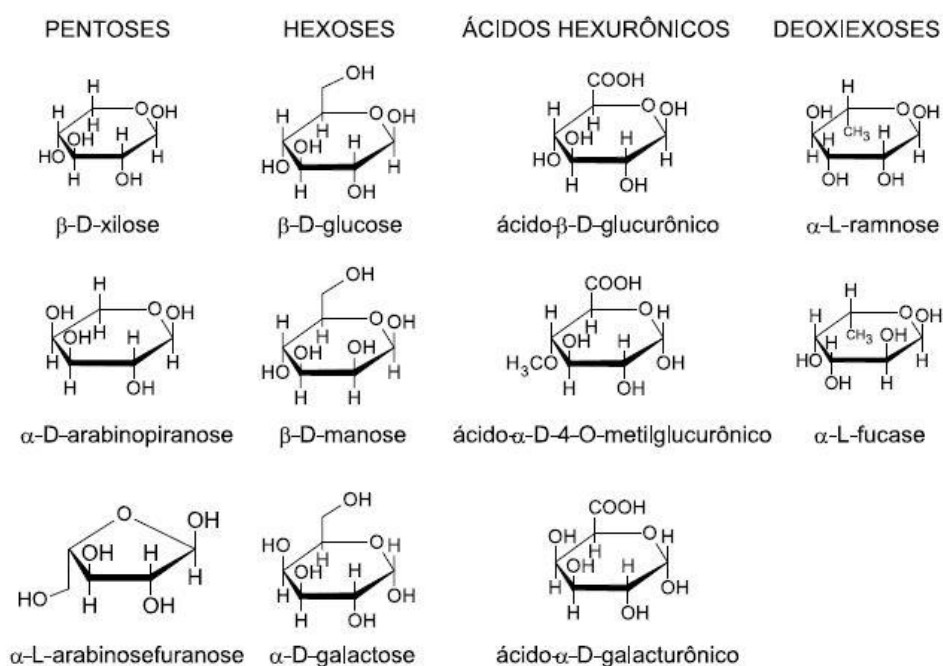
Além de ser utilizada como matéria-prima para papéis e têxteis, também tem aplicações em microdispositivos, revestimentos, materiais compósitos e combustíveis renováveis (BARNETTE *et al.*, 2012). A produção anual da celulose é cerca de 75 bilhões de toneladas (HABIBI *et al.*, 2010). Ela está distribuída nas plantas superiores, na madeira, a fonte mais importante de matéria-prima para celulose, em culturas anuais, em vários animais marinhos e em menor escala em algas, fungos, bactérias, invertebrados e até amebas (BRINCHI *et al.*, 2013).

2.2.3 Hemicelulose

Diferente da celulose, a hemicelulose pertence a um grupo de polissacarídeos estruturalmente diversos, com estrutura amorfa, menor grau de polimerização e não homogêneos (WERNER; POMMER; BROSTRÖM, 2014). Elas estão relacionadas à celulose através de pontes de hidrogênio e a lignina via ligações covalentes (QASEEM; SHAHEEN; WU, 2021).

A hemicelulose é um polímero heterogêneo formado por pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose, galactose) e ácidos de açúcar, sendo as xilanas o tipo de hemicelulose mais abundante, proveniente de diversas fontes como gramíneas, cereais, madeira macia e madeira dura (SAHA, 2003). A Figura 3, ilustra os principais compostos das hemiceluloses.

Figura 3 - Principais compostos da estrutura da hemicelulose



Fonte: MOREIRA (2022).

Representando aproximadamente 20 a 35% da biomassa lignocelulósica, a hemicelulose é o segundo componente renovável mais considerável da biomassa lignocelulósica, após a celulose. Sua produção global é cerca de 60 bilhões de toneladas por ano (RAO *et al.*, 2023).

Por ser um recurso muito abundante, a hemicelulose exhibe excelentes propriedades, como biodegradabilidade, não toxicidade e boa biocompatibilidade, podendo ser utilizada em várias indústrias, incluindo medicina, farmacêutica, combustível, embalagens, têxtil e muitas outras (JIANG *et al.*, 2020). Os compostos derivados de hemicelulose podem ser empregados em hidrogéis, aerogéis, carreadores de drogas, sensores, biopolpa de madeira, processamento de café, maceração de frutas e vegetais e preparação de produtos de panificação com alto teor de fibra (AZELEE *et al.*, 2023).

2.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A escassez de recursos energéticos e as preocupações ambientais intensificam o progresso das tecnologias sustentáveis para produção de energia, sendo os principais motivos para o progresso da indústria de biocombustíveis (SARAVANAN *et al.*, 2023). Os biocombustíveis oriundos de matérias-primas lignocelulósicas superam o problema de disponibilidade de matéria-prima possibilitando a utilização de uma diversidade de fontes de biomassa (DAMARTZIS; ZABANIOTOU, 2011).

A biomassa lignocelulósica é a matéria-prima de melhor acesso entre os recursos renováveis, além de reduzir a alta dependência de combustíveis fósseis (VELVIZHI *et al.*, 2022). Além disso, a biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima potencial para ser convertida em combustíveis e produtos químicos valiosos, incluindo bio-óleo (KABIR; HAMEED, 2017), biocarvão (YAASHIKAA, 2019), gás de síntese e biogás por meio de conversão bioquímica ou termoquímica.

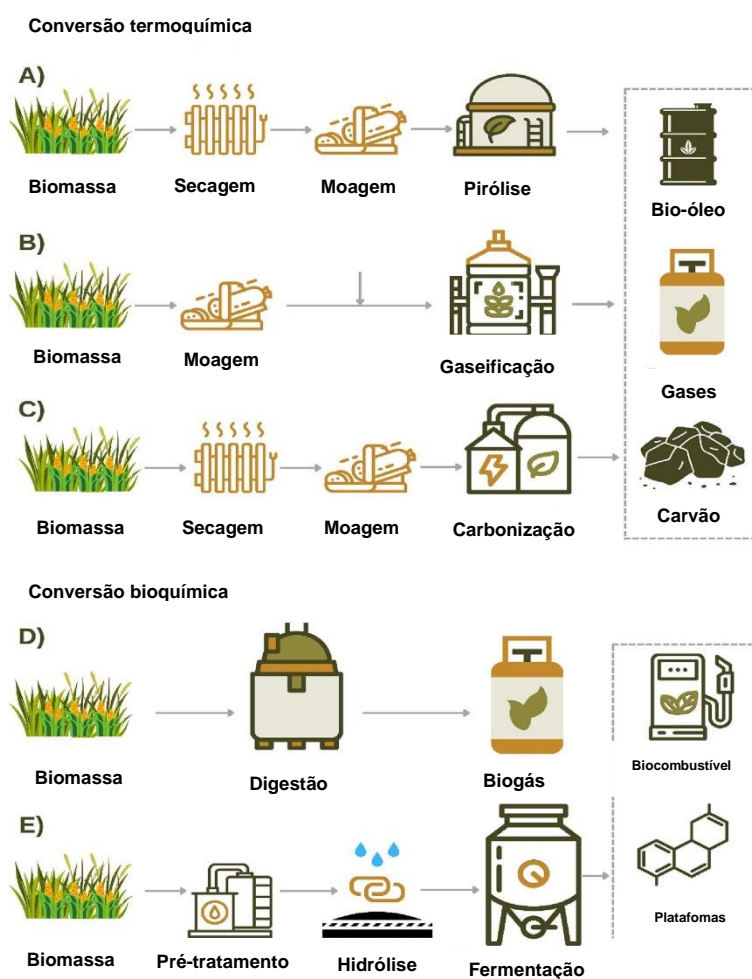
A biomassa lignocelulósica é transformada em biocombustíveis e produtos através de diferentes processos: mecânicos, químicos, bioquímicos ou termoquímicos. A conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica pode ser realizada por meio de processos como pirólise, liquefação hidrotérmica, gaseificação, combustão e hidrólise com água subcrítica (Figura 4) (AWASTHI *et al.*, 2023).

A conversão bioquímica da biomassa lignocelulósica envolve microrganismos que metabolizam a biomassa e produzem álcoois, ácidos graxos e gases. Compostagem, digestão

anaeróbica e fermentação são as tecnologias usadas para a alteração bioquímica de biomassa em biocombustíveis e produtos de valor agregado (AWASTHI, *et al.*, 2023).

Com a presença de O₂, a gaseificação engloba a conversão de qualquer combustível carbonáceo em um produto gasoso com elevado poder calorífico (HIGMAN; BURGT, 2008). Os gases produzidos são utilizados em várias aplicações como geração de energia, cozimento doméstico com distribuição de tubos, aquecimento e fornecimento de vapor por combustão de caldeira, produção de H₂, produção de combustíveis líquidos e produtos químicos (MA, 2012).

Figura 4 - Conversão termoquímica e bioquímica da biomassa lignocelulósica



Fonte: AWASTHI *et al.* (2023).

O processo da pirólise é a decomposição termoquímica da biomassa na ausência de oxigênio. As temperaturas de operação estão na faixa de 300 a 800 °C. Nesse processo, a biomassa é transformada em bio-óleo, biocarvão e gás de síntese (AWASTHI *et al.*, 2023).

O processamento hidrotérmico desempenha um papel significativo na conversão da biomassa em produtos de grande valor ou biocombustíveis. Esse método é conduzido em meio aquoso, em temperaturas entre 250 a 374 °C e pressões que oscilam entre 4 e 22 MPa

(MARZBALI *et al.*, 2021). Os processos hidrotérmicos podem ser classificados em categorias, de acordo com a faixa de temperatura e com os produtos desejados: Carbonização Hidrotérmica (HTC), Liquefação Hidrotérmica (HTL) e Gaseificação Hidrotérmica (HTG) e Hidrólise com Água Subcrítica (HAS) (RUIZ *et al.*, 2021).

Na HTL, ocorre a conversão da biomassa lignocelulósica em bio-óleo e produtos químicos na presença de água (ANSARI *et al.*, 2023). A HAS também é um método promissor, pois possui um grande potencial para quebrar biopolímeros como hemiceluloses e celulose em açúcares simples como xilose, glicose e arabinose, e em moléculas menores para fermentação (PRADO *et al.*, 2016).

2.3.1 Hidrólise

A hidrólise pode ocorrer por via química, aplicando catalisadores ácidos ou alcalinos, ou por via biológica, usando catalisadores enzimáticos. Apesar da hidrólise ácida e alcalina serem alternativas reacionais rápidas que produzem grandes concentrações de açúcares, o meio reacional precisa ser neutralizado após o processo, gerando resíduos sólidos (PRADO *et al.*, 2016).

O processo de hidrólise ácida ocorre na presença de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico, sendo geralmente utilizado para hidrólise da hemicelulose (AHMED *et al.*, 2001). No entanto, sua aplicação pode causar corrosão em equipamentos e promover a produção de inibidores no hidrolisado (PRAMASARI *et al.*, 2023).

A hidrólise enzimática surgiu como uma alternativa à hidrólise ácida ou alcalina, empregando enzimas provenientes de espécies bacterianas e fúngicas para converter os polissacarídeos em açúcares (HUANG *et al.*, 2022). No entanto, o alto custo das enzimas e o grande período reacional são algumas desvantagens da sua aplicação (HABINSHUTI *et al.*, 2023).

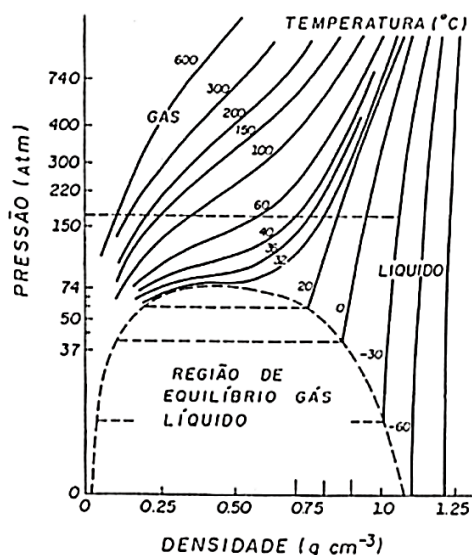
Neste sentido, vários estudos têm sido desenvolvidos para obtenção de métodos sustentáveis para o processamento de biomassa (MOHAN; BANERJEE; GOUD, 2015). A hidrólise com água subcrítica de resíduos lignocelulósicos é uma tecnologia verde para a produção de produtos químicos solúveis que podem servir como precursores na produção de biocombustíveis, produtos químicos e materiais renováveis (RAME; PURWANTO; SUDARNO, 2023).

2.3.1.1 Hidrólise sub/supercrítica

No estado subcrítico, a água é um solvente promissor para a despolimerização da biomassa, convertendo-a em produtos solúveis (CHEN *et al.*, 2023). Como consequência das propriedades da água no estado subcrítico tem-se a conversão dos componentes individuais do complexo lignocelulósico em produtos solúveis em várias faixas de temperatura, buscando a dissociação da celulose e hemicelulose de modo eficiente. A hemicelulose, em particular, é solubilizada a uma temperatura mais baixa (150-230 °C) do que a celulose (RUIZ *et al.*, 2013).

A água pode ser considerada subcrítica quando está na faixa de 100–374 °C, com pressões suficientes para mantê-la na fase líquida comprimida (10-25 MPa) (Figura 5). Nesse estado, a água modifica suas propriedades físico-químicas, alta densidade e baixa viscosidade, permitindo eficiente penetração na estrutura celulósica (MARTÍNEZ *et al.*, 2018). Ela possui potencial para romper a estrutura rígida do complexo lignocelulósico e separá-lo em componentes menores por hidrólise e outras reações, por isso, é um meio de reação favorável para a transformação de biomassa lignocelulósica (BRUNNER, 2009).

Figura 5 - Propriedades da água subcrítica e supercrítica em torno do ponto crítico



Fonte: COCERO *et al.* (2018).

A hidrólise com água subcrítica da biomassa possui inúmeras vantagens comparado às tecnologias tradicionais (hidrólise ácida, alcalina e enzimática). A principal vantagem da HAS é a não utilização de solventes orgânicos, fator de grande relevância em qualquer processo, pois os solventes orgânicos precisam ser recuperados ou sujeitos a uma operação unitária apropriada que resulte em um resíduo não agressivo ao meio ambiente (YU; LOU; WU, 2007). A HAS

não necessita de tratamento prévio da biomassa, pois além de rápida, apresenta menos corrosão, menos geração de resíduos e menos degradação de açúcares se comparados aos métodos convencionais (PRADO *et al.*, 2014).

Estudos anteriores mostram a produção, em escala de bancada, de açúcares através de biomassa lignocelulósica por meio de HAS em reator semi-contínuo (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2020). Alguns exemplos de biomassas utilizadas para produzir hidrolisados com alto teor de açúcares são: casca de laranja (LACHOS-PEREZ *et al.*, 2020), cana-de-açúcar, bagaço de cana-de-açúcar, azeitona (TORRES-MAYANGA *et al.*, 2017) e casca de arroz (ABAIDE *et al.*, 2019). Os açúcares produzidos a partir de HAS da biomassa podem ser utilizados como substrato para processos de fermentação para produzir etanol de segunda geração (OLIVEIRA *et al.*, 2020) ou outros produtos como plataformas químicas (ABAIDE *et al.*, 2019; ZABED, *et al.*, 2023).

Vedovatto *et al.* (2021) realizaram um estudo para analisar a HAS da palha e da casca de soja para obter açúcares fermentescíveis em uma unidade reacional operando em modo semi-contínuo. Avaliou-se condições de temperatura (180, 220 e 260°C) e razão solvente/alimentação (R) (9 g e 18 g água/g palha e 7,5 g e 15 g água/g casca). A hidrólise foi realizada por 15 min a 25 MPa. As eficiências foram de $23,65 \pm 1,32$ g/100 g de carboidratos e $23,04 \pm 1,14$ g/100 g de carboidratos para palha e casca de soja, respectivamente.

O trabalho de Yang *et al.* (2022) utilizou a serragem como matéria-prima e água do mar como solvente com o objetivo de avaliar o efeito negativo da água do mar na matéria-prima lignocelulósica. Além disso, os componentes do modelo de serragem, incluindo celulose cristalina, xilana e lignina, foram utilizados para obter evidências claras do efeito da água do mar observado. Também foi verificado, por meio de experimentos de laboratório e simulação computacional, como a liquefação hidrotérmica da água sob a serragem responde à adição de Na_2CO_3 e NaCl . Desta forma, observou-se que uma temperatura mais alta aumentou o efeito negativo da água do mar, à temperatura de 270 °C. O uso de água do mar resultou em um declínio no rendimento do bio-óleo em comparação com o uso de água doce. Uma temperatura elevada de 320 °C promoveu o efeito negativo. Misturas binárias dos componentes do modelo de serragem, hemicelulose, celulose e lignina foram liquefeitas em água do mar e água doce, respectivamente, o que verificou que o efeito negativo da água do mar foi principalmente devido à interação celulose-lignina. A interação celulose-lignina foi sensível à presença de NaCl , levou a uma repolimerização mais severa e, eventualmente, resultou no declínio do rendimento de bio-óleo (YANG *et al.*, 2022).

Zhu *et al.* (2021) investigaram a fabricação de açúcares a partir da borra de feijão por hidrólise em água subcrítica, cujo objetivo foi avaliar os efeitos das condições de hidrólise como temperatura, tempo e adição de CO₂ no rendimento dos açúcares. O maior rendimento de açúcares foi de 65,7 g/100g de biomassa a 300 °C e 360 s. A Tabela 1, apresenta alguns exemplos de aplicações que utilizaram a hidrólise com água subcrítica para processar diferentes biomassas lignocelulósicas.

Tabela 1 - Resumo de trabalhos recentes sobre hidrólise com água subcrítica para processamento de biomassas lignocelulósicas.

Substratos	Condições Experimentais	Resultados Experimentais	Modo de operação	Referência
Grãos de refugo de cerveja	Vazão: 10 e 20 mL/min; Temperatura: 140, 160, 180 e 210 °C; Pressão: 10 MPa; Razão solvente/alimentação: 64, 80 e 112.	- Rendimento máximo de açúcares de 3,35%; - Condições operacionais ideais: 210 °C, 20 mL/ min e S/F de 64.	Semi-contínuo	Torres-Mayanga <i>et al.</i> (2019)
Palha da cana-de-açúcar	Vazão: 10 mL/min; Temperatura: 190 a 260 °C; Pressão: 10 MPa; Razão solvente/alimentação: 60.	- Rendimentos ótimos de açúcares redutores em 200 °C e 10Mpa, (32%). - Temperaturas superiores a 200°C resultaram no aumento da formação de hidrocarvão	Semi-contínuo	Lachos-Perez <i>et al.</i> (2017)
Palha de Trigo	Tempo: 30 min; Temperatura: 190-210°C; Pressão: 0,17- 5,4 MPa; Razão solvente/alimentação: 6/1.	- Rendimento de açúcares redutores de 52% em peso; - Condições operacionais ideais: 190 °C; - Formação de 5-HMF e furfural.	Batelada	Abdelmoez <i>et al.</i> (2014)
Citronela de Java	Tempo: 5-40 min; Temperatura: 140-220°C; Pressão: 0,1 – 2,3 MPa; Relação água/biomassa: 3,33.	- Rendimento de açúcares redutores de 13% em peso; - Condições operacionais ideais: 160°C e 30min; - A formação de 5-HMF foi de 0,6% em peso.	Batelada	Timung e Goud (2018)

2.3.2 Liquefação hidrotérmica

Dentre as tecnologias de conversão termoquímica, a HTL vem ganhando atenção nos últimos anos em virtude de suas características capaz de converter eficientemente biomassa úmida sem processo de secagem em bio-óleo de elevado poder calorífico superior (PCS) e subprodutos como hidrocarvão e fase aquosa com moléculas precursoras de biocombustíveis (OCAMPO *et al.*, 2023). Além disso, é capaz de atingir alta eficiência de conversão da biomassa (YANG; HE; YANG, 2019).

As conversões termoquímicas em comparação com as conversões bioquímicas são realizadas a altas temperaturas e em algumas aplicações, na presença de catalisadores para obtenção de diferentes produtos. Em geral, as conversões termoquímicas são muito mais rápidas do que as conversões bioquímicas (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). A liquefação hidrotérmica é um processo de conversão termoquímica da biomassa em combustíveis líquidos através de determinados estados termodinâmicos da água. As condições típicas de processamento hidrotérmico são 249,85 a 373,85 °C e pressões operacionais de 4 a 22 MPa (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). A principal característica da liquefação hidrotérmica da biomassa é a remoção de oxigênio, cerca de 85% do oxigênio na biomassa pode ser removido como CO₂ e água (GOUDRIAAN *et al.*, 2001).

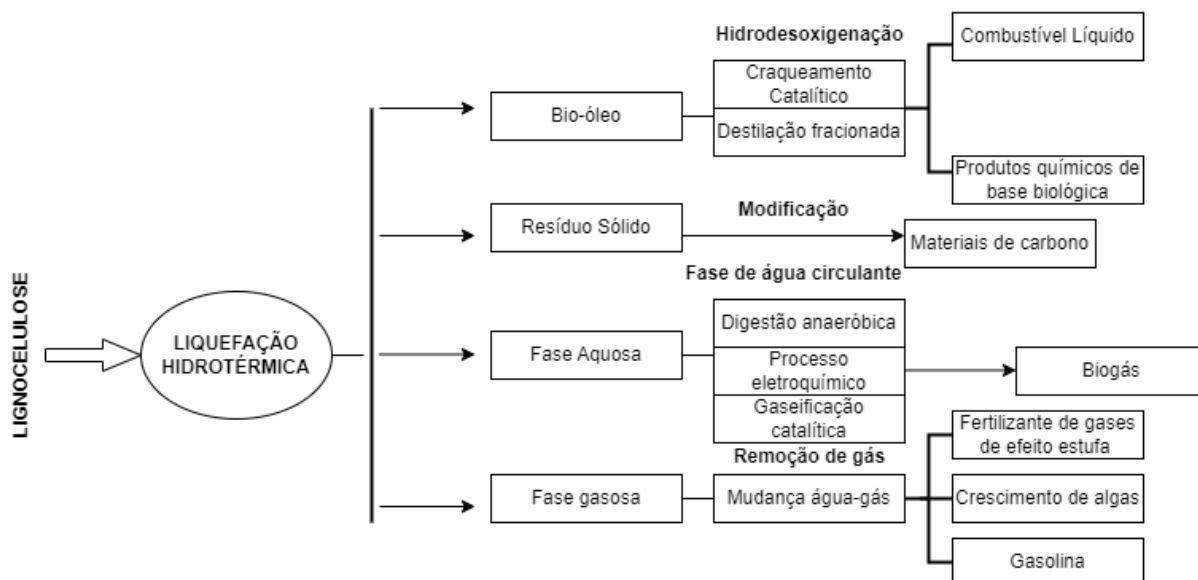
A água é o componente fundamental do processo de HTL, principalmente em virtude das extremas mudanças em suas propriedades com temperatura e pressão (KIESELER *et al.*, 2013). No entanto, as mudanças mais relevantes nas propriedades da água são alcançadas quando ela atinge seu ponto crítico, influenciando consideravelmente as reações de liquefação hidrotérmica (YILDIRIR, 2015).

As propriedades da água sub e supercrítica a tornam um excelente meio para converter biomassa orgânica úmida em bio-óleo de alto valor, aliado a capacidade de dissolver compostos orgânicos apolares e favorecer reações iônicas ou radicais (LAPPALAINEN, 2020). A reação de liquefação hidrotérmica ocorre de acordo com muitos parâmetros. A variação desses parâmetros pode afetar os produtos e o processo de reação. Esses parâmetros podem ser: temperatura, tempo de residência, solventes, catalisadores usados e quantidade de biomassa (BAST *et al.*, 2023). A temperatura é um dos parâmetros mais críticos que influenciam diretamente no processamento hidrotérmico da biomassa. Conforme a temperatura de reação aumenta, os rendimentos dos produtos também aumentam até um determinado limite (FENG *et al.*, 2014).

Em modo de operação batelada, os produtos também dependem da temperatura empregada: abaixo de 200 °C é produzido principalmente hidrocarvão e o processo é chamado de carbonização hidrotérmica (HTC); entre 200 °C e 400 °C ocorre a liquefação hidrotérmica (HTL) para produzir como produto alvo um precursor de combustível chamado bio-óleo (BO) e acima de 400 °C ocorre a gaseificação hidrotérmica (HTG), que produz predominantemente gás de síntese (GALLON *et al.*, 2023). A pressão é o segundo parâmetro que afeta a conversão de biomassa no processo HTL. A pressão mantém o meio monofásico para liquefações subcríticas (fase líquida) e supercríticas (fase gasosa) (AKHTAR; AMIN, 2011).

A HTL tem sido empregada na conversão de diversos tipos de biomassas e em estudos sobre as condições de operação, como temperatura, tempo de retenção e pressão de reação (NI *et al.*, 2022). Portanto, a otimização desses parâmetros do processo auxilia na busca por melhores rendimentos e a qualidade dos produtos obtidos, conforme ilustrado na Figura 6. Além disso, várias matérias-primas, como esgoto, resíduos agrícolas, resíduos florestais, plástico, resíduos de tintas, algas, lodo microbiano foram processadas em estudos recentes para obtenção de bio-óleo (MISHRA *et al.*, 2022).

Figura 6 - Produtos de liquefação hidrotérmica de diferentes matérias-primas



Fonte: XU; LI (2021).

A literatura enfatiza estudos que viabilizam o aumento do rendimento de bio-óleo na liquefação hidrotérmica (HTL) através de diferentes matérias-primas e condições de operação (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). Zhu *et al.* (2014) realizaram um estudo com biomassa lignocelulósica a fim de investigar a viabilidade técnica e econômica para produção de

combustível líquido a partir da conversão de biomassa lenhosa por meio da liquefação hidrotérmica (HTL), tanto para escala de bancada quanto em grande escala. Os resultados forneceram que os principais fatores que afetam o custo de produção são: rendimento do produto, custo dos equipamentos e o preço da matéria-prima. Por isso, a utilização de biomassa lignocelulósica é muito promissora para a produção de combustível líquido devido sua ampla disponibilidade e eficiência. ZHOU *et al.* (2022) investigaram as influências do catalisador e do solvente na produção de bionergia. Os resultados apontaram que os rendimentos máximos de hidrocarvão e bio-óleo foram de 32% e 65%, respectivamente.

Ainda assim, grande parte dos estudos de liquefação hidrotérmica empregam biomassas lignocelulósicas como madeira, resíduos agrícolas e florestais como matéria-prima, pois são recursos abundantes (CAO *et al.*, 2017). Malins *et al.* (2017) empregaram a liquefação hidrotérmica usando serragem de bétula para produção de bio-óleo utilizando diferentes catalisadores e os resultados mostraram que a maior recuperação de energia (68,4 – 68,8%) e rendimento de bio-óleo (48,6–53,9%) foram alcançados com os catalisadores alcalinos Na_2CO_3 e NaOH.

Caprariis *et al.* (2019) investigaram a adição de Fe em várias condições de oxidação no processo de HTL da madeira de carvalho. Nos experimentos realizados, usando Fe, os rendimentos de bio-óleo aumentaram cerca de 30% em relação ao bio-óleo obtido sem a adição de Fe, melhorando a qualidade do mesmo, aumentando o conteúdo de hidrogênio e reduzindo o teor de oxigênio. No estudo de Sun *et al.* (2011), o uso de catalisadores como Fe na HTL de biomassa lignocelulósica, também aumentou o rendimento de bio-óleo e atuou como inibidor da formação de hidrocarvão.

A temperatura de reação também é um parâmetro importante na HTL. Muitos experimentos de HTL foram conduzidos em diferentes temperaturas a fim de avaliar o seu efeito de reação no bio-óleo (XU; LI, 2021). CHEN *et al.* (2019) investigaram a HTL de palha de milho em diferentes temperaturas de operação, tempo de reação e quantidade de catalisador, para obter como principal produto o bio-óleo. Os resultados mostraram que a alta temperatura melhorou significativamente a taxa de conversão da palha de milho e o maior rendimento de compostos aromáticos foi alcançado a 230 °C, com uma hora de reação.

Wu *et al.* (2019) realizaram ensaios de liquefação usando eucalipto em água subcrítica e etanol subcrítico a 260 a 320°C por 30 min e constataram que o rendimento do bio-óleo aumentou gradativamente de 260 °C para 300 °C, sendo o maior rendimento atingido a 300 °C. Quando a temperatura ultrapassou os 300 °C, o rendimento do bio-óleo diminuiu. Zhang *et al.* (2020) realizaram um experimento similar, liquefazendo a palha de milho hidrotermicamente a

uma pressão inicial de 4 MPa, por 15 min. Desta forma, quando a temperatura da liquefação hidrotérmica (HTL) aumentou de 260 °C para 300 °C o rendimento do bio-óleo aumentou em 32,52% e quando a temperatura foi elevada para 320 °C, o rendimento do bio-óleo diminuiu, aumentando conseqüentemente, o rendimento dos sub-produtos como hidrocarvão e produtos gasosos.

Para alcançar a produção eficiente de bio-óleo, os parâmetros de processo, quantidade de matéria-prima, temperatura de reação, tempo de residência, pressão e quantidade de catalisador, devem ser amplamente estudados, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo de trabalhos recentes sobre liquefação hidrotérmica de diferentes biomassas lignocelulósicas

Substratos	Condições Experimentais	Resultados Experimentais	Modo de operação	Referências
Torta Desengordurada <i>de Jatropha</i> <i>curcas</i>	Temperatura: 250 °C; Pressão: 4,5 MPa; Tempo de reação: 10, 20, 30 e 40 min; Razão solvente alimentação: 10	- O rendimento do bio-óleo diminuiu ligeiramente com o longo tempo de reação ao usar ChCl-Gly DES (26,63 % em peso) como catalisador; - Durante a reação prolongada da torta desengordurada, a gaseificação úmida começa a se manifestar	Batelada	Prestigiacomo, Scialdone, Galia (2022)
Serragem de pinho	Temperatura: 300 °C; Pressão: 5,8; 7,3 e 11MPa; Tempo de reação: 120 min; Razão solvente alimentação: 1:1	- Rendimento máximo de 30,8% em peso, em 120 min;	Semi-contínuo	Wanga et al. (2013)
Casca de Amendoim	Temperatura: 270, 290 e 310 °C; Pressão: 10-18 MPa; Tempo de reação: 30 min;	- Rendimento de bio-óleo: 40,6% em peso (290 °C); - O aumento da temperatura (310 °C) reduziu a produção de bio-óleo 38,7% em peso.	Batelada	Cao <i>et al.</i> (2021)
Cipreste	Temperatura: 260°C a 300°C; Pressão: 6 – 8 Mpa; Tempo de reação: 120 min;	- O rendimento máximo de bio-óleo da liquefação de cipreste não pré-tratado foi de 17,3% em peso a 220 °C; - Os rendimentos máximos de bio-óleo pré-tratado, foram de 19,9%, 20,1% e 20,7% a temperatura de 280 °C;	Batelada	Liu, Wang, Liu (2014)

2.4 ESTADO DA ARTE

A partir do exposto, é relevante salientar que por meio de pesquisas em plataformas científicas (Science direct e Scopus, por exemplo), até então, não foi possível encontrar trabalhos que avaliaram de modo integrado a utilização da liquefação hidrotérmica (HTL) e da hidrólise com água subcrítica (HAS) visando a dissociação da serragem. Alguns autores como Abaide *et al.* (2019) realizaram estudos da hidrólise com água subcrítica em modo semi-contínuo da casca de arroz, objetivando produzir açúcares fermentescíveis e plataformas químicas.

Vedovatto *et al.* (2021) utilizaram a casca de soja como biomassa para obtenção de açúcares fermentescíveis. A liquefação hidrotérmica foi analisada por Yedro *et al.* (2014) em modo de operação semi-contínuo, utilizando a semente de uva como biomassa, a fim de obter bio-óleo. Outros autores como Caprariis *et al.* (2017), também obtiveram rendimentos satisfatórios de bio-óleo. Entretanto, até o momento, nenhum trabalho foi encontrado relacionado ao processamento hidrotérmico em modo de operação semi-contínuo da serragem para obtenção simultânea de açúcares fermentescíveis, plataformas químicas, hidrocarvão e bio-óleo. Portanto, a presente pesquisa fornece resultados que visam suprir uma lacuna de conhecimento científico sobre o tema abordado.

3. ARTIGO

Semi-continuous hydrothermal processing of pine sawdust for integrated production of fuels precursors and platform chemicals

Bruna A. Puhl^a, Crisleine P. Draszewski^b, Francisco D. Veزارo^a, Leonardo R. Ten Caten^a,
João H. C. Wancura^{a,1}, Fernanda de Castilhos^b, Flávio D. Mayer^a, Ederson R. Abaide^a

^a *Laboratory of Biomass and Biofuels (L2B), Federal University of Santa Maria, Santa Maria, RS, Brazil*

^b *Laboratory of Biofuels (LabBioc), Federal University of Santa Maria, Santa Maria, RS, Brazil*

E-mail addresses:

Bruna A. Puhl: bp002896@fahor.com.br

Crisleine P. Draszewski: cris.draszewski@gmail.com (ORCID: 0000-0003-0073-6926)

Francisco D. Veزارo: francisco.vezaro@acad.ufsm.br (ORCID: 0000-0001-6681-788X)

Leonardo R. Ten Caten: caten.leonardo@acad.ufsm.br (ORCID: 0009-0007-1438-995X)

João H. C. Wancura: jhwancura@gmail.com (ORCID: 0000-0003-4583-0596)

Fernanda de Castilhos: fernanda.castilhos@ufsm.br (ORCID: 0000-0003-3339-6489)

Flávio D. Mayer: flavio.mayer@ufsm.br (ORCID: 0000-0002-8434-4323)

Ederson R. Abaide: ederson.abaide@ufsm.br (ORCID: 0000-0003-1213-1668)

¹**Corresponding author:** jhwancura@gmail.com (João H. C. Wancura, ORCID: 0000-0003-4583-0596)
Roraima Avenue, Building 9B, 97105-900, Santa Maria, RS
Tel./Fax: +55 55 3220-8428.

Abstract

This research reports data for the integrated obtaining of fermentable sugars (FSs), bio-oil (BO), and hydro-char (HC) – all fuel precursors – as well as platform chemicals (PCs – acetic, formic, and levulinic acid, besides furfural, and hydroxymethylfurfural) through semi-continuous hydrothermal processing of sawdust from pine wood. The influence of temperature (260, 300, and 340 °C) and the water-to-biomass ratio (25 and 50 g H₂O (g biomass)⁻¹) were the parameters considered to evaluate the mass yields, kinetic profiles, and BO properties. For FSs (and PCs), a detailed analysis considering the kinetic profiles of obtaining cellobiose, glucose, xylose, and arabinose is presented. For the conditions evaluated, a distinct behavior concerning the process parameters was observed, where 7.11 and 9.28 g (100 g biomass)⁻¹ of FSs and PCs were synergistically obtained, respectively, after 30 min, 20 MPa, 260 °C, and 50 g H₂O (g biomass)⁻¹. Contextually, 17.59 g (100 g biomass)⁻¹ of BO was obtained at 340 °C and the same water/biomass ratio. FTIR analysis of the BO samples suggested the presence of aldehydes, carboxylic acids, ketones, hydrocarbons, ethers as well as aromatic, alcohols, and nitrogenous compounds. Similar HC yields were achieved among the conditions analyzed, where 24.68 g (100 g biomass)⁻¹ were obtained at 340 °C and 50 g H₂O (g biomass)⁻¹ for a higher heating value of 29.14 MJ kg⁻¹ (1.5 times higher than the *in natura* biomass).

Keywords: Biomass. Subcritical hydrolysis. Hydrothermal liquefaction. Bio-char. Bio-crude.

Nomenclatures

BO	Bio-oil
FS	Fermentable sugar
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
HC	Hydro-char
HHV	Higher heating value
HMF	Hydroxymethylfurfural
HTP	Hydrothermal processing
LB	Lignocellulosic biomass
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PC	Platform chemical
XRY	Identification code to the assays, where <i>X</i> is the temperature and <i>Y</i> is the water-to-biomass ratio

1. Introduction

The timber industry represents an important economic field for several nations, providing raw materials for diverse sectors such as civil construction, pulp and paper, shipbuilding, and furniture. The global market for this important industrial sphere is estimated to be superior to US\$ 625 billion (base-year 2022), with projected annual growth of up to 6 %, expecting to reach values superior to US\$ 840 billion in 2027 (Wood, 2022). Contextually, pine wood (*Pinus* spp.) has a prominent position in this sector, since these species have characteristics of machinability superior to other wood species, being preferable for the production of paper, firewood, and furniture (Wieruszewski et al., 2023). However, the mechanical processing of any species of wood inevitably generates large amounts of by-products such as chips, bark, and sawdust. Notably, Cavali et al. (2023a) describe that usually 20 to 30 m³ of sawdust are generated for every 100 m³ of processed wood, whereas according to report released by the European Organization of the Sawmill Industry, 14.2 million m³ of sawdust were generated worldwide in 2022 (European Organization of the Sawmill Industry, 2022). This massive amount of biomass, if poorly managed, can cause problems for the soil (increase of acidity), air (polluting gases generated by improper burning) as well as water bodies (Rominyi et al., 2017).

Accordingly, processes that pursue a correct destination of residual biomasses and simultaneously value their lignocellulosic composition (cellulose, hemicellulose, and lignin fractions) have been scientifically considered recently (Cavali et al., 2023b). The use of thermochemical methods for lignocellulosic biomasses (LBs) decomposition, such as hydrothermal processing (HTP), holds an interesting alternative to obtaining bio-products of industrial interest. At subcritical water conditions (around 230 to 350 °C and 15 to 22 MPa), this technology facilitates the biomass components dissociation by a series of reactions including hydrolysis, dehydration, decarboxylation, polymerization, and aromatization (El Bast et al., 2023). The HTP is known for its versatility, can be applied to a wide range of lignocellulosic feedstocks, including agricultural residues, forestry waste, energy crops, algae, and organic waste materials (Xu and Li, 2021). Furthermore, the HTP is less demanding regarding to feedstock pre-processing compared to other biomass conversion methods, can accommodate feedstocks with varying moisture content, not requiring high-energy demand drying stages (Dong et al., 2023).

The main flowrates produced in the HTP of LBs involve a hydrolysate phase comprising bio-oil (BO), fermentable sugars (FSs), and platform chemicals (PCs); and a solid carbonaceous

material (hydro-char (HC)). The FSs and BO are potential fuel precursors, since through fermentation and distillation processes, it is possible to obtain bio-ethanol and a mixture of hydrocarbons, respectively (Abaide et al., 2019b). The PCs, including acetic, formic, and levulinic acid, besides furfural, and hydroxymethylfurfural (HMF), are compounds of wide applicability in the food and textile industry as well as pesticides, chemical intermediates, and battery electrolytes (Lee et al., 2022). Moreover, HC is particularly a valuable material, as it has a higher carbon content in comparison to the initial biomass, improving its suitability as a fuel source (Zhu et al., 2023).

The reaction temperature and the water-to-biomass mass ratio are fundamental parameters to be evaluated in an HTP. Usually, as the temperature rises, the yield of bio-products increases up to an optimal limit. However, surpassing this optimal temperature threshold results in reduced product concentrations, attributed to the occurrence of different side chemical reactions within the reactor (El Bast et al., 2023). Regarding the water-to-biomass ratio, studies indicate that an insufficient water load leads to reduced lignocellulose conversion and hydrolysate yield. This fact is primarily associated with the unfavorable high solid-to-liquid ratio, which hinders the dissolution of lignocellulose in water and restrains hydrolysis in the feedstock (Ercan et al., 2023). Conversely, higher water loads enhance lignocellulose dissolution, acting as a source of hydrogen to stabilize liquefaction intermediates, suppressing gas production, and augmenting hydrolysate yields (Gollakota et al., 2018).

The use of a semi-continuous operation for LBs processing has been reported in different works recently published. This process configuration is an interesting way of evaluating, among other parameters, the kinetics profiles of the bio-products obtained in addition to bringing the thermochemical route closer to an increase in scale, which necessarily requires a technology that does not limit itself to processes with low productivity carried out in batches runs. In an interesting research, Martins-Vieira et al. (2023) investigated the HTP in semi-continuous mode of corn cob with temperatures ranging between 230 and 350 °C for a water flow rate of 5 and 10 mL min⁻¹ at 15 MPa. Data reported by the authors indicate concentrations of FSs and PCs higher than 6.5 g L⁻¹ and 15 g L⁻¹, respectively, at 260 °C and 5 mL min⁻¹ of water, in addition to BO and HC yields of 10.4 wt.% and 6.8 wt.%, respectively, at 300 °C and equal water flow. Moreira et al. (2022), in a similar operation, obtained 6.5 g (100 g)⁻¹ of FSs and 9.5 g (100 g)⁻¹ of PCs from defatted rice bran at 260 °C and 10 MPa, not presenting data to the BO production. Comparable results are also reported by rice husk (Draszewski et al., 2021), brewery waste (Sganzerla et al., 2023), and canola stalk (de Oliveira et al., 2022); however, to date, no data has been testified regarding the semi-continuous

processing of sawdust to simultaneously obtain FSs, PCs, BO, and HC. Therefore, the current research provides results aimed at addressing a scientific knowledge gap regarding the issue addressed.

Contextually, the objective of this research was to evaluate the production of fermentable sugars, platform chemicals, bio-oil, and hydro-char from pine sawdust through semi-continuous hydrothermal processing. Here, it was considered different process conditions (260 to 340 °C and water-to-biomass ratio of 25 and 50 g H₂O (g biomass)⁻¹) as an environmental alternative route to biomass valorization.

2. Materials and Methods

2.1 The Biomass

Sawdust from pine (*Pinus* spp.) was obtained from a local furniture industry (Santa Maria, RS, Brazil) and stored in plastic bags under refrigeration to avoid degradation. The biomass was crushed in a knife mill (Solab, model SL-31) to size homogenization as well as to facilitate the material accommodation in the reactor. The biomass was also characterized following the protocols described by the National Renewable Energy Laboratory (NREL) concerning to contents of cellulose, hemicellulose and lignin (NREL/TP-510-42618, Sluiter et al. (2008b)); extractives (NREL/TP-510-42619, Sluiter et al. (2005b)); moisture (NREL/TP-510-42621, Sluiter et al. (2008a)); and ashes (NREL/TP-510-42622, Sluiter et al. (2005a)). All analyses were performed in triplicate. The biomass was processed without any kind of pre-treatment.

2.2 Hydrothermal Processing Assays

Fig. 1 presents a representative diagram of the HTP unit used to perform the experimental tests. Objectively, the tests comprised initially pressurizing the entire unit (20 MPa), pumping water from a reservoir (1) through a high-pressure pump ((2), Shimadzu, model LC-20AT). Then, the pressure of the system was maintained by turning off the high-pressure pump and keeping the flow control valve (12) closed. The heating of the water flow was done by a pre-heater (5) installed before the reactor (6) containing the biomass (7), with these items accommodated inside a muffle (4) that kept the reaction section under the desired temperature (260, 300 or 340 °C), previously defined by preliminary tests. The water flow into the system was adjusted *via* pump control, set at 5 and 10 g H₂O min⁻¹ to provide a ratio between solvent and biomass of 25 and 50 g H₂O (g biomass)⁻¹, according to the reactor capacity to

accommodate the mass of sawdust without causing packaging problems (6 g of sawdust, also previously defined in preliminary tests). A flow-check valve (3) installed in the pump discharge prevented the reverse flow of the solvent. The hydrolysate extracted from the biomass (an emulsion containing the FSs, PCs, and BO), was cooled in a thermostatic bath (9) before being collected in sampler bottles (13). During the system operation, a back-pressure regulator valve (11) and a flow control valve (12) allowed to maintain the system pressure at 20 MPa, double-checked on a manometer (10) installed after the cooling system.

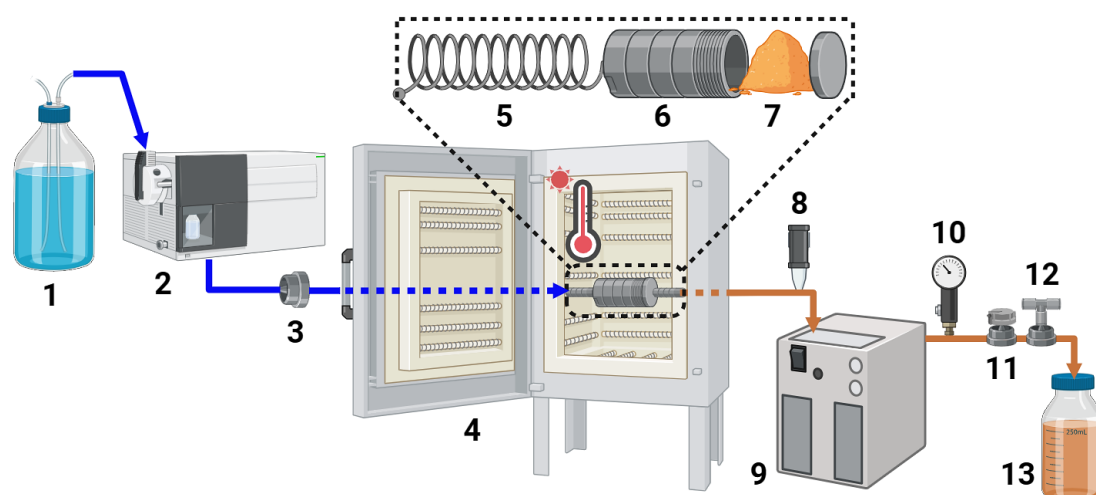


Fig. 1. Schematic diagram of the HTP unit.

It is convenient to describe that the evaluated reaction configuration is characterized as a semi-continuous process since one component was inserted to the system in a batch way (biomass) while another component was fed continuously throughout the operation (water pumped by the high-pressure pump). All tests were finished after 30 min of operation, with the results presented according to the “XRY” code (for example, 260R25 indicates results for runs performed at 260 °C and a ratio between water and biomass of 25 g g⁻¹). The samples of hydrolysate were collected at intervals of 2.5 min for the first 10 min and at intervals of 5.0 min for the remainder of the process, stored under refrigeration for later analysis, as well as the solid material remaining in the reactor (HC). It should be described that the collected hydrolysate forms an emulsion between the liquid products, and a liquid-liquid extraction with dichloromethane (Merck Ltd., analytical grade) was required to separate the FSs and PCs from the BO for further analysis, as described in **Section 2.3**.

2.3 Products Characterization

2.3.1 Fermentable Sugars and Platform Chemicals

Analysis of FSs and PCs was performed by high-performance liquid chromatography (HPLC), conducted in a Prominence UFLC XR equipment (Shimadzu, Japan). The quantification of FSs (cellobiose, glucose, xylose, and arabinose) and PCs (acetic acid, formic acid, levulinic acid, furfural, and HMF) was carried out according to the methodology proposed by Draszewski et al. (2021). For FSs, a Hi-Plex H chromatographic column (300 mm × 7.7 mm) (Agilent, USA) with refractive index detector was applied, while for PCs a Shim-Pak ODS 115 C18 chromatographic column (Shimadzu, Japan) with photodiode array detector was used. Finally, the mass yields for FSs and PCs were determined using the **Eq. (1)** and **Eq. (2)**, respectively:

$$Y_{FS}(g \cdot 100 g \text{ biomass}^{-1}) = (m_{FS}/m_S) \cdot 100 \quad (1)$$

$$Y_{PC}(g \cdot 100 g \text{ biomass}^{-1}) = (m_{PC}/m_S) \cdot 100 \quad (2)$$

where m_{FS} is the total mass detected of fermentable sugars in the HPLC analysis (g), m_{PC} is the total mass quantified of platform chemicals (g), and m_S is the mass of sawdust used in the runs (g).

2.3.2 Bio-oil

The BO contained in the hydrolysate (heavy phase) was separated from the FSs and PCs by liquid-liquid extraction with dichloromethane, following the methodology described by Martins-Vieira et al. (2023). The functional groups of the extracted BO were analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (model IR Prestige-21, Shimadzu, Japan) by direct transmittance method, placing a thin layer of BO sample between two KBr plates. Spectra were evaluated over the range of 400 to 4,500 cm^{-1} , with a total of 45 scans and resolution set at 2.0 cm^{-1} . The mass yield of BO was determined by **Eq. (3)**:

$$Y_{BO}(g \cdot 100 g \text{ biomass}^{-1}) = (m_{BO}/m_S) \cdot 100 \quad (3)$$

where m_{BO} is the mass of bio-oil (g) extracted from the hydrolysate phase.

2.3.3 Hydro-char

The HC remaining in the reactor was collected to calculate the mass yield, as described

in **Eq. (4)**, where the material was previously dried in an oven at 105 °C and 48 h:

$$Y_{HC}(g \cdot 100 g \text{ biomass}^{-1}) = (m_{HC}/m_S) \cdot 100 \quad (4)$$

where m_{HC} is the mass of hydro-char (g) obtained after the HTP. The HC's higher heating value (HHV) was also analyzed utilizing a calorimeter bomb (6400 Automatic Isoperibol, USA), where the HC was completely oxidized in a high-concentration O₂ system (25 to 30 bar of O₂).

2.4 Statistical Considerations

To ascertain the significant differences in the yields of FSs, PCs, BO, and HC after the HTP of the pine sawdust, a Tukey test was carried out using the software Statistica[®], version 8.0 (Statsoft Inc., USA) considering a confidence level of 95 % ($p \leq 0.05$).

3. Results and Discussion

3.1 Sawdust Characteristics

The evaluation of the biomass lignocellulosic composition that will be destined to HTP is a fundamental step aimed at verifying the levels of cellulose, hemicellulose, and lignin that compose the substrate since it is through the dissociation of these components that the products of interest (fermentable sugars, platform chemicals, bio-oil, and hydro-char) would be obtained. **Table 1** presents the characterization of the pine sawdust used in the experimental tests. As expected, cellulose (36.45 wt.%) and lignin (21.91 wt.%) were the main components of the biomass, followed by hemicellulose (14.18 wt.%). It is possible also to note the significant content of extractives detected in the samples (15 wt.%), which include water-soluble (inorganic compounds, non-structural sugars, nitrogenous material, among others) and ethanol-soluble materials (which may include chlorophyll, waxes, or other minor components). For comparison, **Table 1** also presents data to the characterization of pine sawdust destined for different applications, where variations in the values are expected since factors during the plant cultivation as well as climatic conditions and soil characteristics can influence the biomass composition (Wancura et al., 2023).

Table 1. Characterization of sawdust used in the HTP tests.

Analysis (wt.%)	This work	Cavali et al. (2020)	Cavali et al. (2023a)	Kruyeniski et al. (2019)
Cellulose	36.45 ± 1.16	41.00	41.70	39.90
Hemicellulose	14.18 ± 0.60	18.89	19.10	20.50
Lignin	21.91 ± 5.80	25.54	25.30	31.40
Moisture	9.59 ± 0.09	-	5.00	-
Extractives	15.00 ± 0.07	5.21	4.30	3.50
Ashes	0.27 ± 0.06	1.16	1.04	-

3.2 The Mass Yields

Table 2 presents the results for mass yields of the bio-products obtained from the HTP of pine sawdust under the different conditions considered in the study. The table also presents the statistical analysis of the data to the Tukey test ($p \leq 0.05$), which did not present statistical differences for the HC mass yields for the experimental conditions investigated. Regarding the results for BO yields, it is noticeable that there were no statistical differences between the tests carried out at 300 and 340 °C, which in turn differed for those carried out at 260 °C. The results of FSs and PCs already presented a more apparent significant variation, where it was possible to observe statistical differences for experiments performed under the different temperatures analyzed.

Table 2. Mass yields to FSs, PCs, BO, and HC obtained by the HTP of the sawdust samples at different conditions.

Assay	Yield (g (100 g biomass) ⁻¹)			
	FS	PC	BO	HC
260R25	4.42 ± 0.13 ^b	6.41 ± 0.10 ^{b,c}	8.67 ± 0.44 ^{b,c}	21.30 ± 1.12 ^a
260R50	7.11 ± 0.26 ^a	9.28 ± 0.04 ^a	8.35 ± 0.49 ^b	21.40 ± 2.88 ^a
300R25	1.46 ± 0.06 ^{c,d}	4.98 ± 0.28 ^{d,e}	15.77 ± 0.39 ^{a,c}	21.99 ± 2.11 ^a
300R50	3.81 ± 0.11 ^b	7.41 ± 0.25 ^b	15.95 ± 2.79 ^a	17.16 ± 2.38 ^a
340R25	1.21 ± 0.06 ^d	4.40 ± 0.22 ^e	17.40 ± 1.17 ^a	22.76 ± 2.51 ^a
340R50	2.17 ± 0.10 ^c	6.13 ± 0.32 ^{c,d}	17.59 ± 0.34 ^a	24.68 ± 4.99 ^a

* Different letters in the same column indicate that the means differ significantly by the Tukey test ($p \leq 0.05$).

The best yields of FSs and PCs were obtained for the condition 260R50 (7.11 and 9.28 g (100 g biomass)⁻¹, respectively). As the process temperature increased, a gradual decrease in the mass yields of FSs and PCs were observed, more pronounced for the lowest mass ratio of water and biomass evaluated. That is, an association of temperatures higher than 260 °C with water-to-biomass mass ratios lower than 50 g H₂O (g biomass)⁻¹ tend to reduce the mass yields of these bio-products. This situation is more evident for FSs, where yields of 1.46 and 1.21 g (100 g biomass)⁻¹ were obtained for the conditions 300R25 and 340R25, respectively. Regarding the PCs, the drop observed in the mass yields was clear, however less pronounced, returning 4.98 and 4.40 g (100 g biomass)⁻¹ for the conditions 300R25 and 340R25 as well as 6.13 g (100 g biomass)⁻¹ for the run 340R50, a value similar to that obtained for the assay 260R25 (6.41 g (100 g biomass)⁻¹).

On the other hand, the results for BO showed an opposite behavior to that observed for FSs and PCs. As the HTP temperature increased from 260 to 340 °C, the BO yields substantially increased from 8.35 to 17.59 g (100 g biomass)⁻¹, respectively, for a water-to-biomass mass ratio of 50 g H₂O (g biomass)⁻¹, an increase of more than 2 times. Notwithstanding, no significant differences were observed when the temperature increased from 300 to 340 °C, yielding 15.95 g (100 g biomass)⁻¹ for the condition 300R50. Furthermore, it is possible to observe from the data presented in **Table 2** that an increase in the ratio between water and biomass from 25 to 50 g H₂O (g biomass)⁻¹ had a discrete effect on the BO yields for tests performed at the same temperature.

Regarding the HC mass yields, it was observed that both temperature and the water-to-biomass mass ratio had slight effects on the results. The data presented little variation, yielding between 21.30 g (100 g biomass)⁻¹ for the run 260R25 and 24.68 g (100 g biomass)⁻¹ for the condition 340R50, which returned the highest production regarding this bio-material. The exception was the run 300R50, which yielded 17.16 g (100 g biomass)⁻¹.

Some points could be considered to improve the mass yields reported. As pine sawdust presented high lignin contents (21.91 ± 5.80 wt.%, **Table 1**), a pre-treatment of the biomass aiming to reduce its recalcitrance, allowing the water to access the cellulose and hemicellulose structures, should improve the production of FSs, as well as PCs, BO, and HC. This approach is usually considered to this LB, according to reported by Li et al. (2023) – microwave heating; Yang et al. (2023) and Lempiäinen et al. (2022) – acid-catalyzed mechanic pretreatment; Fang et al. (2022) – liquid-hot water; Chadni et al., (2019) – steam explosion; among many others. The use of catalysts in HTP of LBS has also been the subject of recent studies as an alternative to improve the reaction rates of the hydrolysis reaction of cellulose and hemicellulose, although

the impact is limited by costs of the materials, especially when considering the harsh conditions that prevail during the thermochemical process (LeClerc et al., 2022; Wei et al., 2023).

The data presented in **Table 2** show that there is a dynamic relationship between the FSs, PCs, BO, and HC formation during the HTP. Usually, at lower HTP temperatures ($160\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T < 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, typical subcritical hydrolysis), the emphasis is on preserving the FSs, where the hydrolysis of cellulose and hemicellulose primarily occurs yielding the sugars. The formation of PCs and BO is then limited because the temperature is not sufficient to drive secondary degradation reactions. HC formation is also limited at these temperatures, due to ineffective deoxygenation of cellulose and hemicellulose chains (Cavali et al., 2023a). At intermediate HTP temperatures ($260\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), a balance is struck between sugar preservation and the formation of PCs, where the hydrolysis of cellulose and hemicellulose continues, but secondary reactions (dehydration, isomerization, and fragmentation reactions) of sugars is now more pronounced, resulting in the formation of furan derivatives and organic acids (PCs). Moreover, the lignin degradation and decomposition become more present, generating phenolic compounds and other aromatics found in the BO as well as some sugars degradation to produce BO constituents like ketones and hydrocarbons (Biswas et al., 2022). HC production also becomes more pronounced due to cellulose and hemicellulose deoxygenation. However, at high temperatures ($300\text{ }^{\circ}\text{C} < T \leq 340\text{ }^{\circ}\text{C}$), there is an increased focus on BO production, since the cellulose and hemicellulose chains rapidly break down into a variety of compounds, including hydrocarbons, aldehydes, alcohols, phenols, ketones, and esters. Also, lignin is extensively depolymerized, leading to a higher yield of phenols, limiting the formation of FSs and PCs since the secondary reactions of degradation are predominant and, consequently, increasing the BO formation.

It was usually expected that HC production would be more pronounced at the highest temperature considered in the research (Ercan et al., 2023). However, the data collected demonstrated similar yields of the carbonaceous material for the conditions considered, a fact that may be associated with the particularity of the semi-continuous configuration in obtaining similar yields of HC even under milder process conditions.

Regarding the water fed to the process, in lower water-to-biomass ratios, it is expected that in solvent-deficient environments the biomass may not be sufficiently hydrolyzed. As a result, there is limited FSs production, and consequently, lower mass yields of PCs and BO since there would be no input available for the production of these products. On the other hand, high water-to-biomass ratios supply an excess of water in the system that favors the hydrolysis of cellulose and hemicellulose, resulting in higher FSs yields, and consequently, PCs and BO

(Abaide et al., 2019c). However, concerning BO production, the mass yields obtained show that the water-to-biomass ratios considered led to similar results, indicating that both values considered were sufficient to promote the pine sawdust hydrolysis.

Therefore, the influence of the temperature as well as the ratio between water and biomass affected the yields of bio-products in different ways. Accordingly, in the next sections, with the aid of kinetic profiles, an individual discussion is presented on how the parameters considered influenced the mass yields of each product.

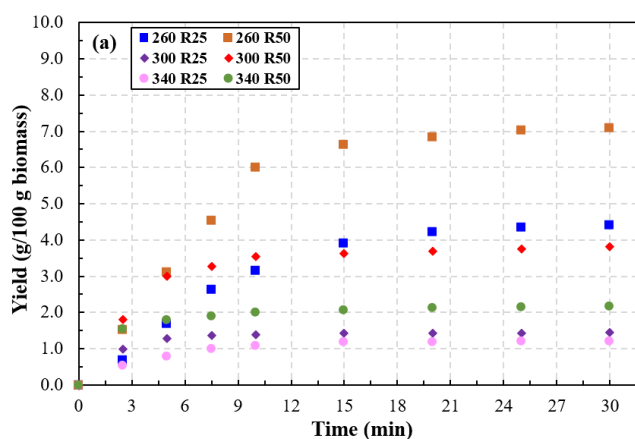
3.3 Fermentable Sugars

Fig. 2a presents the kinetic profile for obtaining FSs for the operational conditions considered in this research. From these data, it is possible to observe a clear and higher dissociation rate of the biomass carbohydrates into sugars for the test 260R50, with a rate of $0.44 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ in the first 15 min of run. With the reduction of the water-to-biomass ratio to $25 \text{ g H}_2\text{O (g biomass)}^{-1}$, a decrease in the carbohydrate conversion rate was observed to $0.26 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ to the same interval, although it is an even higher value to tests carried out at superior temperatures. This behavior was similar to the tests performed at 300 and 340 °C, where at the same temperature, a decrease in the flow of water fed to the hydrothermal process negatively impacted the extraction of FSs from biomass. These results are associated with the solubility of the FSs, as the water plays a vital role in this situation. Higher water-to-biomass ratios enhance sugar solubility, making the dissolved compounds more accessible for extraction (Li et al., 2016). Moreover, it is well-known that in hydrothermal processes, water serves as both a reactant and a medium, where an adequate amount of water promotes the breakdown of complex carbohydrates. With lower water-to-biomass ratios, the reaction medium becomes less favorable for reactions of hydrolysis, resulting in reduced FSs yields (Biswas et al., 2022).

The higher temperatures investigated (300 and 340 °C) returned lower yields of FSs, a result consistent with the fact that high temperatures cause the degradation of sugars in PCs and subsequently in BO (Liu et al., 2021). This behavior is perceptible when observing the sugar production curve of the test 300R50, where in the first 8 min of process it was noted that the kinetic profile overlapped with that of the run 260R50, a consequence of the degradation effect acting at the higher temperature, reducing the process rates. This issue could be softened by using a higher water flow in the process, although the conversion rates for the assays 300R50 and 340R50 are still clearly lower than the 260R50 in the first 15 min of the process (0.24 and $0.14 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$), interval where there was a higher production rate of FSs.

The HTP of LB in a semi-continuous configuration is not usual, with most works using batch reactors in the process. The use of sawdust in this configuration is even scarce. Interestingly, Abaide et al. (2019c) evaluated the semi-continuous subcritical hydrolysis of rice husk at temperatures ranging between 180 and 260 °C and water-to-biomass mass ratio of 7.5 and 15.0 g H₂O (g biomass)⁻¹, reporting the best yields of FSs for a process-type “220R7.5” (18.0 g (100 g biomass)⁻¹). For processes-type “260R7.5” and “260R15.0”, the FSs yields were close (around 5.5 g (100 g biomass)⁻¹). In a similar approach, but now using rice straw, Abaide et al. (2019a) obtained 33.4 g (100 g biomass)⁻¹ of FSs for a process-type “220R7.5”, reporting a decrease in the sugar yields when the temperature increased to 260 °C (yield of 7.8 g (100 g biomass)⁻¹ for a water-to-biomass ratio of 15.0 g H₂O (g biomass)⁻¹). Such variations in the FSs yields are expected since the lignocellulosic composition of the biomasses differs from each other.

Evaluating the profiles of sugars for the runs performed at 260 °C, a possible explanation for the high yields of glucose can be associated with the high solubility of this sugar in water (at these process conditions) compared to the cellobiose, xylose, and arabinose (Martins et al., 2021), which makes it more accessible for biomass hydrolysis. Such behavior can be corroborated by the data reported by Gonçalves et al. (2023).



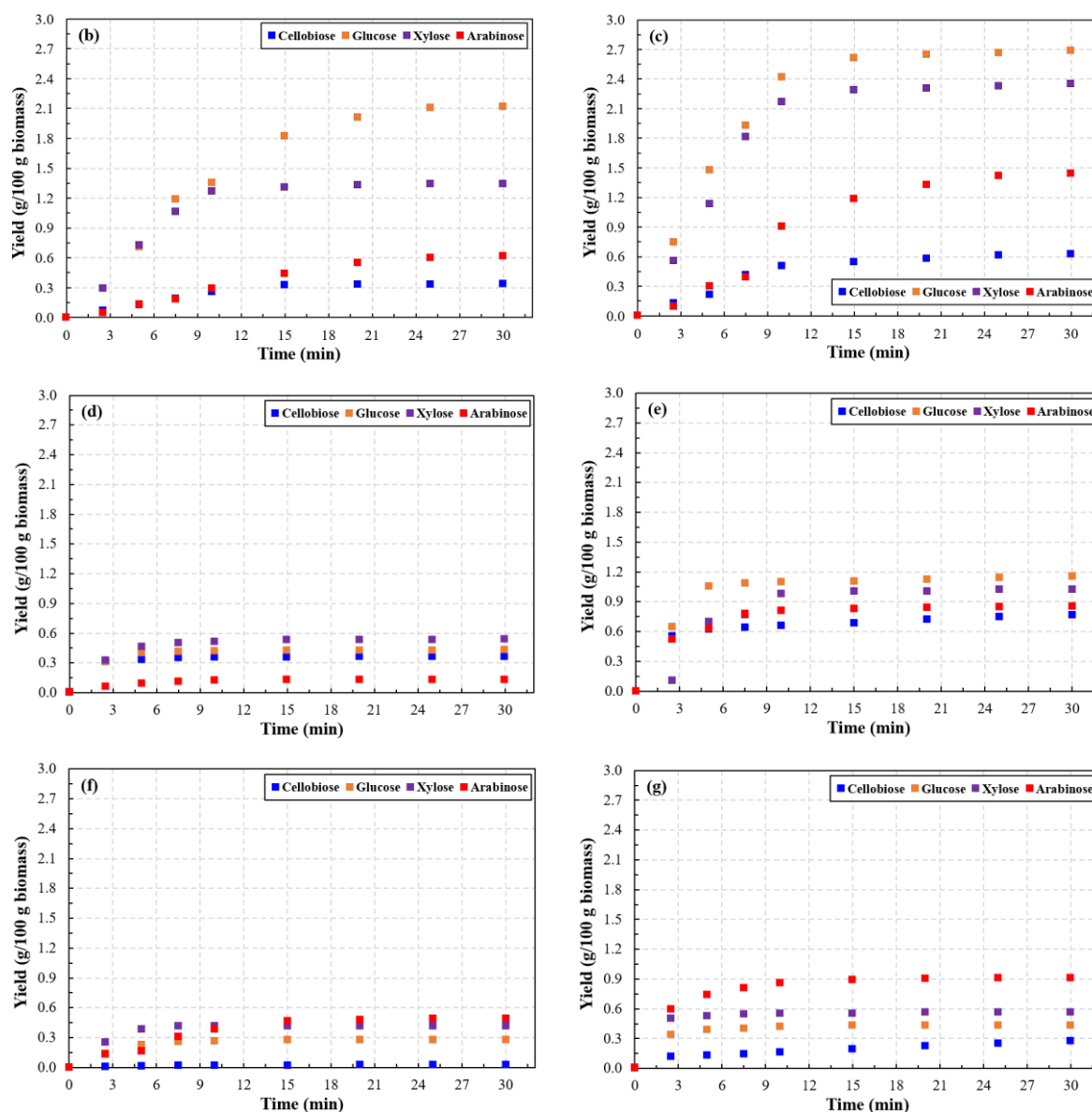


Fig. 2. Kinetic profile for FSs (total) under different HTP conditions (a) and kinetic profiles for cellobiose, glucose, xylose, and arabinose at 260R25 (b), 260R50 (c), 300R25 (d), 300R50 (e), 340R25 (f), 340R50 (g).

3.4 Platform Chemicals

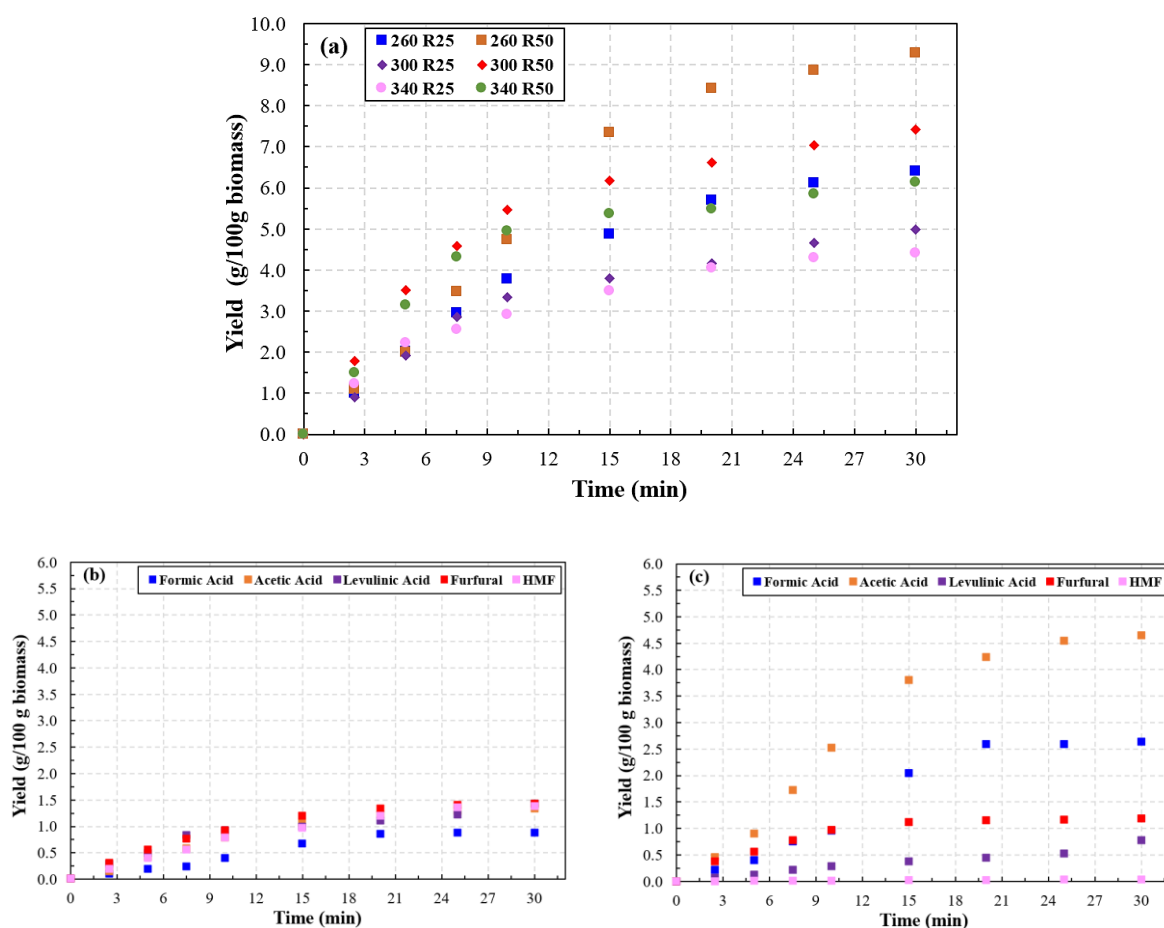
The formation of the PCs during the hydrothermal processing of LBs is a complex process involving distinct chemical reactions and transformations. The primary component of LBs is cellulose. In the presence of water at elevated temperatures and pressures, cellulose undergoes hydrolysis, where the water molecules break the glycosidic bonds that link the glucose units in cellulose, resulting in the formation of glucose and oligosaccharides (Martins-Vieira et al., 2023b). At elevated temperatures, the glucose is further subject to degradation

reactions, such as dehydration, isomerization, and fragmentation reactions, yielding the PCs. Formic acid can be formed through the dehydration of glucose, where one glucose molecule can lose a water molecule to form the organic acid (Chang et al., 2023). Acetic acid can be produced through a series of reactions involving glucose: glucose can isomerize to fructose, which can undergo dehydration to subsequently form acetic acid (Torres-Mayanga et al., 2019). Levulinic acid is typically produced from hexoses (e.g., glucose or fructose) through sugar dehydration to form HMF, which can further react with the water to produce the organic acid (Martins-Vieira et al., 2023b). HMF is also produced from hexoses, which is formed through a series of reactions involving dehydration and fragmentation of the hexose sugars. Furfural is typically formed from pentoses (e.g., xylose) present in the LB, which undergoes dehydration to yield the furanic compound. In addition to the high temperatures and pressures determining the extent of PCs formation, the protons from water molecules promote the system acidification, also facilitating the intermediates' conversion to these products (Chang et al., 2023).

Fig. 3a presents data for the kinetic profiles of PCs obtained for the different experimental conditions evaluated. From these data, it is possible to observe the high production rates of PCs for tests where $50 \text{ g H}_2\text{O (g biomass)}^{-1}$ was used. The results were even more pronounced at $260 \text{ }^\circ\text{C}$, with a decrease in the final yields as the process temperature increased. Similar behavior was observed concerning FSs, where the reduction in mass yields at $340 \text{ }^\circ\text{C}$ generated, on the other hand, higher BO yields, associated with the thermal degradation of the hydrolysate extracted from the biomass. Nevertheless, run 300R50 returned a PCs conversion rate interestingly superior to the run 260R25, with $0.33 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ generated in the first 20 min of process, a lower rate lower only than the assay 260R50 ($0.43 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$).

Contextually, the assay 340R50 returned a PCs obtainment rate of $0.27 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ for the same time interval *versus* a rate of $0.20 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ for the run 340R25, corroborating the importance of the solvent flow rate for the production of these compounds. A factor that can explain the satisfactory mass yields of PCs with the higher mass ratio between water and biomass is the usual higher solubility of these organic compounds in water compared to the other biomass components (Chang et al., 2023). As the water-to-biomass ratio increased, the solubility of these compounds was further improved, allowing for their efficient production and accumulation in the hydrolysate phase. Therefore, the results of the kinetic profiles of PCs indicate that the water-to-biomass mass ratio is a relevant factor to be considered to obtain these compounds, although clearly the effect of the process temperature also impacts the mass yields.

In research with a similar goal, Gallon et al. (2023) examined the semi-continuous hydrothermal processing of *Butia odorata* seeds at temperatures ranging between 230 and 260 °C for water/biomass mass ratios of 50 and 100 g H₂O (g biomass)⁻¹. The authors reported mass yields of PCs of 3.04 g (100 g biomass min)⁻¹ for a process-type 260R100, not verifying substantial differences at 230 °C (2.18 g (100 g biomass min)⁻¹) or when the water flow rate was reduced to a ratio of 50 g H₂O (g biomass)⁻¹ (2.90 g (100 g biomass min)⁻¹). Contextually, Vedovatto et al. (2021) evaluated the semi-continuous subcritical hydrolysis of soybean straw and hull for subsequent production of ethanol and biogas at 220 °C and water/biomass ratio of 18 g H₂O (g biomass)⁻¹ for the straw and 15 g H₂O (g biomass)⁻¹ for the hull. The authors reported concentrations of 4.76, 8.22, 0.28, and 0.48 g L⁻¹ of formic acid, acetic acid, furfural, and HMF, respectively, for the soybean straw hydrolysate, in addition to 3.24, 3.14, 0.16, and 0.31 g L⁻¹ to the same compounds, respectively, for the hydrolysate of soybean hull.



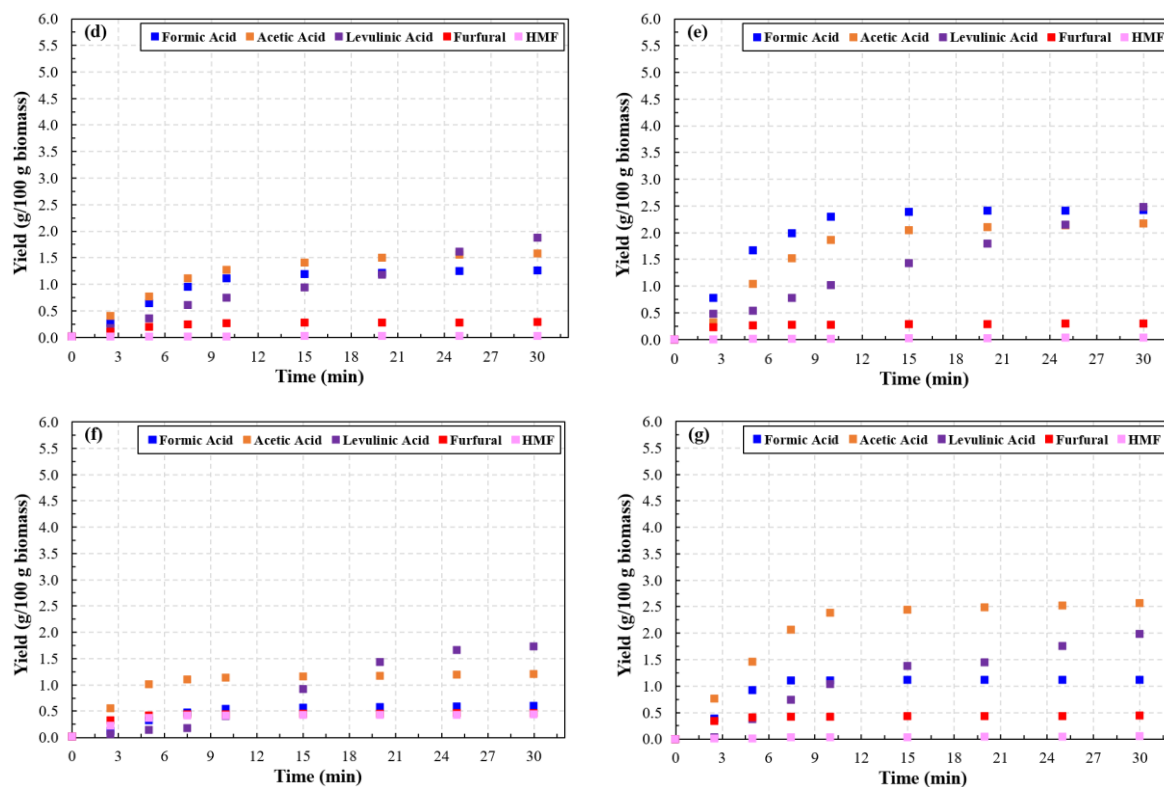


Fig. 3. Kinetic profile for PCs (total) under different HTP conditions (a) and kinetic profiles for formic acid, acetic acid, levulinic acid, furfural, and HMF at 260R25 (b), 260R50 (c), 300R25 (d), 300R50 (e), 340R25 (f), 340R50 (g).

Analyzing the kinetic profiles (**Fig. 3b** to **Fig. 3g**) of each PC obtained *via* the HTP from pine sawdust, a high production rate of acetic acid was observed in the test 260R50, yielding $0.21 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ in the first 20 min of running. This organic acid was also the main PC obtained at $340 \text{ }^\circ\text{C}$ and $50 \text{ g H}_2\text{O (g biomass)}^{-1}$, although at a lower final mass yield (but with a comparable production rate of $(0.24 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ in the first 10 min) due to the thermal degradation of the biomass into bio-oil observed for these conditions. Other organic acids were also obtained in interesting yields: $2.63 \text{ g (100 g biomass)}^{-1}$ of formic acid was produced in the assay 260R50 for a conversion rate that reached $0.14 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ in the first 15 min while $2.48 \text{ g (100 g biomass)}^{-1}$ of levulinic acid was obtained in the run 300R50 for a production rate of $0.09 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ in 25 min. Furfural and HMF were the compounds obtained discretely: the run 260R50 yielded $1.18 \text{ g (100 g biomass)}^{-1}$ of furfural for a production rate of $0.07 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$ in the first 15 min, while $1.38 \text{ g (100 g biomass)}^{-1}$ of HMF was obtained in the test 260R25 for a conversion rate that also reached $0.07 \text{ g (100 g biomass min)}^{-1}$.

The results for the production of furanic compounds diverge from the usual behavior observed for the production of PCs from HTP of LBs, which indicates that generally higher temperatures can favor the formation of furfural and HMF from sugars, while lower temperatures may promote the production of organic acids (Maitra and Singh, 2022; Yu et al., 2008; Zhang et al., 2021). However, this trend seems to be better verified for batch processes, since Martins-Vieira et al. (2023), who evaluated the semi-continuous HTP of corncob at temperatures of 230 and 260 °C and water-to-biomass mass ratios of 60 and 120 g H₂O (g biomass)⁻¹, also verified higher yields of furfural and HMF for the lowest temperature evaluated (process-type 230R120), while the mass yields of organic acids were higher at 260 °C, for a ratio of 60 g H₂O (g biomass)⁻¹. Evidently, such results are closely linked to the composition of each LB. Nevertheless, it is apparent that a process configuration in semi-continuous mode tends to alter established paradigms for the conventional batch HTPs and, therefore, the results presented report the possibility of obtaining interesting mass yields of furanic compounds even under intermediate process temperatures.

3.5 Bio-oil

BO (or bio-crude) is another product obtained through the thermal conversion of LBs, containing usually a complex mixture of organic compounds, including, acids, hydrocarbons, aldehydes, alcohols, phenols, ketones, esters, and nitrogenous compounds (Shahbeik et al., 2023). The raw bio-oil can serve as a precursor for a wide range of biofuels and biochemicals after further processing and upgrading (Gollakota et al., 2023). The mechanism formation of the BO is a multifaceted series of reactions involving the breakdown of cellulose, hemicellulose, and lignin, leading to the formation of the organic compounds mixture. According to previously described, the hydrolysis of cellulose and hemicellulose chains promotes the formation of glucose and oligosaccharides as well as xylose and arabinose, respectively. Also, the lignin undergoes to depolymerization and decomposition reactions, facilitating its breakdown into phenolic and aromatic compounds. The breakdown of cellulose, hemicellulose, and lignin produces a diverse mixture of chemical compounds in addition to the phenolic compounds and furan derivatives mentioned, such as organic acids, ketones, aldehydes, and alcohols (El Bast et al., 2023). However, the elevation of the thermodynamic state of the hydrothermal processing leads to the degradation of these primary products through the secondary reactions of condensation, polymerization, dehydration, and decarboxylation

(Gollakota et al., 2018). These reactions lead to the formation of more complex and higher molecular weight compounds that make up the BO.

Fig. 4 presents results for the kinetic profiles of BO production for the HTP conditions considered in this study. From these results, it is possible to observe that an increase in the HTP temperature to 300 and 340 °C substantially improved the BO mass yield in comparison to the tests performed at 260 °C. However, a more discrete increase in BO production was observed when the temperature increased from 300 to 340 °C. For the three temperatures considered, there was no significant influence on the results when the water-to-biomass was increased from 25 to 50 g H₂O (g biomass)⁻¹, demonstrating that it is possible to obtain BO results of the same order of magnitude using lower water flows. From the data presented in **Fig. 4**, it is also possible to observe a high rate of BO production at 300 and 340 °C in the first 15 min of process, achieving yields between 11.8 (300R25) and 14.4 g (100 g biomass)⁻¹ (340R50), where from this period onwards, the increments on mass yields were decreasing, although it was still possible to observe an increase in the BO production until the end of each run. Contextually, such operating conditions demonstrated to be favorable for BO production. On the other hand, the process conducted at 260 °C showed inferior productivity, even in the first 10 min of the process, where the BO production rates proved to be higher, where it is possible to observe a tendency towards stabilization of its production from 15 min for both runs (260R25 and 260R50).

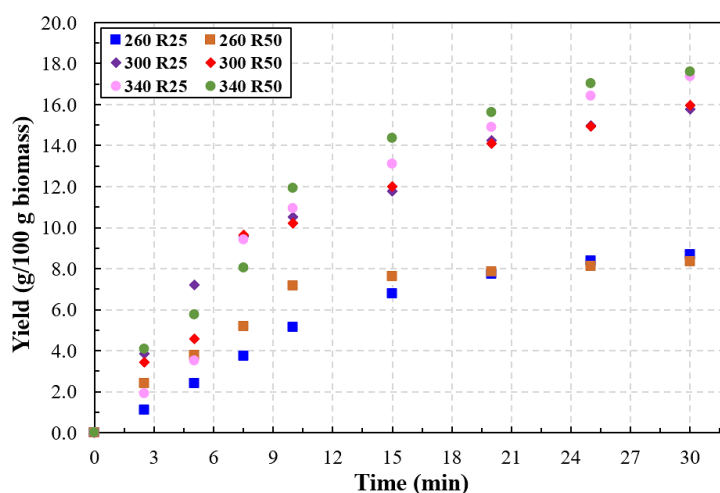


Fig. 4. Kinetic profile for bio-oil (accumulated mass) under different HTP conditions.

Although data in the literature that evaluated the semi-continuous production of BO from HTP of LBs are scarce, which makes it difficult to compare the kinetic profiles, Martins-

Vieira et al. (2023) reported results with similar behavior to that observed in this research. These authors observed an important increase in the production of BO from corncob (semi-continuous HTP configuration) when the temperature increased from 230 (final yield of 3.6 g (100 g biomass)⁻¹) to 350 °C (final yield of 10.4 g (100 g biomass)⁻¹). Similarly, even for different water-to-biomass mass ratios, an increase in the solvent flow rate did not impact the mass yields. Unfortunately, kinetic data for the BO production were not presented. In an interesting study, Hu et al. (2020) evaluated the catalyzed hydrothermal liquefaction of pine sawdust (in batch), obtaining 11.3 g (100 g biomass)⁻¹ of BO after 30 min at 300 °C, 10 wt.% of raw material load, and 2 MPa, observing an increase to 29.9 and 26.7 g (100 g biomass)⁻¹ when the process was catalyzed by 5 wt.% of Na₂CO₃ and NaOH, respectively, demonstrating positive effects on biomass degradation when the process was aided by the alkaline compounds. Correspondingly, Pan et al. (2018) reported data for the liquefaction of camphor tree sawdust, observing BO yields between 32 and 35 g (100 g biomass)⁻¹ for temperatures ranging between 240 and 320 °C at 10 MPa and 10 g H₂O (g biomass)⁻¹. Although the process was conducted in batch, the results were interesting, especially considering the similar composition between the biomass used (42.1 wt.% of cellulose, 64.8 wt.% of holocellulose – α - cellulose plus hemicellulose –, and 29.5 wt.% of lignin content) with the pine sawdust considered in this research.

Fig. 5 presents the spectra of the FTIR analysis of the BO samples collected for the tests 260R25 and 340R50, the two extreme conditions considered in this study. In general, it is possible to observe more intense peaks for the 340R50 condition, where the BO yields were, in fact, higher. The highest intensity peaks were observed at 1,750 and 1,650 cm⁻¹, attributed to vibrations of the -C=O group, indicating the presence of groups of aldehydes, carboxylic acids, and ketones in the analyzed samples (Stuart, 2004). Intense peaks were also observed at 1,550 cm⁻¹, linked with -C=C bonds, which in turn are related to the presence of aromatic compounds in the samples (Yang et al., 2022). In addition, the detection of peaks between 1,450 and 1,350 cm⁻¹ suggests the presence of alkyl groups -C-H, attributed to hydrocarbons, while the peaks detected between 1,300 and 1,000 cm⁻¹, associated with -C-O type bonds, belong to ethers, carboxylic acids, and alcohols compounds (Stuart, 2004). Between 850 and 650 cm⁻¹, peaks belonging to the =C-H groups are associated with the presence of aromatic compounds, while peaks between 3,600 and 3,150 cm⁻¹ indicate the presence of polyalcohols (-OH) and nitrogenous groups (-N-H) in the BO (Yang et al., 2022). Finally, peaks between 3,000 and 2,800 cm⁻¹ represent the stretching of -C-H bonds to aliphatic structures (Wang et al., 2023).

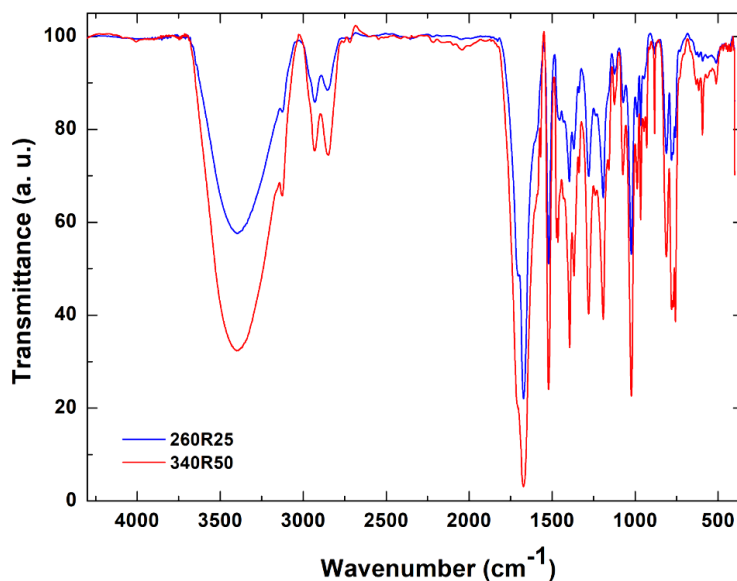


Fig. 5. FTIR spectra of bio-oil obtained by HTP from pine sawdust at the two extremes process conditions considered.

3.5 Hydro-char

According to presented in **Table 2**, the highest mass yield of HC was obtained at 340 °C and a water-to-biomass ratio of 50 g g⁻¹. In addition, the samples were analyzed in terms of HHV. As described in **Table 3**, the HCs obtained through HTP from pine sawdust under the process conditions considered presented an HHV varying between 27.09 and 29.25 MJ kg⁻¹, an increase of almost 50 % compared to the *in natura* biomass. These results are associated with the reduction in the oxygen content present in the structures of the cellulose, hemicelluloses, and lignin of the biomass that was carbonized during the HTP (Güleç et al., 2022).

In an interesting research conducted by Lin et al. (2022), different hydrothermal carbonization conditions (180 to 260 °C) of poplar sawdust were tested to evaluate the characteristics of the HC produced. Although the tests were performed in batch (a ratio between water and biomass of 10 g g⁻¹ was used), results reported by the authors indicated an increase in the HHVs according to the HTP temperature increased (20.8 MJ kg⁻¹ at 180 °C to 26.9 MJ kg⁻¹ at 260 °C), values of the same order of magnitude as those obtained in this research. Seeking to improve the yields and fuel characteristics of the HC, these authors also tested replacing part of the water with BO (in a mass ratio of 1:9), present in the process as an additive, where its components would act as catalysts for the HTP. Although the authors reported an increase in HC yield with the addition of BO in the HTP, the gains in terms of HHV were

discrete, ranging from 22.0 to 27.4 MJ kg⁻¹ when the temperature was increased from 180 to 260 °C, values still lower than those observed in the present research.

Table 3. HHV of the hydro-char samples and to the in natura pine sawdust.

Assay	HHV (MJ kg ⁻¹)
Pine sawdust (<i>in natura</i>)	19.98 ± 0.14 ^b
260R25	27.37 ± 1.01 ^a
260R50	28.72 ± 0.23 ^a
300R25	29.25 ± 0.25 ^a
300R50	27.09 ± 0.78 ^a
340R25	27.90 ± 0.11 ^a
340R50	29.14 ± 0.12 ^a

* Different letters in the same column indicate that the means differ significantly by the Tukey test ($p \leq 0.05$).

Contextually, Malins (2017) evaluated the batch-production of HC and BO from birch sawdust, investigating the influence of the water-to-biomass mass ratio between (1:2 to 1:8), temperature (200 to 340 °C), pressure (0 at 10 MPa), residence time (5 to 90 min), and catalyst (0.25 to 7.00 wt.%) on products yield. Under the conditions that returned the best yields (biomass:water mass ratio of 1:4, 300 °C, non-pressurized system, 5 min, and 5 wt.% NaOH, yielding 7.1 wt.% of HC), the authors reported a material with HHV of 29.8 MJ kg⁻¹, a value similar to that obtained in the present research, although the birch sawdust had a higher composition of cellulose (45.3 wt.%) and hemicellulose (24.2 wt.%) for a similar lignin content (22.9 wt.%) in comparison to the pine sawdust.

4. Conclusions

Pine sawdust was successfully submitted to a semi-continuous HTP to obtain fuel precursors (fermentable sugars, bio-oil, and hydro-char) in addition to platform chemicals (organic acids and furanic compounds). This pioneering approach to the thermochemical system made it possible to obtain data for the kinetic profiles of each product considered under distinct parameters, information not reported in the various works available in the literature that operate in batch mode due to the impossibility of collecting samples at intermediate reaction times. Therefore, the results presented provide innovative information regarding the hydrothermal processing of residual lignocellulosic biomass, in particular the sawdust.

The parameters “temperature” and “water-to-biomass mass ratio” have been demonstrated to influence the mass yield of bio-products in different ways, and depending on the compound of interest, the management of such parameters is necessary to direct the process towards a certain goal. Among the range of temperatures considered, 260 °C proved to be appropriate for obtaining FSs and PCs, where higher values increased the rate of thermal degradation of biomass, which benefited the mass yields of BO. Although at the same temperature the water-to-biomass ratio did not affect the BO yields, the use of a higher solvent flow rate in the process positively affected the production of FSs and, more clearly, PCs. Finally, the mass yields of HC did not differ according to the variation of the HTP parameters, obtaining a material with HHV 1.5 times higher than the *in natura* biomass.

The results for the experimental kinetic curves, obtained considering the adopted semi-continuous configuration, glimpse the possibility of analyzing the reaction mechanisms involved aiming to get their kinetic and thermodynamic parameters, indicating future perspectives of studies regarding the topic.

Data Availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors are grateful for the scholarships of the Human Resources Program of the Brazilian Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels – PRH/ANP through the Human Resources Training Program for Petroleum and Biofuels Processing (PRH 52.1) and CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel, 001).

CRedit Author Statement

B. A. Puhl	Investigation
C.P. Draszewski	Investigation, Methodology
F. D. Vezaro	Formal analysis, Data Curation
L. R. Ten Caten	Investigation
J. H. C. Wancura	Writing (Original Draft), Writing (Review and Editing), Visualization
F. de Castilhos	Resources
F. D. Mayer	Resources
E. R. Abaide	Conceptualization, Writing (Review and Editing), Project Administration

References

- Abaide, E.R., Mortari, S.R., Ugalde, G., Valério, A., Amorim, S.M., Di Luccio, M., Moreira, R. de F.P.M., Kuhn, R.C., Priamo, W.L., Tres, M. V., Zobot, G.L., Mazutti, M.A., 2019a. Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode. *J. Clean. Prod.* 209, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.259>
- Abaide, E.R., Tres, M. V., Zobot, G.L., Mazutti, M.A., 2019b. Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations. *Biomass and Bioenergy* 120, 240–256. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.032>

- Abaide, E.R., Ugalde, G., Di Luccio, M., Moreira, R. de F.P.M., Tres, M. V., Zabot, G.L., Mazutti, M.A., 2019c. Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. *Bioresour. Technol.* 272, 510–520. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.075>
- Biswas, B., Sahoo, D., Sukumaran, R.K., Krishna, B.B., Kumar, J., Reddy, Y.S., Adarsh, V.P., Puthiyamadam, A., Mallapureddy, K.K., Ummalyma, S.B., Bhaskar, T., 2022. Co-hydrothermal liquefaction of phumdi and paragrass an aquatic biomass: Characterization of bio-oil, aqueous fraction and solid residue. *J. Energy Inst.* 102, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.03.013>
- Cavali, M., Benbelkacem, H., Kim, B., Bayard, R., Libardi Junior, N., Gonzaga Domingos, D., Woiciechowski, A.L., Castilhos Junior, A.B. de, 2023a. Co-hydrothermal carbonization of pine residual sawdust and non-dewatered sewage sludge – effect of reaction conditions on hydrochar characteristics. *J. Environ. Manage.* 340, 117994. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117994>
- Cavali, M., Libardi Junior, N., de Sena, J.D., Woiciechowski, A.L., Soccol, C.R., Belli Filho, P., Bayard, R., Benbelkacem, H., de Castilhos Junior, A.B., 2023b. A review on hydrothermal carbonization of potential biomass wastes, characterization and environmental applications of hydrochar, and biorefinery perspectives of the process. *Sci. Total Environ.* 857, 159627. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159627>
- Cavali, M., Soccol, C.R., Tavares, D., Zevallos Torres, L.A., Oliveira de Andrade Tanobe, V., Zandoná Filho, A., Woiciechowski, A.L., 2020. Effect of sequential acid-alkaline treatment on physical and chemical characteristics of lignin and cellulose from pine (*Pinus* spp.) residual sawdust. *Bioresour. Technol.* 316, 123884. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123884>
- Chadni, M., Grimi, N., Bals, O., Ziegler-Devin, I., Brosse, N., 2019. Steam explosion process for the selective extraction of hemicelluloses polymers from spruce sawdust. *Ind. Crops Prod.* 141, 111757. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111757>
- Chang, C., Wu, H., Zhao, S., Zhao, X., Ma, Q., Li, P., Xu, G., 2023. Chemical conversion of lignocellulosic biomass into platform chemicals for fuels and polymers, in: *Advances in Bioenergy*. pp. 1–91. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2023.02.003>
- de Oliveira, M.B., dos Santos, M.S.N., Pogorzelski, E.S., de Souza, V.L., Pfeifenberg, R., Vieira, J., da Silva, J.F., Draszewski, C.P., Mayer, F.D., Castilhos, F., Abaide, E.R., Zabot, G.L., Tres, M. V., 2022. Potential of canola feedstocks for fermentable sugars production by subcritical water hydrolysis. *Biomass and Bioenergy* 162, 106505.

- <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106505>
- Dong, S., Liu, Z., Yang, X., 2023. Hydrothermal liquefaction of biomass for jet fuel precursors: A review. *Chinese Chem. Lett.* 109142. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.109142>
- Draszewski, C.P., Bragato, C.A., Lachos-Perez, D., Celante, D., Frizzo, C.P., Castilhos, F., Tres, M. V., Zobot, G.L., Abaide, E.R., Mayer, F.D., 2021. Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production. *J. Supercrit. Fluids* 178, 105355. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105355>
- El Bast, M., Allam, N., Abou Msallem, Y., Awad, S., Loubar, K., 2023. A review on continuous biomass hydrothermal liquefaction systems: Process design and operating parameters effects on biocrude. *J. Energy Inst.* 108, 101260. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101260>
- Ercan, B., Alper, K., Ucar, S., Karagoz, S., 2023. Comparative studies of hydrochars and biochars produced from lignocellulosic biomass via hydrothermal carbonization, torrefaction and pyrolysis. *J. Energy Inst.* 109, 101298. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101298>
- European Organization of the Sawmill Industry, 2022. Annual Report 2022/2023. Brussels.
- Fang, L., Su, Y., Wang, P., Lai, C., Huang, C., Ling, Z., Yong, Q., 2022. Co-production of xylooligosaccharides and glucose from birch sawdust by hot water pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Bioresour. Technol.* 348, 126795. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126795>
- Gallon, R., Draszewski, C.P., Santos, J.A.A., Wagner, R., Brondani, M., Zobot, G.L., Tres, M. V., Hoffmann, R., Castilhos, F., Abaide, E.R., Mayer, F.D., 2023. Obtaining oil, fermentable sugars, and platform chemicals from *Butia odorata* seed using supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis. *J. Supercrit. Fluids* 203, 106062. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.106062>
- Gollakota, A.R.K., Kishore, N., Gu, S., 2018. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81, 1378–1392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- Gollakota, A.R.K., Shu, C.-M., Sarangi, P.K., Shadangi, K.P., Rakshit, S., Kennedy, J.F., Gupta, V.K., Sharma, M., 2023. Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil and model compounds - Choice of catalysts, and mechanisms. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 187, 113700. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113700>
- Gonçalves, J.A., Draszewski, C.P., Rosa, N.C., Brondani, M., Hennemann, B.L., de Castilhos, F., Abaide, E.R., Mayer, F.D., Hoffmann, R., 2023. Subcritical water hydrolysis of

- soybean husk catalyzed by WO₃/ZrO₂ for enhanced conversion of fermentable sugar to platform chemicals. *BioEnergy Res.* <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10579-6>
- Güleç, F., Williams, O., Kostas, E.T., Samson, A., Lester, E., 2022. A comprehensive comparative study on the energy application of chars produced from different biomass feedstocks via hydrothermal conversion, pyrolysis, and torrefaction. *Energy Convers. Manag.* 270, 116260. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116260>
- Hu, Y., Gu, Z., Li, W., Xu, C. (Charles), 2020. Alkali-catalyzed liquefaction of pinewood sawdust in ethanol/water co-solvents. *Biomass and Bioenergy* 134, 105485. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105485>
- Kruyeniski, J., Ferreira, P.J.T., Videira Sousa Carvalho, M. da G., Vallejos, M.E., Felissia, F.E., Area, M.C., 2019. Physical and chemical characteristics of pretreated slash pine sawdust influence its enzymatic hydrolysis. *Ind. Crops Prod.* 130, 528–536. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.075>
- LeClerc, H.O., Tompsett, G.A., Paulsen, A.D., McKenna, A.M., Niles, S.F., Reddy, C.M., Nelson, R.K., Cheng, F., Teixeira, A.R., Timko, M.T., 2022. Hydroxyapatite catalyzed hydrothermal liquefaction transforms food waste from an environmental liability to renewable fuel. *iScience* 25, 104916. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104916>
- Lee, J., Chen, W.-H., Park, Y.-K., 2022. Recent achievements in platform chemical production from food waste. *Bioresour. Technol.* 366, 128204. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128204>
- Lempiäinen, H., Lappalainen, K., Mikola, M., Tuuttila, T., Hu, T., Lassi, U., 2022. Acid-catalyzed mechanocatalytic pretreatment to improve sugar release from birch sawdust: Structural and chemical aspects. *Catal. Today* 397–399, 550–561. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.015>
- Li, C., Li, B., Gao, G., Zhang, Lijun, Zhang, S., Zhang, Lei, Xiang, J., Hu, S., Wang, Y., Hu, X., 2023. Thermal pretreatment of poplar sawdust at 100 °C in water or with microwave heating impacts the pyrolysis behaviors. *J. Ind. Eng. Chem.* 125, 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.028>
- Li, F., Liu, L., An, Y., He, W., Themelis, N.J., Li, G., 2016. Hydrothermal liquefaction of three kinds of starches into reducing sugars. *J. Clean. Prod.* 112, 1049–1054. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.008>
- Lin, H., Li, Q., Zhang, L., Zhang, S., Hu, X., 2022. Hydrothermal carbonization of sawdust with the bio-oil of same origin impacts evolution of structures of hydrochar. *Fuel Process. Technol.* 238, 107516. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107516>

- Liu, Q., Xu, R., Yan, C., Han, L., Lei, H., Ruan, R., Zhang, X., 2021. Fast hydrothermal co-liquefaction of corn stover and cow manure for biocrude and hydrochar production. *Bioresour. Technol.* 340, 125630. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125630>
- Maitra, S., Singh, V., 2022. A consolidated bioprocess design to produce multiple high-value platform chemicals from lignocellulosic biomass and its techno-economic feasibility. *J. Clean. Prod.* 377, 134383. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134383>
- Malins, K., 2017. Production of bio-oil via hydrothermal liquefaction of birch sawdust. *Energy Convers. Manag.* 144, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.053>
- Martins-Vieira, João C., Lachos-Perez, D., Draszewski, C.P., Celante, D., Castilhos, F., 2023a. Sugar, hydrochar and bio-oil production by sequential hydrothermal processing of corn cob. *J. Supercrit. Fluids* 194, 105838. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105838>
- Martins-Vieira, João C., Torres-Mayanga, P.C., Lachos-Perez, D., 2023b. Hydrothermal Processing of Lignocellulosic Biomass: an Overview of Subcritical and Supercritical Water Hydrolysis. *BioEnergy Res.* 16, 1296–1317. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10553-8>
- Martins, R.P., Schmatz, A.A., de Freitas, L.A., Mutton, M.J.R., Brienza, M., 2021. Solubilization of hemicellulose and fermentable sugars from bagasse, stalks, and leaves of sweet sorghum. *Ind. Crops Prod.* 170, 113813. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113813>
- Moreira, B.P., Draszewski, C.P., Celante, D., Brondani, L., Lachos-Perez, D., Mayer, F.D., Abaide, E.R., Castilhos, F., 2022. Defatted rice bran pretreated with deep eutectic solvents and sequential use as feedstock for subcritical water hydrolysis. *Bioresour. Technol.* 351, 127063. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127063>
- Pan, Z., Huang, H., Zhou, C., Xiao, X., He, X., Lai, F., Xiong, J., 2018. Highly efficient conversion of camphor tree sawdust into bio-oil and biochar products by liquefaction in ethanol-water cosolvent. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 136, 186–198. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.006>
- Rominyi, O.L., Adaramola, B.A., Ikumapayi, O.M., Oginni, O.T., Akinola, S.A., 2017. Potential Utilization of Sawdust in Energy, Manufacturing and Agricultural Industry; Waste to Wealth. *World J. Eng. Technol.* 05, 526–539. <https://doi.org/10.4236/wjet.2017.53045>
- Sganzerla, W.G., da Silva, M.F., Zabet, G.L., Goldbeck, R., Mussatto, S.I., Forster-Carneiro, T., 2023. Techno-economic assessment of subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains to recover xylo-oligosaccharides. *J. Supercrit. Fluids* 196, 105895.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105895>

- Shahbeik, H., Shafizadeh, A., Gupta, V.K., Lam, S.S., Rastegari, H., Peng, W., Pan, J., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., 2023. Using nanocatalysts to upgrade pyrolysis bio-oil: A critical review. *J. Clean. Prod.* 413, 137473. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137473>
- Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Wolfe, J., 2008a. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. Golden, CO.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D., 2008b. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Golden, CO.
- Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., 2005a. Determination of ash in biomass. Golden, CO.
- Sluiter, A., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., 2005b. Determination of extractives in biomass. Golden, CO.
- Stuart, B.H., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Analytical Techniques in the Sciences*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Torres-Mayanga, P.C., Lachos-Perez, D., Mudhoo, A., Kumar, S., Brown, A.B., Tyufekchiev, M., Dragone, G., Mussatto, S.I., Rostagno, M.A., Timko, M., Forster-Carneiro, T., 2019. Production of biofuel precursors and value-added chemicals from hydrolysates resulting from hydrothermal processing of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy* 130, 105397. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105397>
- Vedovatto, F., Bonatto, C., Bazoti, S.F., Venturin, B., Alves Jr., S.L., Kunz, A., Steinmetz, R.L.R., Treichel, H., Mazutti, M.A., Zobot, G.L., Tres, M. V., 2021. Production of biofuels from soybean straw and hull hydrolysates obtained by subcritical water hydrolysis. *Bioresour. Technol.* 328, 124837. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124837>
- Wancura, J.H.C., Brondani, M., Vezaro, F.D., Martins-Vieira, J.C., Moreira, B.P., dos Santos, M.S.N., Abaide, E.R., de Castilhos, F., Mayer, F.D., 2023. Motivations to produce biofuels from rice bran: An overview involving a recent panorama. *Ind. Crops Prod.* 203, 117170. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117170>
- Wang, H., Zhang, M., Han, X., Zeng, Y., Xu, C.C., 2023. Production of biocrude oils from various bio-feedstocks through hydrothermal liquefaction: Comparison of batch and continuous-flow operations. *Biomass and Bioenergy* 173, 106810. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106810>
- Wei, Y., Fakudze, S., Yang, S., Zhang, Y., Xue, T., Han, J., Chen, J., 2023. Synergistic citric acid-surfactant catalyzed hydrothermal liquefaction of pomelo peel for production of

- hydrocarbon-rich bio-oil. *Sci. Total Environ.* 857, 159235.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159235>
- Wieruszewski, M., Turbański, W., Mydlarz, K., Sydor, M., 2023. Economic Efficiency of Pine Wood Processing in Furniture Production. *Forests* 14, 688.
<https://doi.org/10.3390/f14040688>
- Wood, L., 2022. Insights on the Timber & Wood Product Global Market to 2027 - Ongoing Demand for Aesthetic Furniture and from Paper and Pulp Industry Presents Opportunities [WWW Document]. *ResearchAndMarkets.com*. URL
<https://www.businesswire.com/news/home/20220921005577/en/Insights-on-the-Timber-Wood-Product-Global-Market-to-2027---Ongoing-Demand-for-Aesthetic-Furniture-and-from-Paper-and-Pulp-Industry-Presents-Opportunities---ResearchAndMarkets.com>
- Xu, Y.-H., Li, M.-F., 2021. Hydrothermal liquefaction of lignocellulose for value-added products: Mechanism, parameter and production application. *Bioresour. Technol.* 342, 126035. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126035>
- Yang, S.-B., Moreira, J., Li, Z., 2022. Predicting crude oil properties using fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and data-driven methods. *Digit. Chem. Eng.* 3, 100031. <https://doi.org/10.1016/j.dche.2022.100031>
- Yang, W., Ma, Y., Zhang, X., Yang, F., Zhang, D., Wu, S., Peng, H., Chen, Z., Che, L., 2023. Effect of acid-associated mechanical pretreatment on the hydrolysis behavior of pine sawdust in subcritical water. *Chinese J. Chem. Eng.* 58, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.11.010>
- Yu, Y., Lou, X., Wu, H., 2008. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. *Energy & Fuels* 22, 46–60. <https://doi.org/10.1021/ef700292p>
- Zhang, L., Li, W., Lu, J., Li, R., Wu, Y., 2021. Production of platform chemical and bio-fuel from paper mill sludge via hydrothermal liquefaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 155, 105032. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105032>
- Zhu, H., An, Q., Syafika Mohd Nasir, A., Babin, A., Lucero Saucedo, S., Vallenias, A., Li, L., Anne Baldwin, S., Lau, A., Bi, X., 2023. Emerging applications of biochar: A review on techno-environmental-economic aspects. *Bioresour. Technol.* 129745. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129745>

List of Figure Captions

Fig. 1. Schematic diagram of the HTP unit.

Fig. 2. Kinetic profile for FSs (total) under different HTP conditions (a) and kinetic profiles for cellobiose, glucose, xylose, and arabinose at 260R25 (b), 260R50 (c), 300R25 (d), 300R50 (e), 340R25 (f), 340R50 (g).

Fig. 3. Kinetic profile for PCs (total) under different HTP conditions (a) and kinetic profiles for formic acid, acetic acid, levulinic acid, furfural, and HMF at 260R25 (b), 260R50 (c), 300R25 (d), 300R50 (e), 340R25 (f), 340R50 (g).

Fig. 4. Kinetic profile for bio-oil (accumulated mass) under different HTP conditions.

Fig. 5. FTIR spectra of bio-oil obtained by HTP from pine sawdust at the two extremes process conditions considered.

List of Table Captions

Table 1. Characterization of sawdust used in the HTP tests.

Table 2. Mass yields to FSs, PCs, BO, and HC obtained by the HTP of the sawdust samples at different conditions.

Table 3. HHV of the hydro-char samples and to the *in natura* pine sawdust.

4. CONCLUSÃO

A serragem foi submetida a um processamento hidrotérmico em modo de operação semi-contínuo para obtenção de precursores de combustíveis (açúcares fermentáveis, bio-óleo e hidro-carvão), além de plataformas químicas (ácidos orgânicos e compostos furânicos). Essa abordagem pioneira do sistema termoquímico possibilitou a obtenção de dados para construção dos perfis cinéticos de cada produto, considerados sob parâmetros distintos. Isso foi promissor uma vez que este tipo de informação não é relatado nos diversos trabalhos disponíveis na literatura que operam em modo batelada devido à impossibilidade de coleta de amostras em intervalos de reação intermediários. Portanto, os resultados apresentados fornecem informações inovadoras a respeito do processamento hidrotérmico da biomassa lignocelulósica residual, em especial da serragem.

Os parâmetros temperatura e razão solvente/alimentação influenciaram no rendimento produtos de diferentes maneiras e, dependendo do composto de interesse, o gerenciamento de tais parâmetros é necessário para direcionar o processo, em direção a um determinado objetivo. Dentre a faixa de temperaturas consideradas, 260 °C mostrou-se apropriada para produção de açúcares fermentescíveis e plataformas químicas, onde valores mais elevados aumentaram a taxa de degradação térmica da biomassa, o que beneficiou os rendimentos de massa de bio-óleo. Embora na mesma temperatura, a razão solvente/alimentação não ter afetado os rendimentos de bio-óleo, o uso de uma maior vazão de solvente no processo afetou positivamente a produção de açúcares fermentescíveis e, mais claramente, de plataformas químicas. Por fim, os rendimentos mássicos de hidrocarvão não diferiram de acordo com a variação dos parâmetros dos ensaios de processamento hidrotérmico, obtendo-se um material com poder de queima superior 1,5 vezes superior à biomassa in natura.

Os resultados das curvas cinéticas experimentais, obtidos considerando a configuração em modo de operação semi-contínuo adotada, vislumbram a possibilidade de analisar os mecanismos de reação envolvidos visando obter seus parâmetros cinéticos e termodinâmicos, indicando perspectivas futuras de estudos sobre o tema.

Colocar uma seção com indicações para trabalhos futuros (ex: caracterizar o carvão em termos do teor de lignocelulose, outros usos/aplicações para o carvão como adsorvente, catalisador, etc.....)

REFERÊNCIAS

ABAIDE, Ederson R.; UGALDE, Gustavo; LUCCIO, Marco di; MOREIRA, Regina de F.P.M.; TRES, Marcus V.; ZABOT, Giovani L.; MAZUTTI, Marcio A.. Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 510-520, jan. 2019.

ABDELMOEZ, Wael; NAGE, Soah M.; BASTAWESS, Ali; IHAB, Ahmed; YOSHIDA, Hiroke. Subcritical water technology for wheat straw hydrolysis to produce value added products. **Journal Of Cleaner Production**, v. 70, p. 68-77, maio 2014.

ABDOLLAHI, Mahdi; HABASHI, Ramin Bairami; MOHSENPOUR, Mahsa. Poly(ϵ -caprolactone) chains grafted from lignin, hydroxymethylated lignin and silica/lignin hybrid macroinitiators: synthesis and characterization of lignin- based thermoplastic copolymers. **Industrial Crops And Products**, v. 130, p. 547-557, abr. 2019.

ABIMCI -Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente- **Estudo Setorial - Produtos de madeira sólida**, 2003. Disponível em: <https://abimci.com.br/publicacoes/revistas/>.

ADEGOKE, Kayode Adesina; ADESINA, Oreoluwa Ololade; OKON-AKAN, Omolabake Abiodun; ADEGOKE, Oyeladun Rhoda; OLABINTAN, Abdullahi Biodun; AJALA, Oluwaseyi Aderemi; OLAGOKE, Halimat; MAXAKATO, Nobanathi Wendy; BELLO, Olugbenga Solomon. Sawdust-biomass based materials for sequestration of organic and inorganic pollutants and potential for engineering applications. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100274, 2022.

AHMED, Z. et al. Um método simples para extração de D -xilose de bastão de juta e casca de arroz, **J. Biol. Ciência**,v. 1, p . 1001 – 1004, 2001.

AKHTAR, Javaid; AMIN, Nor Aishah Saidina. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1615-1624, abr. 2011.

AMBIKA; KUMAR, Vijay; CHANDRA, Devesh; THAKUR, Vikas; SHARMA, Upendra; SINGH, Dharam. Depolymerization of lignin using laccase from *Bacillus* sp. PCH94 for

production of valuable chemicals: a sustainable approach for lignin valorization. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 234, p. 123601, abr. 2023.

ANSARI, Khursheed B.; KAMAL, Bushra; BEG, Sidra; KHAN, Md. Aquib Wakeel; KHAN, Mohd Shariq; MESFER, Mohammed K. Al; DANISH, Mohd. Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 150, p. 111454, out. 2021.

AWASTHI, Mukesh Kumar; SAR, Taner; GOWD, Sarath C.; RAJENDRAN, Karthik; KUMAR, Vinay; SARSAIYA, Surendra; LI, Yue; SINDHU, Raveendran; BINOD, Parameswaran; ZHANG, Zengqiang. A comprehensive review on thermochemical, and biochemical conversion methods of lignocellulosic biomass into valuable end product. **Fuel**, v. 342, p. 127790, jun. 2023.

AZELEE, Nur Izyan Wan; MAHDI, Hilman Ibnu; CHENG, Yu-Shen; NORDIN, Norhafiza; ILLIAS, Rosli Md; RAHMAN, Roshanida A.; SHAARANI, Shalyda Md; BHATT, Pankaj; YADAV, Sudesh; CHANG, Soon Woong. Biomass degradation: challenges and strategies in extraction and fractionation of hemicellulose. **Fuel**, v. 339, p. 126982, maio 2023.

BARNETTE, Anna L.; LEE, Christopher; BRADLEY, Laura C.; SCHREINER, Edward P.; PARK, Yong Bum; SHIN, Heenae; COSGROVE, Daniel J.; PARK, Sunkyu; KIM, Seong H.. Quantification of crystalline cellulose in lignocellulosic biomass using sum frequency generation (SFG) vibration spectroscopy and comparison with other analytical methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 802-809, jul. 2012.

BAST, M. El; ALLAM, N.; MSALLEM, Y. Abou; AWAD, S.; LOUBAR, K.. A review on continuous biomass hydrothermal liquefaction systems: process design and operating parameters effects on biocrude. **Journal Of The Energy Institute**, v. 108, p. 101260, jun. 2023.

BAUTISTA-PEÑUELAS, Eduardo; MACÍAS, Juan Daniel; VILLAFÁN-VIDALES, Heidi I.; VALADÉS-PELAYO, Patricio J.; ARCELUS-ARRILLAGA, Pedro; AYALA-CORTÉS, Alejandro; CEDANO-VILLAVICENCIO, Karla; ARANCIBIA-BULNES, Camilo A.; PEÑA-CRUZ, Manuel I. Hydrothermal liquefaction of wood wastes in a concentrating solar plant: a techno-economic analysis. **Energy Conversion And Management**, v. 282, p. 116861, abr. 2023.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J.M.. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154-169, abr. 2013.

BRUNNER, G.. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 373-381, jan. 2009.

BUYANOV, A.L.; GOFMAN, I.V.; SAPRYKINA, N.N.. High-strength cellulose–polyacrylamide hydrogels: mechanical behavior and structure depending on the type of cellulose. **Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials**, v. 100, p. 103385, dez. 2019.

CAO, Maoqi; LONG, Chengmei; SUN, Sailan; ZHAO, Yujie; LUO, Jun; WU, Dawang. Catalytic hydrothermal liquefaction of peanut shell for the production aromatic rich monomer compounds. **Journal Of The Energy Institute**, v. 96, p. 90-96, jun. 2021.

CAPRARIIS, Benedetta de; BAVASSO, Irene; BRACCIALE, M. Paola; DAMIZIA, Martina; FILIPPIS, Paolo de; SCARSELLA, Marco. Enhanced bio-crude yield and quality by reductive hydrothermal liquefaction of oak wood biomass: effect of iron addition. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 139, p. 123-130, maio 2019.

CHEN, Zhong; CHEN, Hongzhen; XU, Yuanjian; HU, Mian; HU, Zhongting; WANG, Junliang; PAN, Zhiyan. Reactor for biomass conversion and waste treatment in supercritical water: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 171, p. 113031, jan. 2023.

CHUTTURI, Mahesh; GILLELA, Swetha; YADAV, Sumit Manohar; WIBOWO, Eko Setio; SIHAG, Kapil; RANGPPA, Sanjay Mavinkere; BHUYAR, Prakash; SIENGCHIN, Suchart; ANTOV, Petar; KRISTAK, Lubos. A comprehensive review of the synthesis strategies, properties, and applications of transparent wood as a renewable and sustainable resource. **Science Of The Total Environment**. v.864, p. 161067, mar. 2023.

COCERO, María José; CABEZA, Álvaro; ABAD, Nerea; ADAMOVIC, Tijana; VAQUERIZO, Luis; MARTÍNEZ, Celia M.; PAZO-CEPEDA, María Victoria. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 550-565, mar. 2018.

COSTA, Rosangela Lúcio. **ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DA BIOMASSA NOS PROCESSOS DE PIRÓLISE E GASEIFICAÇÃO**. 2019. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A.. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 366-378, jan. 2011.

DENG, Weiping; FENG, Yunchao; FU, Jie; GUO, Haiwei; GUO, Yong; HAN, Buxing; JIANG, Zhicheng; KONG, Lingzhao; LI, Changzhi; LIU, Haichao. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels. **Green Energy & Environment**, v. 8, n. 1, p. 10-114, fev. 2023.

ELLIOTT, D. C. ET AL. PATRICK BILLER, ANDREW B. ROSS, ANDREW J. SCHMIDT, SUSANNE B. JONES, Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process, **Bioresource Technology**, v.178, 2015.

FENG, Shanghuan; YUAN, Zhongshun; LEITCH, Matthew; XU, Chunbao Charles. Hydrothermal liquefaction of barks into bio-crude – Effects of species and ash content/composition. **Fuel**, v. 116, p. 214-220, jan. 2014.

FIELD, John L.; RICHARD, Tom L.; SMITHWICK, Erica A. H.; CAI, Hao; LASER, Mark S.; LEBAUER, David S.; LONG, Stephen P.; PAUSTIAN, Keith; QIN, Zhangcai; SHEEHAN, John J.. Robust paths to net greenhouse gas mitigation and negative emissions via advanced biofuels. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, v. 117, n. 36, p. 21968-21977, 24 ago. 2020.

GALLON, Roger; DRASZEWSKI, Crisleine P.; SANTOS, Jael A.A.; WAGNER, Roger; BRONDANI, Michel; ZABOT, Giovani L.; TRES, Marcus V.; HOFFMANN, Ronaldo; CASTILHOS, Fernanda; ABAIDE, Ederson R.. Obtaining oil, fermentable sugars, and platform chemicals from *Butia odorata* seed using supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 203, p. 106062, dez. 2023.

GARG, Renuka; SABOUNI, Rana; AHMADIPOUR, Mohsen. From waste to fuel: challenging aspects in sustainable biodiesel production from lignocellulosic biomass

feedstocks and role of metal organic framework as innovative heterogeneous catalysts. **Industrial Crops And Products**, v. 206, p. 117554, dez. 2023.

GOLLAKOTA, A.R.K.; KISHORE, Nanda; GU, Sai. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1378-1392, jan. 2018.

GOMES, Thiago C. F.; SKAF, Munir S.. Cellulose-Builder: a toolkit for building crystalline structures of cellulose. **Journal Of Computational Chemistry**, v. 33, n. 14, p. 1338-1346, 15 mar. 2012

GOUDRIAAN F. et al. Eficiência térmica do processo HTU para liquefação de biomassa. AV Bridgwater (Ed.), **Conversão de biomassa termoquímica**, Blackwell Science, Ltd., Oxford: Inglaterra. (2001), pp. 1312-1325.

HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J.. Cellulose Nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 4 mar. 2010.

HABINSHUTI, Ildephonse; NSENGUMUREMYI, Daniel; MUHOZA, Bertrand; EBENEZER, Falade; AREGBE, Afusat Yinka; NDISANZE, Marc Antoine. Recent and novel processing technologies coupled with enzymatic hydrolysis to enhance the production of antioxidant peptides from food proteins: a review. **Food Chemistry**, v. 423, p. 136313, out. 2023.

HAN, Z., ZHU H., and CHENG, H. J. Structure Modification and Property Improvement of Plant Cellulose: Based on Emerging and Sustainable Nonthermal Processing Technologies. **Food Research International**, v. 156, p. 111300, 2022.

HE, Zi-Jing; CHEN, Kai; LIU, Zhi-Hua; LI, Bing-Zhi; YUAN, Ying-Jin. Valorizing renewable cellulose from lignocellulosic biomass toward functional products. **Journal Of Cleaner Production**, v. 414, p. 137708, ago. 2023.

HIGMAN, Christopher; BURGT, Maarten van Der. **Gasification**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2008. 260 p.

HILLIG, Éverton; SCHNEIDER, Vania Elisabete; PAVONI, Eloide Teresa. Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. **Production**, v. 19, n. 2, p. 292-303, 2009.

HUANG Jin; FU, Shiyu; GAN, Lin. **Lignin Chemistry and Applications**, Elsevier: Amsterdam, 2019, p.25.

HUANG, Caoxing; JIANG, Xiao; SHEN, Xiao-jun; HU, Jinguang. Lignin-enzyme interaction: A roadblock for efficient enzymatic hydrolysis of lignocellulosics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 154, p. 111822, 2022.

IBQP – Instituto Brasileiro de Qualidade e Produtividade do Paraná. Análise da competitividade da cadeia produtiva da madeira no estado do Paraná. Curitiba: **IBQP**, 2002. 345 p.

JĘDRZEJCZAK Patryk; COLLINS, Maurice N.; JESIONOWSKI, Teofil. The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction – A comprehensive review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 187, 2021.

JIANG, X. et al. Synthesis of Hemicellulose/deep Eutectic Solvent Based Carbon Quantum Dots for Ultrasensitive Detection of Ag and L-cysteine with “off-on” Pattern. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 412-20, 2020.

KABIR G., HAMEED B.H., Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.70, 2017.

KIESELER S. Y.; NEUBAUER, Y; ZOBEL, N. Maximum And Approximate Correlations For Estimating The Higher Calorific Value Of Hydrothermal Solids, **Energy Fuels**, v. 27, p. 908 – 918, 2013.

KLOCH, M.; MAMINSKA R. T. Toward Optimization of Wood Industry Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells—Mixed Wastewaters Approach. **Energies**, v. 13.p. 263, 2020.

KNEZ, Željko; HRNČIČ, Maša Knez; ČOLNIK, Maja; IKERGET, Mojca. Chemicals and value added compounds from biomass using sub- and supercritical water. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 591-602, mar. 2018.

LACHOS-PEREZ, D.; TOMPSETT, G.A.; GUERRA, P.; TIMKO, M.T.; ROSTAGNO, M.A.; MARTÍNEZ, Julian; FORSTER-CARNEIRO, T.. Sugars and char formation on subcritical water hydrolysis of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 1069-1077, nov. 2017.

LACHOS-PEREZ, Daniel; BASEGGIO, Andressa M.; TORRES-MAYANGA, Paulo C.; ÁVILA, Patrícia F.; TOMPSETT, G.A.; MAROSTICA, Mario; GOLDBECK, Rosana; TIMKO, Michael T.; ROSTAGNO, Mauricio; MARTINEZ, Julian. Sequential subcritical water process applied to orange peel for the recovery flavanones and sugars. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 160, p. 104789, jun. 2020.

LACHOS-PEREZ, Daniel; TORRES-MAYANGA, Paulo César; ABAIDE, Ederson R.; ZABOT, Giovani L.; CASTILHOS, Fernanda de. Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126084, jan. 2022.

LAPPALAINEN, Jukka; BAUDOUIN, David; HORNUNG, Ursel; SCHULER, Julia; MELIN, Kristian; BJELIĆ, Saša; VOGEL, Frédéric; KONTTINEN, Jukka; JORONEN, Tero. Sub- and Supercritical Water Liquefaction of Kraft Lignin and Black Liquor Derived Lignin. **Energies**, v. 13, n. 13, p. 3309, 28 jun. 2020.

LIU, H. M., WANG, Y. F. and LIU, L. Y. Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, 2014.

MA, Longlong; WANG, Tiejun; LIU, Qiying; ZHANG, Xinghua; MA, Wenchao; ZHANG, Qi. A review of thermal–chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 4, p. 859-873, jul. 2012.

MALINS, Kristaps. Production of bio-oil via hydrothermal liquefaction of birch sawdust. **Energy Conversion and Management**, v. 144, p. 243-251, jul. 2017.

MALLAKPOUR, Shadpour; SIROUS, Fariba; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Sawdust, a versatile, inexpensive, readily available bio-waste: from mother earth to valuable materials for sustainable remediation technologies. **Advances In Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 102492, set. 2021.

MARRIOTT, Poppy E.; GÓMEZ, Leonardo D.; MCQUEEN-MASON, Simon J.. Unlocking the potential of lignocellulosic biomass through plant science. **New Phytologist**, v. 209, n. 4, p. 1366-1381, 7 out. 2015.

MARTÍNEZ, Celia M.; CANTERO, Danilo A.; COCERO, M.J.. Production of saccharides from sugar beet pulp by ultrafast hydrolysis in supercritical water. **Journal Of Cleaner Production**, v. 204, p. 888-895, dez. 2018.

MARZBALI, Mojtaba Hedayati; KUNDU, Sazal; HALDER, Pobitra; PATEL, Savankumar; HAKEEM, Ibrahim Gbolahan; PAZ-FERREIRO, Jorge; MADAPUSI, Srinivasan; SURAPANENI, Aravind; SHAH, Kalpit. Wet organic waste treatment via hydrothermal processing: a critical review. **Chemosphere**, v. 279, p. 130557, set. 2021.

MATHANKER, Ankit; PUDASAINEE, Deepak; KUMAR, Amit; GUPTA, Rajender. Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: parametric study and products characterization. **Fuel**, v. 271, p. 117534, jul. 2020.

MISHRA, Ranjeet Kumar; 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**, v. 316, p. 123377, maio 2022.

MOHAN, M., BANERJEE, T., GOUD, V.V. Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment, **Bioresour. Technol.**,v. 191, p. 244-252, 2015.

MOREIRA, Bárbara P.; DRASZEWSKI, Crisleine P.; CELANTE, Dian; BRONDANI, Leoni; LACHOS-PEREZ, Daniel; MAYER, Flávio D.; ABAIDE, Ederson R.; CASTILHOS, Fernanda. Defatted rice bran pretreated with deep eutectic solvents and sequential use as feedstock for subcritical water hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 351, p. 127063, maio 2022.

NECHYPORCHUK O., BELGACEM M. N., BRAS J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances, **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2-25, 2016.

NI, Jun; QIAN, Lili; WANG, Yanxin; ZHANG, Bo; GU, Heng; HU, Yamin; WANG, Qian. A review on fast hydrothermal liquefaction of biomass. **Fuel**, v. 327, p. 125135, nov. 2022.

OCAMPO, Esteban; BELTRÁN, Victoria V.; GÓMEZ, Elkin A.; RÍOS, Luis A.; OCAMPO, David. Hydrothermal liquefaction process: review and trends. **Current Research In Green And Sustainable Chemistry**, v. 7, p. 100382, 2023.

OLIVEIRA, T.C.G.; HANLON, K.e.; INTERLANDI, M.A.; TORRES-MAYANGA, P.C.; SILVELLO, M.A.C.; LACHOS-PEREZ, D.; TIMKO, M.T.; ROSTAGNO, M.A.; GOLDBECK, R.; FORSTER-CARNEIRO, T.. Subcritical water hydrolysis pretreatment of sugarcane bagasse to produce second generation ethanol. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 164, p. 104916, out. 2020.

PATEL, Ravi; DHAR, Piyali; BABAEI-GHAZVINI, Amin; DAFCHAHI, Mostafa Nikkha; ACHARYA, Bishnu. Transforming lignin into renewable fuels, chemicals, and materials: a review. **Bioresource Technology Reports**, v. 22, p. 101463, jun. 2023.

PRADO, Juliana M.; FORSTER-CARNEIRO, Tânia; ROSTAGNO, Mauricio A.; FOLLEGATTI-ROMERO, Luis A.; MAUGERI FILHO, Francisco; MEIRELES, M. Angela A.. Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 89, p. 89-98, maio 2014.

PRADO, Juliana M.; LACHOS-PEREZ, Daniel; FORSTER-CARNEIRO, Tânia; ROSTAGNO, Mauricio A.. Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: a review. **Food And Bioproducts Processing**, v. 98, p. 95-123, abr. 2016

PRAMASARI, Dwi Ajjias; OKTAVIANI, Maulida; THONTOWI, Ahmad; PURNAWAN, Awan; ERMAWAR, Riksfardini Annisa; SONDARI, Dewi; NINGRUM, Riska Surya; LAKSANA, Raden Permana Budi; LIANAWATI, Adetya; FAHREZI, M. Zuwan Maulana. The use of hemicellulose acid hydrolysate for hydrolysis of sugarcane trash and its fermentation for producing xylitol. **Industrial Crops And Products**, v. 193, p. 116163, mar. 2023.

PRESTIGIACOMO, C., SCIALDONE, O. and GALIA, A. Hydrothermal liquefaction of wet biomass in batch reactors: Critical assessment of the role of operating parameters as a function of the nature of the feedstock, **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 189, 2022.

QASEEM M. F., SHAHEEN H., WU A. Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, 2021.

RAME, R.; PURWANTO; SUDARNO, Biotechnological approaches in utilizing agro-waste for biofuel production: An extensive review on techniques and challenges, **Bioresource Technology Reports**, v. 24, 2023.

RAMOS, Thiago. Barbosa. **AVALIAÇÃO DO USO DE SERRAGEM PARA PRODUÇÃO DE MATERIAL COMPOSITO COM APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**. 2023. 57 f. TCC – Curso de Engenharia Civil, Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2023.

RAO, Jun; LV, Ziwen; CHEN, Gegu; PENG, Feng. Hemicellulose: structure, chemical modification, and application. **Progress In Polymer Science**, v. 140, p. 101675, maio 2023.

RECH, C. Compensado aponta evolução. **Revista da Madeira**, Curitiba. n.65, p.10-15, 2022.

RISEH, Roohallah Saberi; HASSANISAADI, Mohadeseh; VATANKHAH, Masoumeh; BABAKI, Somayeh Abdani; BARKA, Essaid Ait. Chitosan as a potential natural compound to manage plant diseases. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 220, p. 998-1009, nov. 2022.

RUIZ, Héctor A.; GALBE, Mats; GARROTE, Gil; RAMIREZ-GUTIERREZ, Diana M.; XIMENES, Eduardo; SUN, Shao-Ni; LACHOS-PEREZ, Daniel; RODRÍGUEZ-JASSO, Rosa M.; SUN, Run-Cang; YANG, Bin. Severity factor kinetic model as a strategic parameter of hydrothermal processing (steam explosion and liquid hot water) for biomass fractionation under biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 125961, dez. 2021.

RUIZ, Héctor A.; RODRÍGUEZ-JASSO, Rosa M.; FERNANDES, Bruno D.; VICENTE, António A.; TEIXEIRA, José A.. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, 2013, p. 35-51.

SAHA, Badal C.. Hemicellulose bioconversion. **Journal Of Industrial Microbiology And Biotechnology**, v. 30, n. 5, p. 279-291, 1 maio 2003. Oxford University Press (OUP).

SANTOS, Antonio Carlos dos; XIMENES, Eduardo; KIM, Youngmi; LADISCH, Michael R.. Lignin–Enzyme Interactions in the Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Trends In Biotechnology**, v. 37, n. 5, p. 518-531, maio 2019.

SARAVANAN, A.; YAASHIKAA, P.R.; KUMAR, P. Senthil; VICKRAM, A.s.; KARISHMA, S.; KAMALESH, R.; RANGASAMY, Gayathri. Techno-economic and environmental sustainability prospects on biochemical conversion of agricultural and algal biomass to biofuels. **Journal Of Cleaner Production**, v. 414, p. 137749, ago. 2023.

SUN, Peiqin; HENG, Mingxing; SUN, Shao-Hui; CHEN, Junwu. Analysis of liquid and solid products from liquefaction of paulownia in hot-compressed water. **Energy Conversion And Management**, v. 52, n. 2, p. 924-933, fev. 2011.

SWETHA, Authilingam; SHRIVIGNESHWAR, Sivakumar; GOPINATH, Kannappan Panchamoorthy; SIVARAMAKRISHNAN, Ramachandran; SHANMUGANATHAN, Rajasree; ARUN, Jayaseelan. Review on hydrothermal liquefaction aqueous phase as a valuable resource for biofuels, bio-hydrogen and valuable bio-chemicals recovery. **Chemosphere**, v. 283, p. 131248, nov. 2021.

TIMUNG, Robinson; GOUD, Vaibhav V.. Subcritical water hydrolysis of spent Java Citronella biomass for production of reducing sugar. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 11, p. 23128-23135, 2018.

TORRES-MAYANGA, P.C.; AZAMBUJA, S.P.H.; TYUFEKCHIEV, M.; TOMPSETT, G.A.; TIMKO, M.T.; GOLDBECK, R.; ROSTAGNO, M.A.; FORSTER-CARNEIRO, T.. Subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains: selective production of hemicellulosic sugars (c-5 sugars). **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 145, p. 19-30, mar. 2019.

TORRES-MAYANGA, P.C.; LACHOS-PEREZ, Daniel; REZENDE, C.A.; PRADO, J.M.; MA, Z.; TOMPSETT, G.T.; TIMKO, M.T.; FORSTER-CARNEIRO, T.. Valorization of coffee industry residues by subcritical water hydrolysis: recovery of sugars and phenolic compounds. **The Journal Of Supercritical Fluids**, v. 120, p. 75-85, fev. 2017.

VEDOVATTO, F.; UGALDE, G.; BONATTO, C.; BAZOTI, S. F.; TREICHEL, H.; MAZUTTI, M. A.; ZABOT, G. L.; TRES, M. V. Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 167, p. 105043, 2021.

VELVIZHI, G.; BALAKUMAR, K.; SHETTI, Nagaraj P.; AHMAD, Ejaz; PANT, Kamal Kishore; AMINABHAVI, Tejraj M.. Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy, **Bioresource Technology**, v. 343, 2022.

WANG K.; TESTER J. W. Sustainable management of unavoidable biomass wastes. **Green Energy and Resources**, v. 1, n 1, 2023.

WANGA, Y.; WANG, H.; LIN, H.; ZHENG, Y; ZHAO, J.; PELLETIER, A.; LI, K. Effects of solvents and catalysts in liquefaction of pinewood sawdust for the production of bio-oils, **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 158-167, 2013.

WERNER K., POMMER L., BROSTRÖM M., Thermal decomposition of hemicelluloses, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, 2014.

XIA, Changlei; PATHY, Abhijeet; PARAMASIVAN, Balasubramanian; GANESHAN, Prabakaran; DHAMODHARAN, Kondusamy; JUNEJA, Ankita; KUMAR, Deepak; BRINDHADEVI, Kathirvel; KIM, Sang-Hyoun; RAJENDRAN, Karthik. Comparative study of pyrolysis and hydrothermal liquefaction of microalgal species: analysis of product yields with reaction temperature. *Fuel*, v. 311, p. 121932, mar. 2022.

XIAO, Shaohua; LIU, Bing; WANG, Yimei; FANG, Zhongfeng; ZHANG, Zehui.. Efficient Conversion of Cellulose into Biofuel Precursor 5-hydroxymethylfurfural in Dimethyl Sulfoxide–ionic Liquid Mixtures. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 361-66, 2014.

XU, Y. H.; LI, M. F. Hydrothermal liquefaction of lignocellulose for value-added products: Mechanism, parameter and production application, **Bioresource Technology**, v. 342, 2021.

YAASHIKAA, P.R.; KUMAR, P. Senthil; VARJANI, Sunita J.; SARAVANAN, A. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants **Bioresource Technolog.**, v. 292, p. 122030, 2019.

YANG, Jie; HE, Quan (Sophia); YANG, Linxi. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. **Applied Energy**, v. 250, p. 926-945, set. 2019.

YANG, Jie; NASIRIAN, Nima; CHEN, Hao; NIU, Haibo; HE, Quan (Sophia). Hydrothermal liquefaction of sawdust in seawater and comparison between sodium chloride and sodium carbonate. **Fuel**, v. 308, p. 122059, jan. 2022.

YEDRO, F. M.; GARCÍA-SERNA, J.; CANTERO, D. A.; SOBRÓN, F.; COCERO, M. J. Hydrothermal hydrolysis of grape seeds to produce bio-oil. **RSC Advances**, v. 4, n. 57, p. 30332–30339, 2014.

YILDIRIR E. Chemical Recycling of Plastic Waste Via Hydrothermal Processing, Ph. D. Thesis. The University of Leeds, 2015.

YONG K. J.; WU T. Y. Recent advances in the application of alcohols in extracting lignin with preserved β -O-4 content from lignocellulosic biomass, **Bioresource Technology**, 2023.

YU, Shixin; ZHANG, Wen; DONG, Xiaowan; WANG, Fangshu; YANG, Wen; LIU, Changqing; CHEN, Dong. A review on recent advances of biochar from agricultural and forestry wastes: preparation, modification and applications in wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111638, fev. 2024.

ZABED, Hossain M.; AKTER, Suely; DAR, Mudasir A.; TULY, Jamila A.; ASWATHI, Mukesh Kumar; YUN, Junhua; LI, Jia; QI, Xianghui. Enhanced fermentable sugar production in lignocellulosic biorefinery by exploring a novel corn stover and configuring high-solid pretreatment conditions. **Bioresource Technology**, v. 386, p. 129498, out. 2023.

ZHANG, Man; TIAN, Rubo; TANG, Siyang; WU, Kejing; WANG, Binshen; LIU, Yingying; ZHU, Yingming; LU, Houfang; LIANG, Bin. The structure and properties of lignin isolated from various lignocellulosic biomass by different treatment processes. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 243, p. 125219, jul. 2023.

ZHAO, Yuan; LU, Kaifeng; XU, Hao; ZHU, Lingjun; WANG, Shurong. A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110706, abr. 2021

ZHOU, Xinxing; ZHAO, Jun; CHEN, Meizhu; ZHAO, Guangyuan; WU, Shaopeng. Influence of catalyst and solvent on the hydrothermal liquefaction of woody biomass. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126354, fev. 2022.

ZHU G., et al. Production of reducing sugars from bean dregs waste by hydrolysis in subcritical water, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, V. 90, Issue 2, p.182-186, 2011.

ZHU, Yunhua; BIDDY, Mary J.; JONES, Susanne B.; ELLIOTT, Douglas C.; SCHMIDT, Andrew J.. Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading. **Applied Energy**, v. 129, p. 384-394, set. 2014