

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

Henrique Nunes da Cunha

**PROCESSAMENTO SEQUENCIAL DE ENDOCARPO DE *BUTIA*
CAPITATA POR MEIO DE HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA E
LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA OBTENÇÃO DE DERIVADOS
LÍQUIDOS E SÓLIDOS**

Santa Maria, RS
2022

Henrique Nunes da Cunha

**PROCESSAMENTO SEQUENCIAL DE ENDOCARPO DE *BUTIA CAPITATA* POR
MEIO DE HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA E LIQUEFAÇÃO
HIDROTÉRMICA PARA OBTENÇÃO DE DERIVADOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Hoffmann

Santa Maria, RS
2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Cunha, Henrique Nunes da
PROCESSAMENTO SEQUENCIAL DE ENDOCARPO DE BUTIA
CAPITATA POR MEIO DE HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA E
LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA OBTENÇÃO DE DERIVADOS
LÍQUIDOS E SÓLIDOS / Henrique Nunes da Cunha.- 2022.
66 f.; 30 cm

Orientador: Ronaldo Hoffmann
Coorientador: Flávio Dias Mayer
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2022

1. Açúcares fermentescíveis 2. Plataformas químicas 3.
Bio-óleo 4. Biocarvão 5. Processamento de biomassa I.
Hoffmann, Ronaldo II. Dias Mayer, Flávio III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, HENRIQUE NUNES DA CUNHA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Henrique Nunes da Cunha

**PROCESSAMENTO SEQUENCIAL DE ENDOCARPO DE *BUTIA CAPITATA* POR
MEIO DE HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA E LIQUEFAÇÃO
HIDROTÉRMICA PARA OBTENÇÃO DE DERIVADOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS**

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

Aprovado em 30 de setembro de 2022

**Ronaldo Hoffmann, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)**

Germano Possani, Dr. (UFN)

Rodolfo Rodrigues, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2022

RESUMO

PROCESSAMENTO SEQUENCIAL DE ENDOCARPO DE *BUTIA CAPITATA* POR MEIO DE HIDRÓLISE COM ÁGUA SUBCRÍTICA E LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA OBTENÇÃO DE DERIVADOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS

AUTOR: Henrique Nunes da Cunha
ORIENTADOR: Prof. Dr. Ronaldo Hoffmann

O endocarpo do *Butia capitata* tem potencial para processamento em grande variedade de produtos. O processamento dessa biomassa por tecnologias ecologicamente amigáveis, como hidrólise com água subcrítica e liquefação hidrotérmica no mesmo equipamento e na mesma corrida experimental, foi investigado. Para hidrólise com água subcrítica, temperaturas de 230 e 260 °C e razões solvente/alimentação de 10 e 20 foram avaliadas em relação ao rendimento em açúcares fermentáveis e produtos químicos de plataforma. Para a liquefação hidrotérmica, estudou-se o efeito das temperaturas de 330 e 360 °C e da estratégia de processamento, com ou sem hidrólise antes da liquefação hidrotérmica, sobre o rendimento de bio-óleo e biocarvão. Os maiores rendimentos de açúcares fermentescíveis ($5,26 \pm 0,31$ g/100 g biomassa) foram obtidos por hidrólise com água subcrítica a 260 °C e razão solvente/alimentação de 20. Para o processo de liquefação hidrotérmica, houve o maior rendimento de bio-óleo ($25,30 \pm 2,13$ g/100g biomassa) utilizando o processo de liquefação em uma única etapa a 360 °C e razão solvente/alimentação de 20.

Palavras-chave: Açúcares fermentescíveis. Plataformas químicas. Bio-óleo. Biocarvão. Processamento de biomassa.

ABSTRACT

SEQUENTIAL PROCESS OF SUBCRITICAL WATER HYDROLYSIS AND HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF *BUTIA CAPITATA* ENDOCARP TO OBTAIN LIQUID AND SOLID DERIVATIVES

AUTHOR: Henrique Nunes da Cunha
ADVISOR: Prof. Dr. Ronaldo Hoffmann

Butia capitata endocarp has potential to processing into wide variety of products. The processing of this biomass by environmentally friendly technologies such as subcritical water hydrolysis and hydrothermal liquefaction in the same equipment and in the same experimental run was investigated. For subcritical water hydrolysis, temperatures of 230 and 260 °C and solvent/feed ratios of 10 and 20 were evaluated in relation to yield in fermentable sugars and platform chemicals. For hydrothermal liquefaction, the effect of temperatures of 330 and 360 °C and the processing strategy, with or without subcritical water hydrolysis prior to hydrothermal liquefaction, on the yield of biocrude-oil and biochar were studied. The highest yields of fermentable sugars (5.26 ± 0.31 g/100 g *Butia capitata* endocarp) were obtained by subcritical water hydrolysis at 260 °C and solvent/feed ratio of 20. For the hydrothermal liquefaction process, there was the highest yield of biocrude oil (25.30 ± 2.13 g/100g *Butia capitata* endocarp) using liquefaction in a single step at 360 °C and solvent/feed ratio of 20.

Keywords: Fermentable sugars. Platform chemicals. Biocrude oil. Biochar. Biomass processing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Frutos de butiá; (b) Corte transversal de um butiá (1: epicarpo; 2: mesocarpo; 3: endocarpo; 4: semente).....	13
Figura 2 – Endocarpo de butiá após remoção da amêndoa.....	14
Figura 3 – Reação da ligação glicosídica β -1,4.....	15
Figura 4 – Regiões amorfa e cristalina de uma cadeia de celulose.	16
Figura 5 – Representação da estrutura química da (a) hemicelulose, (b) xilose, (c) arabinose e (d) ácido α -D-4-metilglucurônico.....	18
Figura 6 – Representação da lignina, celulose e hemicelulose na estrutura lignocelulósica da biomassa.....	19
Figura 7 – Diagrama de fases da água.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre trabalhos recentes com hidrólise com água subcrítica	26
Tabela 2 – Informações sobre trabalhos recentes com liquefação hidrotérmica.....	29

LISTA DE SIGLAS

AR	Açúcares redutores
HAS	Hidrólise com água subcrítica
LHT	Liquefação hidrotérmica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	11
1.1.1	Objetivo geral	11
1.1.2	Objetivos específicos	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	BUTIÁ (<i>BUTIA CAPITATA</i>)	13
2.2	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	14
2.2.1	Celulose	15
2.2.2	Hemicelulose	17
2.2.3	Lignina	19
2.6	PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	20
2.6.1	Processos de conversão ambientalmente amigáveis	21
2.6.1.1	Hidrólise com água subcrítica	23
2.6.1.2	Liquefação hidrotérmica	27
2.7	ESTADO DA ARTE	30
3	ARTIGO – Submetido a Periódico Internacional em 13/09/2022	31
4	CONCLUSÕES	57
4.2	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Butia capitata é uma espécie de árvore frutífera da América do Sul, pertencente à família Arecaceae, sendo encontrada, no Brasil, predominantemente no estado do Rio Grande do Sul (HOFFMANN *et al.*, 2014). Em solo gaúcho, estima-se que 5.346 hectares de butiazais estejam distribuídos por diversos municípios, sendo as maiores concentrações nas mesorregiões sudoeste e metropolitana (AMBROSINI *et al.*, 2021).

O butiá é formado basicamente pela polpa e pelo endocarpo, onde ficam contidas as sementes. Os produtos derivados do butiá mais conhecidos são licor, geleia, sorvetes e sucos, todos baseados no processamento da polpa, restando como resíduos o endocarpo e as sementes (RIVAS; BARBIERI, 2018).

As atividades agroindustriais, em geral, produzem fontes renováveis, abundantes e baratas de biomassa lignocelulósica na forma de resíduos (SELLIN *et al.*, 2022). Nesse sentido, a indústria de butiá produz, como um de seus resíduos, o endocarpo, que é considerado uma fonte de biomassa lignocelulósica ainda inexplorada (CRUZ *et al.*, 2017).

Existem algumas características fundamentais a serem consideradas para que uma biomassa processada possa ser industrialmente viável, como a mínima degradação dessa, a máxima recuperação dos seus componentes e baixo consumo energético no seu processamento (HRNČIČ *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2016). A hidrólise com água subcrítica (HAS) é uma tecnologia de processamento de biomassa lignocelulósica que cumpre os requisitos citados, sendo considerada ambientalmente amigável por utilizar água na conversão da biomassa em açúcares fermentescíveis, que posteriormente podem ser fermentados para a produção de etanol (XU *et al.*, 2015).

As principais vantagens da HAS são o baixo tempo de reação, em comparação com a hidrólise enzimática, e a ausência da necessidade de neutralização da solução, como ocorre na hidrólise ácida (LI *et al.*, 2016; POURALI *et al.*, 2009). A HAS foi objeto de pesquisa de diferentes autores, como Lachos-Perez *et al.* (2016), que utilizaram bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima, e Vedovatto *et al.* (2021), que tiveram como biomassa a casca de grão de soja.

Outra tecnologia que cumpre com os requisitos necessários para o processamento de biomassa lignocelulósica é a liquefação hidrotérmica (LHT). Esta também é ambientalmente amigável pelo fato de poder utilizar água (COUTO, 2016)

para a conversão do material em biocarvão e bio-óleo (PETERSON *et al.*, 2008). Ao contrário da pirólise e gaseificação, por exemplo, a LHT não precisa de secagem completa antes de ser processada, o que pode levar a um balanço energético favorável em comparação a esses dois processos (CHEN *et al.*, 2014). A LHT foi realizada em diferentes trabalhos, como no de Yedro *et al.* (2018), que utilizaram semente de uva como matéria-prima, e no de Gollakota & Savage (2019), que usaram como biomassa a quitina.

Tendo em vista a produção do endocarpo como um resíduo do processamento do butiá, verifica-se a necessidade de seu aproveitamento. Neste sentido, esta pesquisa tem como foco investigar a produção integrada de açúcares fermentescíveis, biocarvão e bio-óleo a partir do endocarpo do butiá, fazendo-se uso sequencial das tecnologias de HAS e LHT em uma mesma unidade experimental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o processamento da biomassa lignocelulósica de endocarpo de butiá residual por meio de hidrólise com água subcrítica e sequencial liquefação hidrotérmica, visando à obtenção de açúcares fermentescíveis, plataformas químicas, bio-óleo e biocarvão.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar a composição lignocelulósica, a área superficial e o poder calorífico superior do endocarpo de butiá;
2. Avaliar as condições de hidrólise com água subcrítica do endocarpo de butiá por meio dos parâmetros temperatura e razão solvente/alimentação para operação em modo semi-contínuo;
3. Caracterizar o meio hidrolisado em termos de rendimento e composições de açúcares fermentescíveis e plataformas químicas;
4. Avaliar as condições de liquefação hidrotérmica do endocarpo de butiá residual utilizando água como solvente por meio dos parâmetros temperatura e razão solvente/alimentação para operação em modo semi-contínuo;

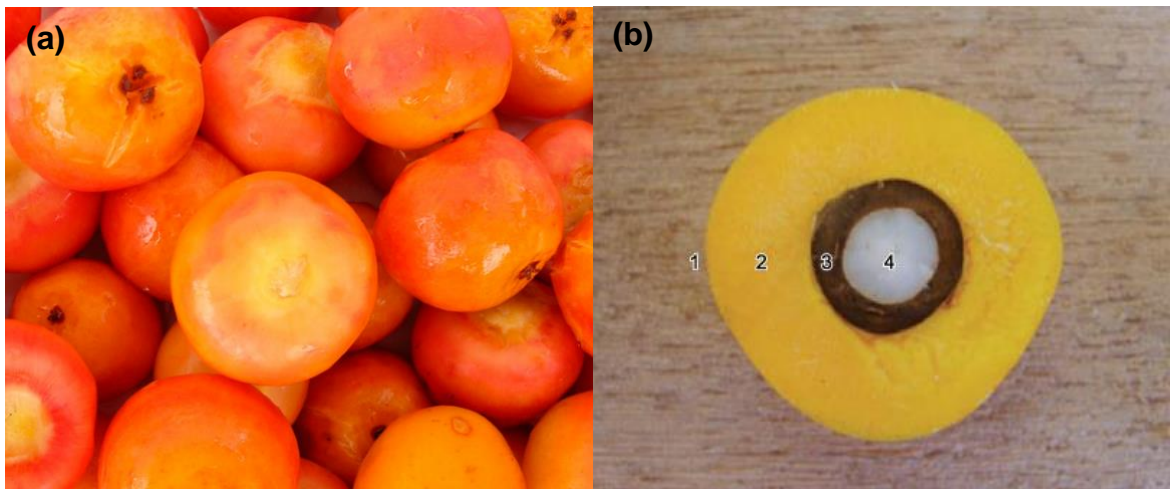
5. Caracterizar o material sólido obtido após a hidrólise e liquefação hidrotérmica, e apenas liquefação hidrotérmica em termos da área superficial e poder calorífico superior;
6. Avaliar o rendimento de bio-óleo obtido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BUTIÁ (*BUTIA CAPITATA*)

O fruto da palmeira *Butia capitata*, denominado butiá (Figura 2a), tem formato ovoide, mede 1,8~2,6 x 1,4~3,2 cm e possui coloração variando entre amarelo e laranja e sabor ácido-doce (BOEING *et al.*, 2020). A massa total do fruto é de 7 a 14 g e, desse peso, 64 a 71 % é de polpa, composta por epicarpo e mesocarpo, 21 a 35 % é de endocarpo e 1 a 8 % é de semente (RIVAS; BARBIERI, 2018). A Figura 2b mostra como estão dispostas essas partes do butiá.

Figura 1 – (a) Frutos de butiá; (b) Corte transversal de um butiá (1: epicarpo; 2: mesocarpo; 3: endocarpo; 4: semente)



Fonte: adaptado de (a) Rivas & Barbieri (2018); (b) de Moura *et al.* (2010).

A polpa do butiá, carnosa e fibrosa, possui teores consideráveis de vitamina C (GENOVESE *et al.*, 2008), sendo aproveitada de diversas maneiras como *in natura*, na forma de suco, sorvete, licor etc. (DOS SANTOS CRUXEN *et al.*, 2017). As sementes, contidas no endocarpo geralmente nas quantidades de 1 a 3, podem ser aproveitadas na produção de óleo comestível (DE MOURA *et al.*, 2010).

O endocarpo não é utilizado na produção alimentícia derivada do butiá e acaba se tornando um resíduo (RIVAS; BARBIERI, 2018), que pode ser utilizado como

material adsorvente (KERKHOFF *et al.*, 2021) e como fonte de biomassa lignocelulósica (MUMBACH *et al.*, 2022). O rendimento estimado da plantação de butiá é de 22.048 kg de fruta por hectare ao ano, sendo 53 kg por árvore (LORENZI *et al.*, 2010), o que resulta em um rendimento estimado de endocarpo de 4.630 a 7.717 kg por ano. A Figura 3 mostra o endocarpo de butiá residual, após remoção da semente.

Figura 2 – Endocarpo de butiá após remoção da semente.



Fonte: autor.

2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A demanda energética e a geração de resíduos têm aumentado significativamente no mundo nas últimas décadas devido ao rápido crescimento populacional, urbanização e desenvolvimento industrial (SARKER *et al.*, 2021; NANDA; BERRUTI, 2020). O uso extensivo de combustíveis fósseis nos setores industrial, doméstico e de transportes gera uma grande quantidade de gases de efeito estufa, os quais causam poluição do meio ambiente e aumento no aquecimento global e nas mudanças climáticas (FAWZY *et al.*, 2020). Como resultado, tem se procurado rotas alternativas para a produção de energia. Alinhado a isso, importantes instituições de vários países têm tentado implementar uma estrutura reguladora compartilhada

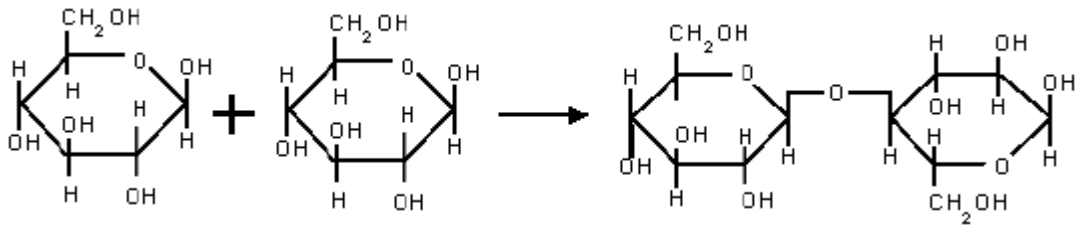
para promover o uso de energias renováveis, diversificando, assim, as fontes de oferta de energia por meio da substituição de fontes de energia convencionais (TURSI, 2019).

Dentro do contexto de energias renováveis surge a biomassa, que é definida como toda a matéria orgânica existente no nosso planeta e é uma das fontes de energia mais abundantes para o ser humano (WANG *et al.*, 2016). Especificamente, uma importante fonte de biomassa é representada pelos resíduos agroindustriais. Essa importância se deve ao grande volume de produções agrícola e agroindustrial, que geram proporcionais quantidades de resíduos (ROY *et al.*, 2015).

A biomassa lignocelulósica é composta, basicamente, por celulose, hemicelulose e lignina, as quais constituem a matéria lignocelulósica. Em termos proporcionais, há 50 a 77 % em massa de celulose e hemicelulose e 5 a 25 % em massa de lignina (MOHAN *et al.*, 2015). A dificuldade em lidar com a biomassa está na sua alta complexidade estrutural, que torna difícil sua utilização direta para a produção de energia (ZHU *et al.*, 2016). A compreensão dessa estrutura e da sua possível utilização é fundamental na escolha adequada da tecnologia a ser utilizada em seu processamento visando aproveitamento após agregação de valor.

2.2.1 Celulose

A celulose está presente na parede celular de plantas altas, em organismos marinhos e até mesmo pode ser criada por meio de biossíntese microbiana (algas, fungos e bactérias) (LIU *et al.*, 2020a, 2020b). Independentemente da fonte, a estrutura química da celulose é constituída pela mesma cadeia polimérica, composta por unidades de D-glicose conectadas por meio de ligações glicosídicas β -1,4 (LIU *et al.*, 2021). A formação dessa ligação se dá conforme a Figura 3, resultando no dímero celobiose e, sequencialmente, no polímero celulose (PITARELO, 2007).

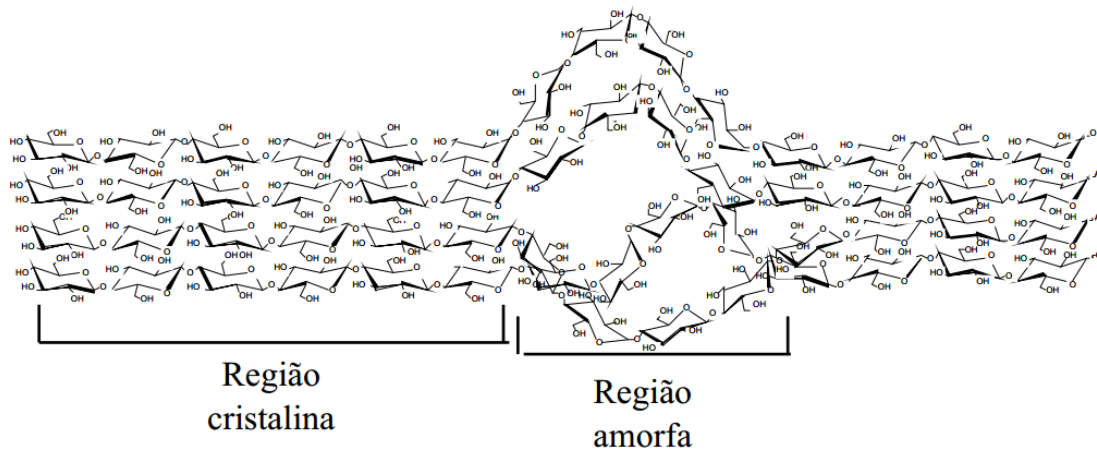
Figura 3 – Reação da ligação glicosídica β -1,4

Fonte: Bevilaqua (2010).

Cada unidade de glicose possui grupos hidroxila nos carbonos 2, 3 e 6, que podem formar ligações de hidrogênio dentro e entre as macromoléculas de celulose. Devido a isso, esses grupos hidroxila e sua capacidade de formar ligações de hidrogênio têm papéis cruciais na organização cristalina e parcialmente amorfa da macromolécula de celulose e nas suas propriedades físico-químicas (MOON *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2020).

O comprimento da cadeia depende da fonte da celulose, sendo, em geral, de 10.000 unidades de glicose (KLEMM *et al.*, 2005). Essas cadeias de celulose são unidas por meio de ligações de hidrogênio para formar unidades maiores, as microfibrilas (SORIEUL *et al.*, 2016). Dentro de cada microfibrila, a cadeia molecular de celulose é dividida em partes com a estrutura organizada (regiões cristalinas) e partes com a estrutura desorganizada (regiões amorfas), entrelaçadas de forma a evitar penetração de moléculas de água e enzima, formando um conjunto insolúvel em água (ABDULLAH *et al.*, 2014; BRETHAUER; WYMAN, 2010; LEE *et al.*, 2014). A Figura 4 mostra a estrutura da celulose, enfatizando a diferença entre as regiões cristalina e amorfa.

Figura 4 – Regiões amorfa e cristalina de uma cadeia de celulose



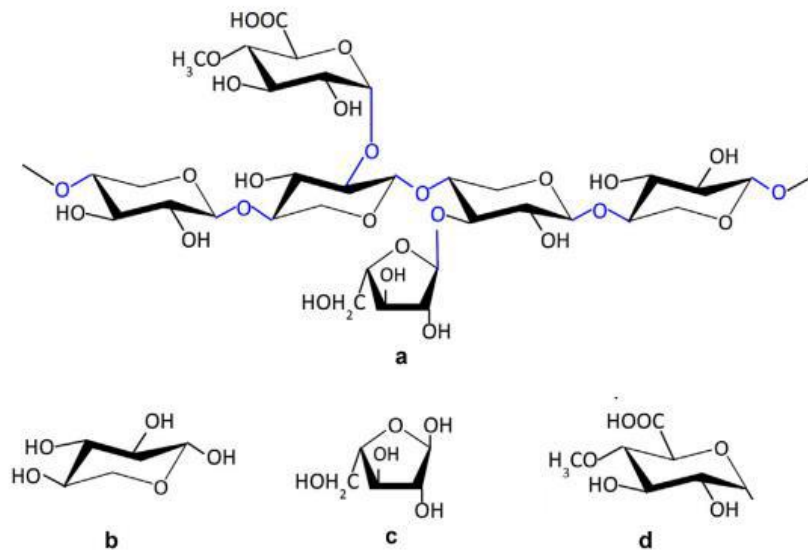
Fonte: Farinas (2011).

Além das regiões cristalina e amorfa, a estrutura da celulose contém vários tipos de irregularidade, como dobras e torções das microfibrilas e espaços vazios (microporos na superfície e capilares) (ABDULLAH *et al.*, 2014). A cristalinidade da celulose tem seu índice (Crl) definido como a porcentagem de região cristalina presente na celulose total, fornecendo uma indicação da reatividade do substrato. A maior parte dos métodos usados para aferir o Crl é baseada em difração de raios-X, uma vez que este permite que mudanças estruturais sejam monitoradas sob diferentes tratamentos (PETER, 2010).

2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polímero mais abundante do planeta terra, perdendo apenas para a celulose, e consiste em um heteropolímero com diversas estruturas, desde linear até altamente ramificada. Essas estruturas dependem do tipo do principal açúcar presente, sendo os principais na maioria das hemiceluloses as pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, manose e galactose) (DUTTA; CHAKRABORTY, 2019; SCHELLER; ULVSKOV, 2010). Além desses açúcares, estão presentes também na celulose os ácidos hexurônicos, como o ácido α -D-4-metilglucurônico (ZHONG *et al.*, 2015). A Figura 5 ilustra a estrutura da hemicelulose e seus principais componentes.

Figura 5 – Representação da estrutura química da (a) hemicelulose, (b) xilose, (c) arabinose e (d) ácido α -D-4-metilglucurônico



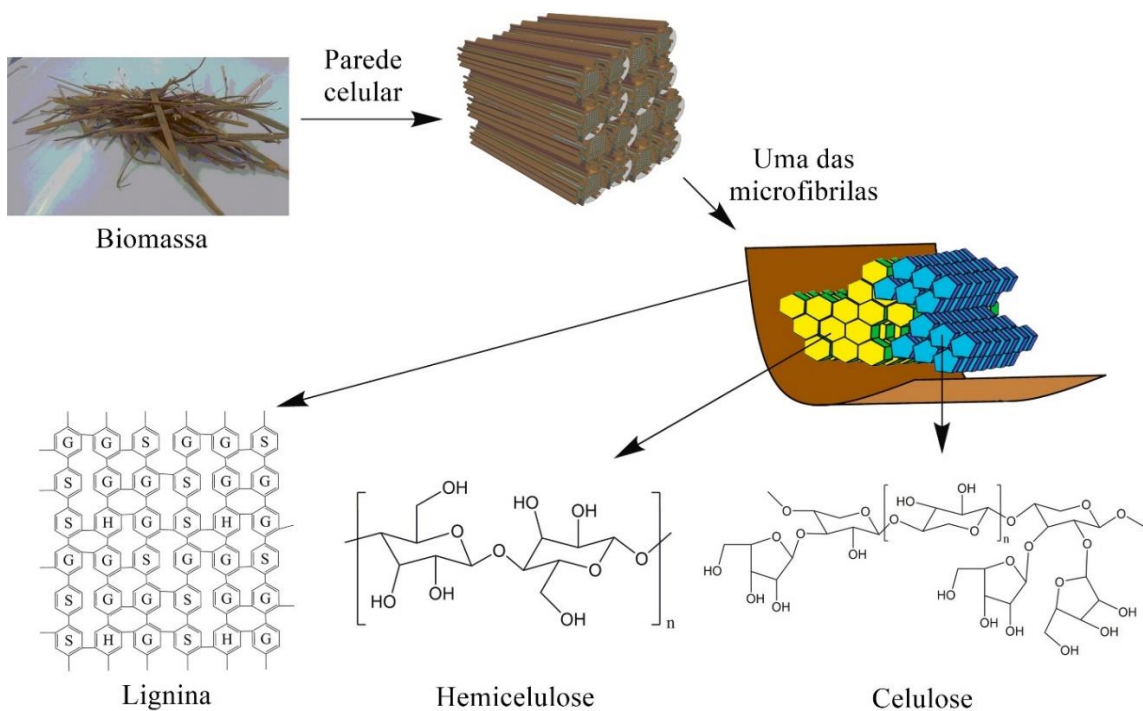
Fonte: adaptado de Zhong *et al.*, (2015).

O Crl da hemicelulose, por sua vez, é menor do que o da celulose, devido ao elevado número de cadeias laterais unidas à cadeia principal. Essas cadeias laterais são constituídas basicamente por ácido acético, pentoses, hexoses e ácidos hexurônicos, que também são responsáveis pela solubilidade em água e bases (KOTARSKA *et al.*, 2015). A solubilidade de alguns dos componentes da hemicelulose em água varia proporcionalmente à temperatura, em ordem crescente: galactose, arabinose, glicose, xilose e manose. Esse processo começa no intervalo de 150 a 180 °C e depende também de outros parâmetros além da temperatura, como umidade e pH (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). A hemicelulose tem, entre suas funções, constituir ligações entre a lignina e as fibras de celulose, o que confere alta rigidez devido à integração entre esses três componentes (ÁLVAREZ *et al.*, 2016).

2.2.3 Lignina

A Lignina é um polímero aromático complexo amorfo, com estrutura de ligações cruzadas, e faz parte da parede celular das plantas, auxiliando-as na construção de estruturas químicas rígidas, impermeáveis e resistentes a ataques microbiológicos e mecânicos (BRODEUR *et al.*, 2011; ZAKZESKI *et al.*, 2010). A lignina deriva de três álcoois hidroxicinâmicos: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. Posteriormente à lignificação, estes monolignóis metoxilados dão origem às unidades p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) no polímero (RENCORET *et al.*, 2017). Na natureza, a lignina geralmente forma ligações do tipo éter ou ester com a hemicelulose, a qual é associada a celulose (CHIO *et al.*, 2019). A Figura 6 representa os três componentes na biomassa.

Figura 6 – Representação da lignina, celulose e hemicelulose na estrutura lignocelulósica da biomassa



Fonte: adaptado de Chio *et al.* (2019).

Devido à alta presença de anéis aromáticos, a lignina é fonte de produtos químicos com maior valor agregado após tratamentos termoquímicos de despolimerização, visando o rompimento das ligações, os quais demandam alta energia devido a estabilidade térmica da lignina (SINGH *et al.*, 2014). Além disso, a recalcitrância da lignina frente a processos físico e bioquímicos, como hidrólise, cria um obstáculo no uso da biomassa lignocelulósica para a produção de biocombustíveis e bioquímicos de alto valor agregado (KAMIMURA *et al.*, 2019).

2.6 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A biomassa pode ser convertida em várias formas úteis de energia utilizando diferentes processos (ADAMS *et al.*, 2018). São várias as tecnologias existentes com diferentes características e baseadas em diferentes métodos, de forma que é necessário ter conhecimento das propriedades da biomassa para testar uma tecnologia que possa ser eficiente.

Os métodos para conversão de biomassa lignocelulósica mais conhecidos são o mecânico, químico, bioquímico e termoquímico. No primeiro é realizada apenas a redução de tamanho da matéria-prima, enquanto no segundo ocorre mudança na estrutura química das moléculas por meio de reações com outras substâncias (CHERUBINI, 2010).

Os processos de conversão de biomassa que envolvem o método bioquímico mais conhecidos são a digestão anaeróbica e a fermentação (OSMAN *et al.*, 2021). Esta lança mão de atividade biológica conjugada com existência de ar, caso da fermentação aeróbica, ou sem a presença de ar, caso da fermentação anaeróbica (KARIMI *et al.*, 2021). Aquela, por sua vez, é um processo de recuperação baseado na conversão de substratos orgânicos biodegradáveis em biogás renovável. Esse processo é feito por organismos anaeróbicos em um ambiente sem oxigênio (KAINTHOLA *et al.*, 2019). Anteriormente à fermentação é necessária hidrólise da biomassa lignocelulósica para convertê-la em açúcares fermentescíveis. Estes, por sua vez, podem ser convertidos em etanol por meio da fermentação (CHERUBINI, 2010).

Em relação ao método termoquímico, os processos mais conhecidos são a combustão direta, hidrólise, liquefação hidrotérmica, pirólise e gaseificação. Na prática, em todos esses métodos, a biomassa é decomposta em condições

operacionais controladas a fim de produzir uma substância sólida, líquida ou gasosa que precisará de um processo suplementar para biocombustível líquido (RAHEEM *et al.*, 2015). Os processos termoquímicos também podem ser classificados quanto a temperatura utilizada: baixa temperatura, nos quais geralmente a temperatura é menor do que 300 °C, como a torrefação, e alta temperatura, cuja operação se dá com mais de 300 °C, como os casos da gaseificação, combustão e pirólise (QUERESHI *et al.*, 2021).

A combustão de biomassa, o mais conhecido processo que envolve o método termoquímico, está ligada com o início da civilização humana e pode ser descrita como um grupo de reações químicas envolvendo a formação dióxido de carbono e água, resultado da transformação de carbono e hidrogênio, respectivamente, por meio de reações de oxidação (MLADENOVIC *et al.*, 2018; YANG, W. *et al.*, 2021). Na prática, a combustão direta pode ser utilizada para gerar energia na forma de calor, como numa caldeira de produção de vapor, ou para geração de energia diretamente de forma simultânea (cogeração), como eletricidade por meio de turbinas (NATARAJAN; *et al.*, 1998).

2.6.1 Processos de conversão ambientalmente amigáveis

Dentre os processos de conversão de biomassa que utilizam métodos termoquímicos há, além da combustão direta, a hidrólise, pirólise, liquefação hidrotérmica e gaseificação, os quais são ambientalmente amigáveis (OSMAN *et al.*, 2021). A pirólise é um dos processos termoquímicos mais usados para degradar biomassa carbonácea, como celulose, hemicelulose e lignina (ARAVIND *et al.*, 2020). A pirólise gera biocombustíveis sólido, líquido e gasoso em uma atmosfera sem oxigênio via reação endotérmica (PERKINS *et al.*, 2018). O rendimento de produtos da pirólise é influenciado por fatores relativos à matéria-prima, como composição, estrutura e complexidade. Além desses, a pirólise pode ser impactada por parâmetros como tamanho de partícula, temperatura, taxa de calor, tempo de residência, tipo de gás inerte, fluxo de gás inerte, tipo de catalisador etc. (AZIZI *et al.*, 2018).

A gaseificação é um processo em que materiais carbonáceos são termoquimicamente convertidos em gases de valor agregado, comumente chamados de gases de síntese, na presença de um agente de gaseificação, como ar, oxigênio, vapor, dióxido de carbono ou uma combinação deles a temperatura acima de 700 °C.

Primariamente, o gás produzido consiste em CO, H₂, CO₂ e CH₄ (SHAHABUDDIN *et al.*, 2020). Em geral, o processo de gaseificação é dividido em quatro etapas: (1) aquecimento ou secagem (100 a 200 °C), a fim de diminuir a umidade, (2) pirólise, (3) oxidação ou combustão parcial e (4) gaseificação (THOMSON *et al.*, 2020). A eficiência do processo é influenciada por diferentes parâmetros operacionais como composição da matéria-prima, umidade, cinzas, granulometria, pressão, temperatura, tipo de gaseificador, agentes de gaseificação, razão de equivalência e razão vapor/biomassa (DÍAZ GONZÁLEZ *et al.*, 2020).

A hidrólise, por sua vez, é um processo que serve para a obtenção de açúcares e pode ser realizada de diferentes maneiras, a destacar as rotas ácida, enzimática e com água subcrítica. Durante a hidrólise, a biomassa lignocelulósica é hidrolisada em monômeros livres que, por sua vez, podem ser convertidos em bioetanol por meio de fermentação (LIMAYEM; RICKE, 2012; SANTOS *et al.*, 2012).

A hidrólise ácida pode ser conduzida com ácido concentrado ou diluído. O processo é feito sob condições de alta temperatura e pressão, com tempo de reação entre alguns segundos ou minutos (BERNARDES COSTA *et al.*, 2021). Nessas condições e usando ácido concentrado pode ocorrer a produção de plataformas químicas, as quais são definidas como químicos que podem servir como substrato para a produção de vários outros produtos de alto valor agregado (TAKKELLAPATI *et al.*, 2018). As quantidades percentuais de celulose, hemicelulose e lignina, o pré-tratamento usado, a temperatura, o tempo de reação e a utilização ou não de catalisadores definem a natureza e a concentração dessas (ROSSELL, 2006). A hidrólise com ácido diluído também é conduzida em semelhantes condições de temperatura e pressão e tempo de reação que a feita com ácido concentrado. No caso do processo com ácido diluído, geralmente lança-se mão de uma solução de aproximadamente 1 % de H₂SO₄ (BALAT, 2011).

Na hidrólise enzimática ocorre o emprego do complexo enzimático celulase, que degrada a celulose, e das enzimas que degradam a hemicelulose, como aglucuronidase, acetilsterase, xilanase, β-xilosidase, galactomanase e glucomanase. No caso das celulases o processo catalítico consiste basicamente na adsorção dessas enzimas na superfície do substrato, levando a quebra das ligações dos polímeros. Ao determinar a taxa de hidrólise, é importante considerar a acessibilidade da enzima aos sítios de adsorção na estrutura cristalina da celulose (MODENBACH; NOKES, 2013; VIIKARI; VEHEMAANPERÄ; KOIVULA, 2012). Tendo

isso em vista, o pré-tratamento acaba se tornando uma etapa fundamental, uma vez que este promove o aumento da área superficial e, conseqüentemente, facilita a adsorção das enzimas (CABIAC *et al.*, 2011). Além disso, fatores como pH, temperatura e presença de inibidores devem ser levados em consideração, uma vez que também influenciam a atividade enzimática (JEYA *et al.*, 2012). Os produtos da hidrólise geralmente são açúcares redutores (AR), como glicose e xilose (BALAT, 2011).

Para a obtenção de açúcares fermentescíveis, biocarvão e bio-óleo, é importante selecionar a rota tecnológica correta para o processamento da biomassa. Nesse sentido, destacam-se a hidrólise com água sub/supercrítica e a liquefação hidrotérmica, por serem ambientalmente amigáveis devido ao fato de utilizarem água como solvente para a conversão de biomassa, reduzindo o uso de solventes orgânicos (XU *et al.*, 2015).

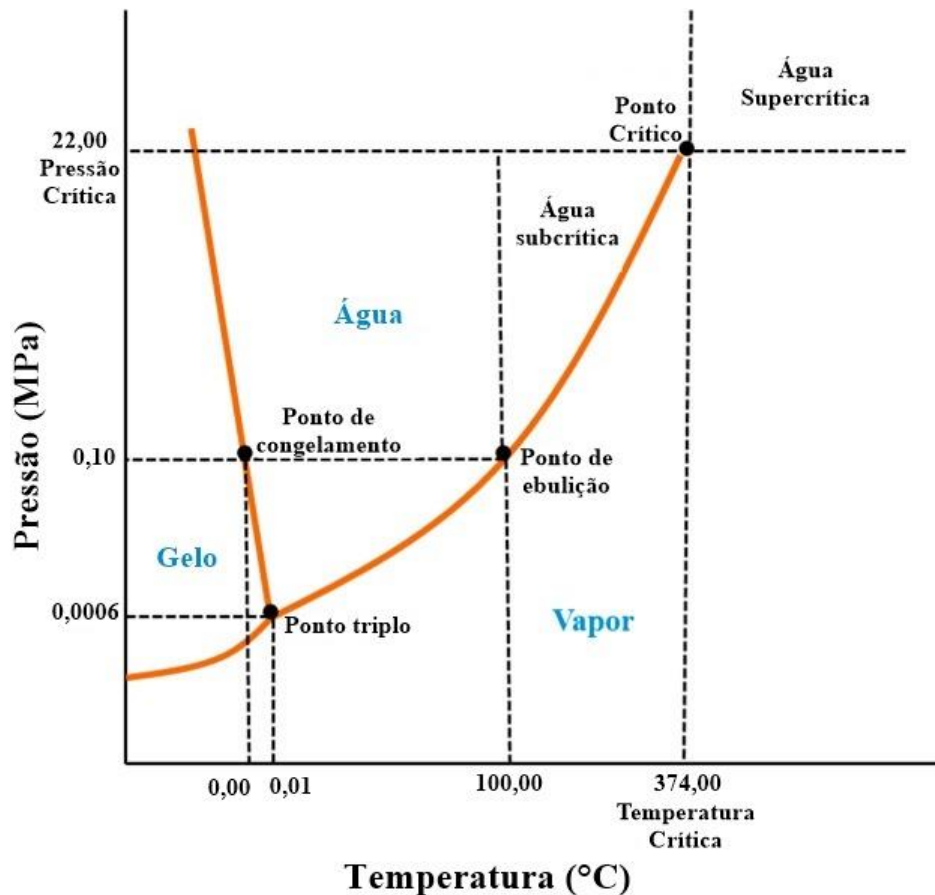
2.6.1.1 Hidrólise com água subcrítica

Água subcrítica é a fase líquida em que a temperatura fica entre 100 e 374 °C e a pressão entre 1 e 220 bar ou, em outras palavras, entre os pontos de ebulição e crítico, conforme ilustra a Figura 7. Algumas propriedades da água mudam com a elevação da temperatura, como a viscosidade, a difusividade, a polaridade, a constante dielétrica e a densidade (ZHANG, J. *et al.*, 2020). A diminuição da viscosidade e o aumento da difusividade levam ao aumento na penetração na estrutura complexa das matrizes lignocelulósicas (COCERO *et al.*, 2018). Além disso, o aumento da constante de dissociação a torna um ácido ou base forte, fazendo com que aja como reagente, solvente e catalisador. Por fim, a redução da constante dielétrica aumenta a solubilidade em compostos orgânicos (NOVO *et al.*, 2015).

A hidrólise com água subcrítica, assim como os outros processos já mencionados, pode converter biomassa lignocelulósica em produtos com mais alto valor agregado (TORRES MAYANGA, 2016). O experimento geralmente ocorre em temperaturas entre 150 e 220 °C sendo que para processos em batelada há aplicação de pressão externa utilizando gases inertes como N₂, Ar e CO₂, a fim de aumentar a atividade hidrolítica (ABAIDE *et al.*, 2019a). Além disso, a HAS dispensa a utilização de solventes orgânicos e posterior neutralização, fazendo com que possa ser considerada sustentável (REDDY *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2016). Os produtos da HAS

são os açúcares fermentescíveis como glicose, frutose, galactose, manose, xilose, arabinose e bioprodutos, como ácidos orgânicos e inibidores (PRADO *et al.*, 2014).

Figura 7 – Diagrama de fases da água



Fonte: adaptado de Sarker *et al.* (2021).

Dentre as desvantagens do uso de água subcrítica está a complexidade do equipamento utilizado, que deve ter especificações rigorosas, robustez e rápido alívio de pressão devido a altas temperatura e pressão em que o processo ocorre (YANG, T. *et al.*, 2017). Ainda em relação a operação, a obtenção da água em condições sub/supercríticas demanda alto consumo energético (ZHANG, S. *et al.*, 2017). Outra desvantagem da água próxima ou acima do seu ponto crítico é a produção de compostos inibidores da fermentação e produtos de degradação. Tendo isso em vista, foi escolhida a água subcrítica devido ao fato de a hidrólise com essa ser atribuída

uma menor produção dessas substâncias indesejadas. Na hidrólise com água supercrítica há um alto rendimento de plataformas químicas, como furfural, eritrose e outros não-fermentescíveis (ZHAO *et al.*, 2009). Alguns trabalhos recentes foram reportados com foco na obtenção de produtos de maior valor agregado por meio de hidrólise subcrítica, conforme demonstrado na Tabela 1.

A Tabela 1 mostra diferentes condições operacionais sob as quais a HAS pode ser conduzida. Nos experimentos em batelada, não há correntes de entrada nem de saída, ou seja, a biomassa e a água ficam juntas durante o tempo determinado. No modo semi-contínuo, por sua vez, as reações ocorrem por meio de um leito fixo de biomassa que fica em contato com a água subcrítica. Essa última passa pelo leito em um fluxo contínuo.

Ainda na Tabela 1, pode-se observar que todos os experimentos foram conduzidos em temperaturas iguais ou superiores a 150 °C e com pressões entre 15 e 25 MPa. O motivo de usar essas condições é a solubilidade da matéria orgânica constituinte da biomassa quando em água a altas temperaturas e pressões. Além disso, é possível notar que os tempos reacionais foram relativamente pequenos, de no máximo 30 minutos, e que, para os experimentos conduzidos em modo semicontínuo, a vazão foi de 10 a 30 mL/min. Os rendimentos de açúcares redutores, por sua vez, ficaram entre 10 e 43 g de açúcares por 100 g de biomassa.

Tabela 1 – Informações sobre trabalhos recentes com hidrólise com água subcrítica

Biomassa	Condições operacionais	Rendimento de AR*	Referência
Casca de grão de soja	Semicontínuo Temperatura: 220 °C Pressão: 25 MPa Tempo: 3 min Vazão: 30 mL/min	10,15 %	(VEDOVATTO <i>et al.</i> , 2021)
Bambu	Batelada; Temperatura: 180 °C Pressão: 10 bar Tempo: 25 min	42,21 %	(MOHAN <i>et al.</i> , 2015)
Casca de arroz	Semicontínuo Temperatura: 220 °C Pressão: 25 MPa Tempo: 15 min Vazão: 15 mL/min	18,3 %	(ABAIDE <i>et al.</i> , 2019a)
Bagaço de cana-de-açúcar	Semicontínuo Temperatura: 150 a 200 °C Pressão: 10 a 15 MPa Tempo: 20 min Vazão: 12,5 mL/min	15,9 %	(LACHOS-PEREZ <i>et al.</i> , 2016)
Palha de arroz	Semicontínuo Temperatura: 220 °C Pressão: 25 MPa Tempo: 15 min Vazão: 10 mL/min	33,4 %	(ABAIDE <i>et al.</i> , 2019b)

* equivale a g de açúcares redutores/100 g de biomassa.

Fonte: autor.

2.6.1.2 Liquefação hidrotérmica

A liquefação é definida como um processo termoquímico em que a matéria-prima lignocelulósica, seja ela seca ou úmida, é efetivamente decomposta em bio-óleo e biocarvão (GUO *et al.*, 2015). Os principais parâmetros que influenciam diretamente a liquefação são a composição da biomassa, tamanho de partícula, pressão, temperatura, taxa de calor, tempo de residência e razão alimentação/solvente. Em geral, a liquefação é operada sob condições variando entre 250 a 500 °C e 5 a 35 MPa, respectivamente, e tempo de contato de 5 a 50 minutos. O processo é conduzido na presença de solventes como água sub/supercrítica, solventes orgânicos e misturas de água e solvente orgânico (AKALIN *et al.*, 2017; YANG, J. *et al.*, 2019).

A LHT, que utiliza água como solvente, tem numerosas vantagens em relação a solventes orgânicos convencionais devido a sua ocorrência natural na biomassa e por ser ambientalmente amigável. Ao contrário da água em condições ambientes, a água comprimida em estado líquido nas condições de temperatura e pressão de 374 °C e 22,064 MPa, respectivamente, gera mais íons de produtos iônicos (como H_3O^+ e OH). A proximidade das condições citadas faz com que as propriedades físico-químicas da água, como densidade, viscosidade, constante dielétrica, polaridade e permissividade mudem (ARUN *et al.*, 2021). A diminuição na viscosidade e na constante dielétrica e o enfraquecimento das ligações de hidrogênio da água aumentam a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos associados com o aumento na atividade catalítica de reações ácido-base. Isso resulta na conversão de biomassa em quatro partes principais: biocombustível cru (bio-óleo), produtos solúveis em água, resíduos sólidos e gases (OSMAN *et al.*, 2021).

Além disso, a LHT é considerada uma estratégia de mais alta eficiência e de menor consumo de energia que a pirólise devido a melhores propriedades físico-químicas. O bio-óleo proveniente da liquefação tem conteúdo de oxigênio de 10 a 20 % em massa e calor de combustão de 30 a 35 MJ/kg, que, no geral, são mais altos que os valores obtidos por meio de pirólise convencional (OSMAN *et al.*, 2021). Além disso, é importante mencionar que a qualidade do bio-óleo varia muito conforme os parâmetros operacionais e a composição da matéria-prima (SCARSELLA *et al.*, 2020). Por exemplo, a razão água/biomassa não pode ser muito elevada, uma vez que a

água atua como catalisador no processo, e também não pode ser muito baixa porque isso levaria a uma proporção muito baixa de biomassa processada, o que representaria desvantagem econômica. Alguns trabalhos recentes foram reportados com foco na obtenção de produtos de maior valor agregado por meio de hidrólise subcrítica, conforme mostra a Tabela 2.

Conforme mostra a Tabela 2, a LHT pode ser conduzida tanto em batelada quanto em modo semicontínuo. Os processos ocorrem de forma semelhante aos de HAS: no regime batelada, a biomassa e a água permanecem juntos durante o tempo determinado; e no modo semicontínuo, a biomassa é fixa e a água passa em fluxo contínuo.

Na Tabela 2, pode-se observar que todos os experimentos foram conduzidos a temperatura de 340 °C ou mais e com pressões entre 10 e 350 bar. Essas condições fazem com que, como mencionado anteriormente, aumente a solubilidade dos compostos orgânicos da biomassa. Além disso, em relação aos tempos de reação, é possível notar que dois trabalhos reportaram tempos relativamente curtos, de até 30 minutos, e dois tiveram tempos mais longos, de 60 minutos. Por último, observa-se que os rendimentos de bio-óleo tiveram variação de aproximadamente 15 a 25 g de bio-óleo por 100 g de biomassa.

Tabela 2 – Informações sobre trabalhos recentes com liquefação hidrotérmica

Biomassa	Condições operacionais	Rendimento de bio-óleo*	Referência
Semente de uva	Semicontínuo; Temperatura: 340 °C; Pressão: 156 bar; Tempo: 60 min; Vazão: 5 mL/min;	Leve: 15,7 %; Pesado: 16,2 %	(YEDRO <i>et al.</i> , 2014)
Casca de palmiste	Batelada; Temperatura: 390 °C; Pressão: 35 MPa; Tempo: 60 min;	14,44 %	(CHAN <i>et al.</i> , 2018)
Quitina	Batelada; Temperatura 1: 400 °C; Tempo 1: 3,2 min; Temperatura 2: 450 °C; Tempo 2: 3,2 min; Temperatura 3: 500 °C; Tempo 3: 1 min; Pressão: 350 bar;	23~24 %	(GOLLAKOTA; SAVAGE, 2019)
Casca de noz	Batelada; Temperatura: 320 °C; Tempo: 30 min;	25 %	(DE CAPRARIIS <i>et al.</i> , 2017)

* equivale a g de bio-óleo/100 g de biomassa.

Fonte: autor.

2.7 ESTADO DA ARTE

Autores como Abaide *et al.* (2019a) e Draszewski *et al.* (2021) realizaram a dissociação dos carboidratos da casca de arroz através de hidrólise com água subcrítica em um sistema que opera em modo de operação semi-contínuo. Os resultados foram positivos para a obtenção de açúcares fermentescíveis e plataformas químicas como ácido acético, ácido fórmico, furfural e hidroximetifurfural.

A liquefação hidrotérmica da casca de noz foi estudada por Caprariis *et al.* (2017) em modo de operação batelada, conseguindo rendimentos satisfatórios de bio-óleo. Outros autores também realizaram a liquefação hidrotérmica de diferentes biomassas, em sua maioria, para processos em batelada (GOLLAKOTA; SAVAGE, 2019; CHAN *et al.*, 2018).

Pode ser verificado por meio da revisão da literatura, que a ampla produção de *Butia capitata* no sul do Brasil, e que este gera resíduos, como o endocarpo, assim o objetivo do presente estudo foi estudar o processamento do endocarpo do *Butia capitata* em uma mesma unidade experimental a partir do uso de tecnologias hidrotérmicas como hidrólise com água subcrítica e liquefação hidrotérmica, ambas em modo de operação semi-contínuo e em uma mesma corrida experimental, de modo a buscar uma maior viabilidade técnica do processo.

3 ARTIGO – Submetido a Periódico Internacional em 13/09/2022

Sequential process of subcritical water hydrolysis and hydrothermal liquefaction of *Butia capitata* endocarp to obtain fermentable sugars, platform chemicals, biocrude-oil and biochar

Henrique N. da Cunha^a, Crisleine P. Draszewski^a, João C. M. Vieira^a, Jeferson Fagundes^b,
Giovani L. Zabet^b, Marcus V. Tres^b, Fernanda Castilhos^a, Ederson R. Abaide^a, Flávio D.
Mayer^{a*}, Ronaldo Hoffmann^a

^a Department of Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, 1000, Roraima Avenue, Camobi, Santa Maria, RS, 97105-900, Brazil

^b Laboratory of Agroindustrial Processes Engineering (LAPE), Federal University of Santa Maria (UFSM), 1040, Sete de Setembro St., Center DC, Cachoeira do Sul, RS, 96508-010, Brazil

***Corresponding author: flavio.mayer@ufsm.br (Flávio Dias Mayer) Phone: +55 (55) 996777356**

Abstract

Butia capitata endocarp (BCE) has potential to processing into wide variety of products. The processing of this biomass by environmentally friendly technologies such as subcritical water hydrolysis (SWH) and hydrothermal liquefaction (HTL) in the same equipment and in the same experimental run was investigated. For subcritical water hydrolysis, temperatures of 230 and 260 °C and solvent/feed ratios of 10 and 20 were evaluated in relation to yield in fermentable sugars and platform chemicals. For hydrothermal liquefaction, the effect of temperatures of 330 and 360 °C and the processing strategy, with or without SWH prior to HTL, on the yield of biocrude-oil and biochar were studied. The highest yields of fermentable sugars (5.26 ± 0.31 g / 100 g biomass) were obtained by SWH at 260 °C and solvent/feed ratio of 20. For the HTL process, there was the highest yield of biocrude oil (25.30 ± 2.13 g/100g biomass) using the HTL process in a single step at 360 °C and solvent/feed ratio of 20.

Keywords: Green solvent; Water; Agroindustrial waste; Biomass processing; Cleaner processes.

1 INTRODUCTION

Agroindustrial waste is a promising feedstock in the production of bioenergy, aiming reducing environmental. The production of biofuels and chemicals from biomass waste is becoming a promising area of research [1], as is the case of *Butia capitata* endocarp. This raw material grown from Brazil to Uruguay and its fruit consists of the pulp, formed by the layers of the epicarp and mesocarp (fibrous and fleshy), and endocarp, which is hard and dense, and like seeds [2]. The fruit is used to produce juices, ice creams, liqueurs and is also widely consumed in natura. In addition, the seed can be used in the production of edible oils [3].

On the other hand, considering that the endocarp corresponds to 90.3 % of the fruits, that is discarded, so there is wide generation of residual lignocellulosic biomass deposited in the soil [4]. Thus, two recent studies have been performed aiming at the use of *Butia capitata* and *B. catarinensis* endocarp for the production of activated carbon and its use as an adsorbent [5,6]. However, due to its lignocellulosic composition, rich in cellulose (30.72 %) and hemicelluloses (21.82 %) [7], this biomass can be processed using hydrothermal process, aiming at a greater use of its potential for obtain fermentable sugars, platform chemicals, biocrude-oil and biochar [8–10].

Subcritical water hydrolysis (SWH) is a hydrothermal process widely studied [11–14], the main objective is the dissociation of cellulose and hemicelluloses into fermentable sugars and platforms chemicals [15]. Sugars can be used to produce ethanol [16], while platforms chemicals are precursors for several chemical industries, such as herbicides, resins, plasticizers and fuel additives [17]. Subcritical water is defined by temperature of water between 100 °C and 374 °C, with pressure high enough to keep water at the liquid state [18]. For SWH, the main operational conditions evaluated are pressure (10 to 25 MPa), and temperature (200 to 250 °C) [13,15].

Another hydrothermal process widely studied is hydrothermal liquefaction (HTL). In this process reactions are governed at temperatures between 280-370 °C and pressure of 10-25 MPa [10], with conversion by decarboxylation and dehydration, rearrangement via condensation, cyclization, and polymerization yielding hydrophobic macromolecules [19]. The main products are biocrude-oil and biochar with mainly inorganic composition.

Within the biorefinery concept and as clean technology, hydrothermal process, as SWH and HTL is being used as an efficient technology, so several studies have evaluated their potential for obtaining fermentable sugars, platforms chemicals [11,20,21], biocrude-oil and biochar [22–24]. Hydrothermal process is not widespread yet at an industrial scale, due to the high cost of equipment operating at high pressures and temperatures. Thus, the use of the same equipment for sequential processing by SWH and HTL can be a promising alternative to be evaluated. Thus, the objective of this work was to study the use of an experimental unit and processing strategies to obtain fermentable sugars, platforms chemicals, biochar and biocrude-oil from *Butia capitata* endocarp through SWH and sequential HTL in the same experimental run.

2 MATERIALS AND METHODS

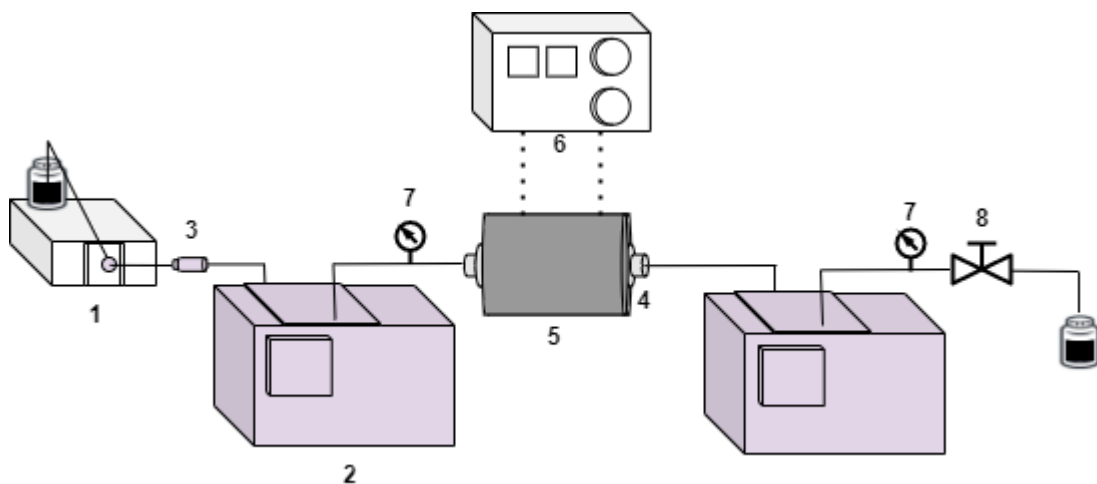
2.1 MATERIALS AND *BUTIA CAPITATA* ENDOCARP PREPARATION

Butia capitata was acquired from the 2022 harvest, from the southern region of Brazil. The *Butia capitata* was subjected to juice extraction, and then the *Butia capitata* almond and endocarp was collected. The almond and the endocarp were manually separated using pressure with pliers. The *Butia capitata* endocarp (BCE) was subjected to drying at 60 °C and then milled in a knife mill, with a 25-mesh sieve. Ground BCE was stored at -10 °C.

2.2 EXPERIMENTAL UNIT FOR HYDROTHERMAL PROCESSES

The experimental unit used in this work for hydrothermal process (Fig. 1) was designed for semi-continuous mode of operation. This unit has a high-pressure pump (PU4087, Jasco, Japan) (1) for pumping water, thermostatic baths (SL-152, Solab, Brazil) (2) for water preheating and downstream solution cooling, a flow non-return valve (3), a stainless steel reactor (internal volume of 50 mL) (4), a ceramic band heater (1500 W) (5) equipped with a thermocouple for temperature measurement (with a control panel) (6), stainless steel pipes (6.350 mm diameter), pressure gauges (7) and a micrometering valve (3125GY, Hoke, USA) (8).

Figure 1 – Schematic diagram of the experimental unit



Source: author.

2.3 STRATEGY FOR PERFORMING SUBCRITICAL WATER HYDROLYSIS AND SEQUENTIAL HYDROTHERMAL LIQUEFACTION

Assays for SWH and HTL were performed in two stages for processing BCE in the same experimental run. In the first stage, the SWH was based on previous studies [11,12]. The experiments were performed in a semi-continuous mode of operation, for the settled reaction time of 10 min. Distilled water was pumped for 10 min at 30 and 40 mL/min, corresponding to a solvent/feed ratio of 10 and 20 g water/g BCE at 230 and 260 °C with fixed pressure of 25 MPa. These conditions were defined from previous studies [20,25–27]. Firstly, BCE fed into the stainless-steel reactor (4) as a fixed bed (30 or 40 g for solvent/feed ratio of 10 or 20, respectively), followed by the continuous pumping of water through the reactor. With the reactor already pressurized, the water supply was interrupted by high-pressure pump (1) turn off and the micrometering valve (8) was closed. The ceramic band heater (5) was switched on to increase the temperature up to the set point. After reaching temperature and pressure, the micrometering valve (8) was opened and the collection of hydrolyzed solutions began. To obtain the kinetics of fermentable sugars and platforms chemicals, hydrolyzed samples were collected at 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 6.0 and 10.0 min. The collected solutions were stored in a refrigerator (-5 °C) until the analysis of the next step. The experimental procedures were performed in duplicate. Samples were subject to analytic quantification of fermentable sugars and platforms chemicals.

After the end of the SWH assay, the collection of aliquots of hydrolyzed solutions was ended, the high-pressure pump (1) was turned off until the pressure reached 15 MPa (to avoid excessive pressure increase in the HTL step) and the micrometering valve (8) was closed. The ceramic band heater (5) was switched on to increase the temperature up to the set point (330 and 360 °C) for HTL assay. With the set point

temperature reached, the high-pressure pump (1) was turned on, until the pressure again reached 25 MPa. From the fixed temperature and pressure, the micrometering valve (8) was opened and then the HTL assay was started. The HTL assay was performed for 10 min, and all the liquefied solution in this period was collected in a single bottle. For this, temperatures of 330 and 360 °C and solvent/feed ratios of 10 and 20 g water/g hydrolyzed BCE were evaluated. The experimental procedures were performed in duplicate. The solutions obtained were submitted to sample preparation for separation of the biocrude-oil from the water and subsequent evaluation of the biocrude-oil yield.

After hydrothermal process, the residual solids (biochar) contained in the reactor vessel were transferred to a Petri dish, taking care to prevent loss. This sample is oven dried at 105 °C for 24 hours to determine the biochar yield (Y_{char}). The biochar yield was calculated according to Eq. 1. The biochar, was also stored under refrigeration (-5 °C) prior to characterization.

$$Y_{char} = (m_{char}/m_f) \times 100 \quad (1)$$

Where: m_{char} is the mass (g) of biochar, m_f is the mass (g) dry raw material (BCE) that feeds the reactor.

2.4 SOLID ANALYSIS

Moisture, extractives, ash, cellulose, hemicelluloses and insoluble lignin contents for BCE were determined according to standardized methodology [28]. BCE and biochar samples obtained by sequential SWH/HTL or just for HTL process were characterized with respect to specific surface area (BET) and higher heating value (HHV). The specific surface area (m^2/g) were determined by N_2 adsorption isotherms, which were performed in an adsorption analyzer (Micromeritics, ASAP 2020, USA)

using Brunauer, Emmett and Teller (BET) method. The HHV was experimentally measured using a bomb calorimeter (6400 Automatic Isoperibol Calorimeter, USA), thus samples are completely oxidized in an oxygen-rich environment (25 to 30 atmospheres of oxygen) [29].

2.5 LIQUID ANALYSIS

2.5.1 Fermentable sugars and platform chemicals

The content of sugars and platform chemicals was analysed according to the methodology established in another study [12]. In order to determine the content of levulinic acid, formic acid, acetic acid, arabinose, xylose, cellobiose and glucose, it was used high-performance liquid chromatography (HPLC) (Proeminence UFLCXR, Shimadzu, Japan) with Hi-Plex H column (300 mm x 7.7 mm) (Agilent, USA). Detection was by refractive index (RID, Shimadzu, Japan).

A photodiode array detector (PDA 20-A, Shimadzu, Japan) and a Shim-Pak ODS C18 column (Shimadzu, Japan) were used for 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural quantification. Fermentable sugars yield (Y_{FS} ; g sum of values for glucose, cellobiose, xylose and arabinose/100 g biomass) and Platform chemicals yield (Y_{PC} (g sum of values for levulinic acid, formic acid, acetic acid, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural / 100 g biomass) were determined by Eq. 2 and Eq. 3, respectively.

$$Y_{FS} = (m_{FS}/m_f) \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{PC} = (m_{PC}/m_f) \times 100 \quad (3)$$

Where: m_{FS} is the mass (g) of FS in the hydrolysed solution, m_{PC} is the mass (g) of platform chemicals in the hydrolysed solution and m_f is the mass (g) dry raw material (BCE) that feeds the reactor.

2.5.2 Biocrude-oil yield

Sample preparation to determine the amount of biocrude-oil obtained was based on previous studies [22]. For the aliquots collected from the HTL process, liquid-liquid extraction steps were performed. For each condition, the ratio 1:2 Dichloromethane: liquefaction solution was used. Rotary evaporator was used to remove excess dichloromethane existing in the bio-oil. The bio-oil yield was quantified as per Eq. (4).

$$Y_{oil} = (m_{oil}/m_f) \times 100 \quad (4)$$

Where: m_{oil} is the mass (g) of biocrude-oil.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 RAW MATERIAL CHARACTERIZATION

The moisture, extractives and ash content in BCE was 4.28 ± 0.3 wt %, 12.33 ± 1.32 wt % and 3.08 ± 0.24 wt %, respectively. The extractives are composed basically by flavonoids, terpenic and phenolic compounds [30]. Several factors such as the harvest, meteorological conditions and soil agronomics can affect the composition of biomass [31]. For lignocellulosic composition of BCE, the content of cellulose, hemicelluloses and lignin were 12.20 ± 1.66 wt %, 26.59 ± 1.04 wt % and 39.78 ± 3.74 wt %, respectively. The raffinose, mannose and galactose content were not evaluated. In SWH, cellulose and hemicelluloses are converted into fermentable sugars and sequentially into their degradation products as platform chemicals. Lignin, on the other hand, is refractory to SWH conditions, making it difficult for the solvent to access carbohydrates [13]. Thus, knowing the composition of carbohydrates and lignin is important to define the potential of biomass to the Hydrothermal process [10,15].

3.2 YIELDS AND HYDROLYSATES COMPOSITION OF SUBCRITICAL WATER HYDROLYSIS

Table 1 presents the total fermentable sugar (Y_{FS}) and platform chemicals (Y_{PC}) yields in the hydrolysate solutions, determined by the sum of the aliquots collected at all regular time intervals of the SWH assay, until the end of the experiments. For BCE submitted to SWH at 260 °C/R-20, there was the highest (5.26 ± 0.31 g / 100 g of BCE) fermentable sugars yield (Y_{FS}). The Y_{FS} was lower at 230 °C/R-10, this may be attributed to the low cellulose content (12.20 ± 1.66 wt %) of BCE, which has greater dissociation at temperatures in the order of 250 °C [15].

The effect of solvent/feed ratio (R) was also evaluated for BCE to SWH (Table 1). For higher R the Y_{FS} was higher in the two conditions of temperatures evaluated. Higher R, imply shorter residence times, and thus less degradation of fermentable sugars into platform chemicals. For essay at a temperature of 260 °C, this can be verified, as the Y_{PC} is higher (2.44 ± 0.10 g/100 g of BCE) for a lower solvent feed ratio (R-10) [13]. Rice straw was also subjected to SWH for different solvent feed ratios at 220 °C and 25 MPa [11]. The authors also obtained higher values for the yield of sugars (17.61 ± 1.04 g/100 g of rice straw) when the solvent feed ratio was higher (R-15), compared to R-7.5 (4.55 ± 0.87 g/100 g of rice straw).

When evaluating the yield for fermentable sugars and platform chemicals individually, xylose was the sugar with the highest content in the hydrolyzate, followed by cellobiose. The hydrolyzed solutions obtained from SWH at 260 °C/R-20 had higher contents of xylose (2.64 ± 0.06 g/100 g BCE) and cellobiose (1.75 ± 0.07 g/100 g BCE). Different biomasses were subjected to SWH in previous studies. Coconut husk and pressed palm fiber were submitted to SWH for 20 min at 260 °C [20]. The hydrolyzed solutions of coconut husk and pressed palm fiber had xylose contents of 1.31 and 0.87

g/100 g biomass, respectively. Defatted rice bran was also subjected to SWH at 260 °C for 20 min [27] and the xylose and cellobiose contents obtained were 2.43 and 0.43 g/100 g biomass, respectively.

According to Table 1, the yield of furfural (0.54 ± 0.00 g/100 g BCE) and acetic acid (1.78 ± 0.10 g/100 g BCE) at SWH at 260 °C/R-10 were higher than the contents obtained from the conditions of 230 °C/R-10, 0.05 ± 0.00 g/100 g BCE and 0.31 ± 0.02 g/100 g BCE, respectively. As pointed out from some reports, this behavior can be attributed to the greater sugar degradation rate in higher temperatures [15].

Table 1 – Yields, sugars and platform chemicals (g/100) obtained by SWH of BCE for 10 min (accumulated samples)

Sugar (g/100g)						
Condition/Component	Glucose	Cellobiose	Xylose	Arabinose	Y_{FS}^*	
230 °C/R-10	0.20 ± 0.06	0.26 ± 0.05	0.34 ± 0.04	0.24 ± 0.14	1.04 ± 0.25	
230 °C/R-20	0.30 ± 0.00	0.47 ± 0.01	1.53 ± 0.06	0.22 ± 0.00	2.52 ± 0.07	
260 °C/R-10	0.26 ± 0.03	0.98 ± 0.00	0.95 ± 0.01	0.23 ± 0.01	2.42 ± 0.05	
260 °C/R-20	0.41 ± 0.07	1.75 ± 0.07	2.64 ± 0.06	0.46 ± 0.11	5.26 ± 0.31	
Platform chemicals (g/100g)						
Condition/Component	HMF	Furfural	Formic acid	Acetic acid	Levulinic acid	Y_{PC}^{**}
230 °C/R-10	0.00 ± 0.00	0.05 ± 0.00	0.06 ± 0.01	0.31 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.43 ± 0.03
230 °C/R-20	0.04 ± 0.00	0.44 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.80 ± 0.12	0.06 ± 0.00	1.38 ± 0.12
260 °C/R-10	0.04 ± 0.00	0.54 ± 0.00	0.06 ± 0.00	1.78 ± 0.10	0.02 ± 0.00	2.44 ± 0.10
260 °C/R-20	0.01 ± 0.00	0.25 ± 0.10	0.04 ± 0.00	0.46 ± 0.03	0.03 ± 0.00	0.79 ± 0.13

* Y_{FS} : fermentable sugar yield; ** Y_{PC} yield of platform chemicals

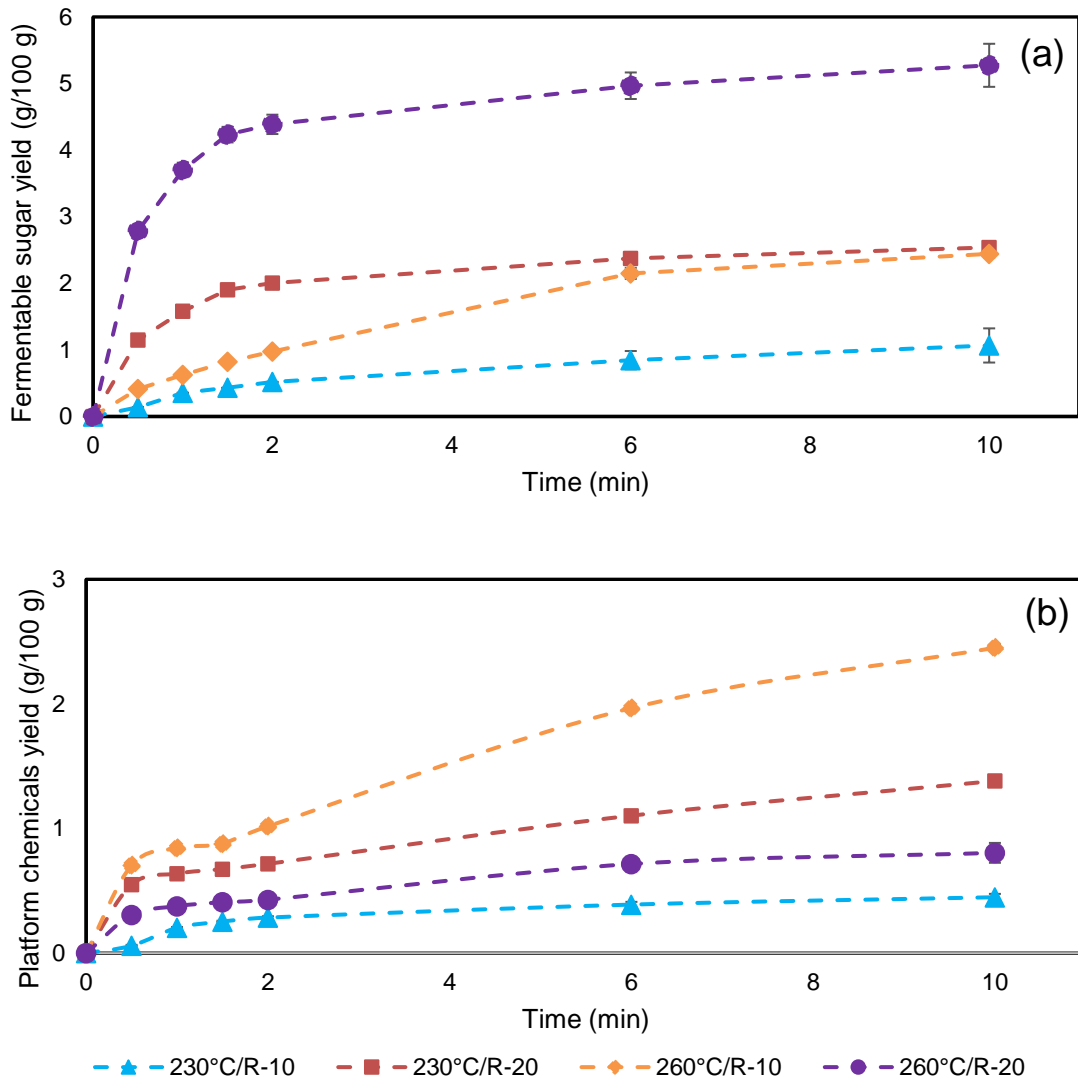
Source: author

3.4 KINETICS PROFILES OF SUGARS AND PLATFORM CHEMICALS IN THE HYDROLYSATE OF SUBCRITICAL WATER HYDROLYSIS

The kinetic profiles of Y_{FS} and Y_{PC} obtained from subcritical water hydrolysis at different conditions are shown in Fig. 2. The reaction rate does not follow a pattern between different conditions. In the first 0.5 minutes, at 260 °C/R-20, there is a maximum rate of hydrolysis yield (5.56 g/100 g-min BCE) (Fig. 2a). It is important to highlight that at 230 °C/R-20 the hydrolysis yield rate was 2.28 g/100 g-min BCE, which is 2.43 times lower than that obtained in the best condition (260 °C/R-20). This is consistent with results reported in other studies, since at temperatures close to 250 °C, there is greater cellulose dissociation [26,31].

For all conditions evaluated, the hydrolysis rate in sugars is close to zero after 2 minutes of reaction. Thus, in the initial minutes, the dissociation of carbohydrates occurs more easily, however, as the lignin content in the BCE is high, and this is refractory to the SWH conditions, it makes it difficult for the solvent to access cellulose and hemicelluloses, implying in the non-dissociation of these macromolecules. Similar behavior also occurred in other studies. The rice husk was submitted to pre-treatment with green solvents, and later submitted to SWH at 230 °C/R-40 [12]. It showed higher hydrolysis rates for sugars for the pre-treated samples that had a lower lignin content (12.6 wt %), when compared to those samples that were not submitted to pre-treatment, and that had a lignin content approximately two times higher (22 wt %). The defatted rice bran, also pre-treated with green solvents, was subsequently subjected to SWH at 230 °C/R-100 [27]. The pre-treated defatted rice bran, which had a lower lignin content (3.5 wt %), showed a much higher rate of hydrolysis in sugars than that observed for the same sample, which was not subjected to pre-treatment and contained a higher content. of lignin (8.6 wt %).

Figure 2 – Kinetic profiles of yield of fermentable sugars and platform chemicals obtained from subcritical water hydrolysis



Source: author.

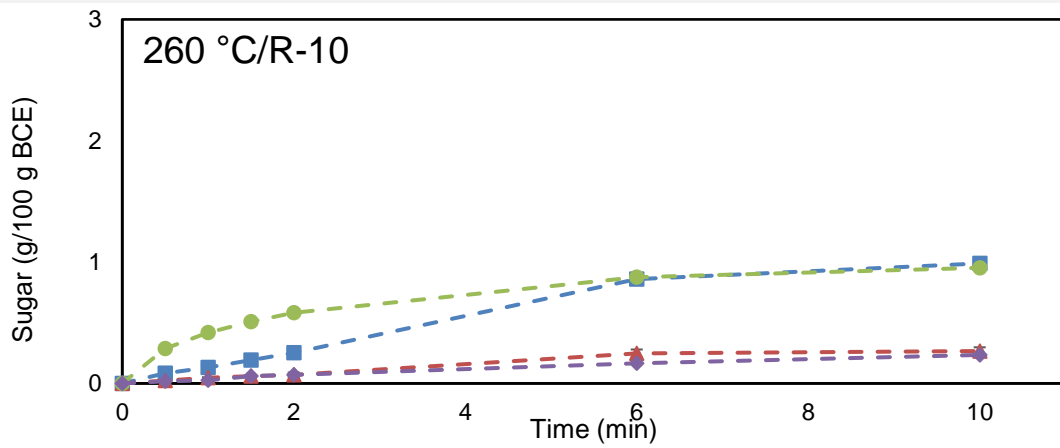
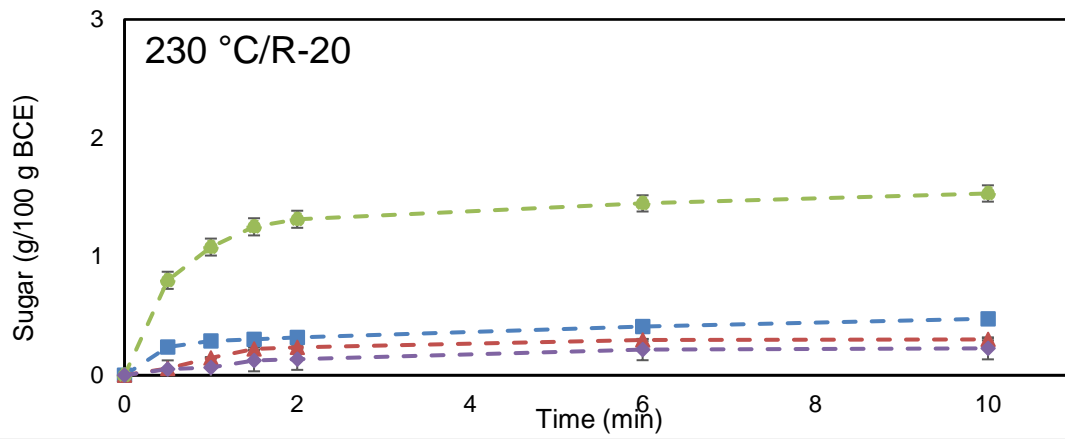
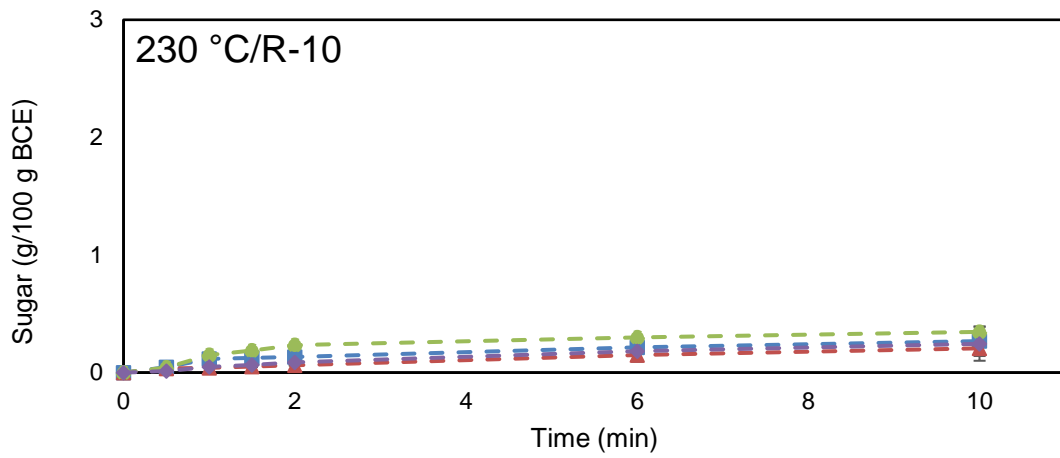
In Fig. 3 and Fig. 4, kinetic profiles for sugar and platform chemicals molecules are highlighted. For essay at SWH at 260 °C/R-20, xylose kinetic profile presented the maximum hydrolysis yield rate (3.28 g/100 g·min biomass) on the first 0.5 min of process, reducing to 0.66 g/100 g BCE·min in the time range of 0.5 to 1.5 min and becoming close to 0 (0.04 g/100 g BCE·min) from 1.5 to 10 min (end of hydrolysis). The hydrolysis rate for cellobiose until the 0.5 min of the process was 1.72 g/100 g

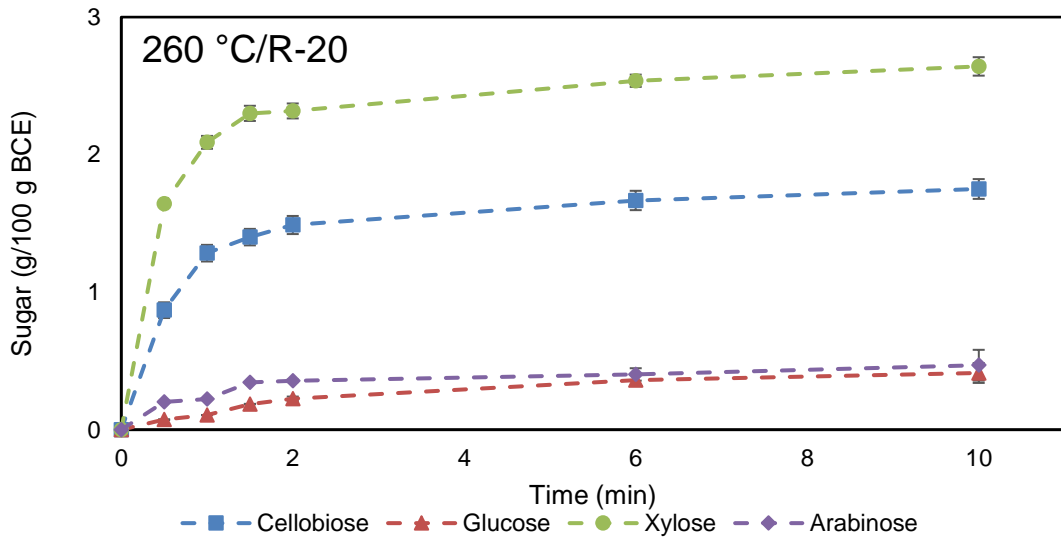
BCE·min. Hydrolysis yield rates for arabinose and cellobiose were low throughout the 20 min experiment, with values lower than 0.175 g/100 g BCE·min.

The hydrolysis yield rate for fermentable sugars (sum of glucose, cellobiose, arabinose and xylose) was evaluated in another study, where SWH was performed on rice husk [12]. The authors obtained a hydrolysis yield rate of 2.5 g/100 g biomass·min in the first 4 min for the condition at 260 °C/R-25, while for the condition 260 °C/R-40 the rate was of 3.5 g/100 g biomass·min. This hydrolysis yield rate is very close to obtained in the present study for xylose, however the biomasses used in these assays were pretreated and had a high percentage of cellulose. Defatted grape seed and coconut husk were subjected to SWH in another study [20]. The authors evaluated the kinetic profile for total sugars, and obtained the maximum rates of hydrolysis for the defatted grape seed (0.26 g/100 g biomass·min), and coconut husk (0.9 g/100 g biomass·min). These values were much lower than the values obtained for xylose in this study.

In Figure 4, at 260°C/ R-10 condition, the hydrolysis yield rate in the first 0.5 min for acetic acid was higher (1.22 g/100 g BCE·min) when compared to 230°C/R-20 (0.84 g/100 g BCE·min). This might have occurred due to the dissociation of hemicelluloses and the sequential degradation of xylose into acetic acid [31]. For Furfural in the SWH condition at 230 °C/R-20, there is the second highest hydrolysis yield rate 0.14 g/100 g BCE·min in the first 0.5 min. The HMF, levulinic acid and formic acid molecules showed hydrolysis yield rates close to 0.00 g/100 g BCE·min for the entire experiment time (10 min).

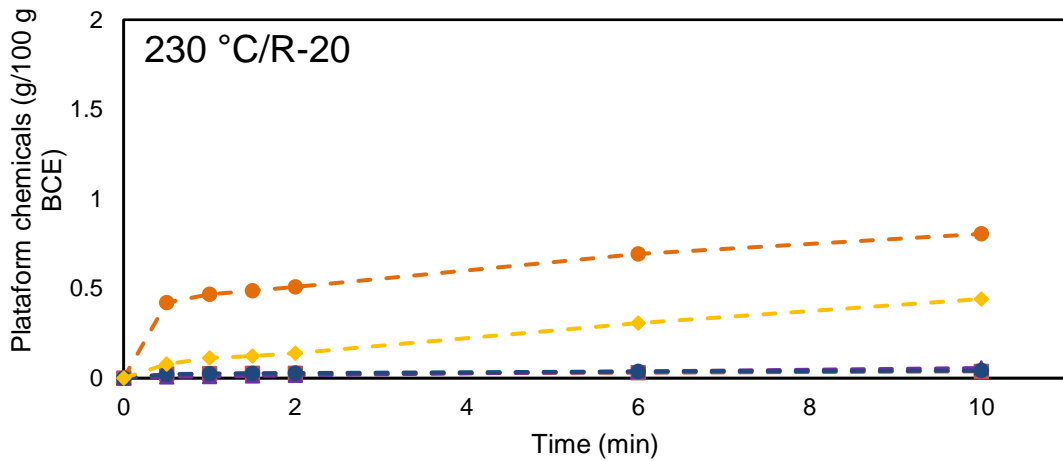
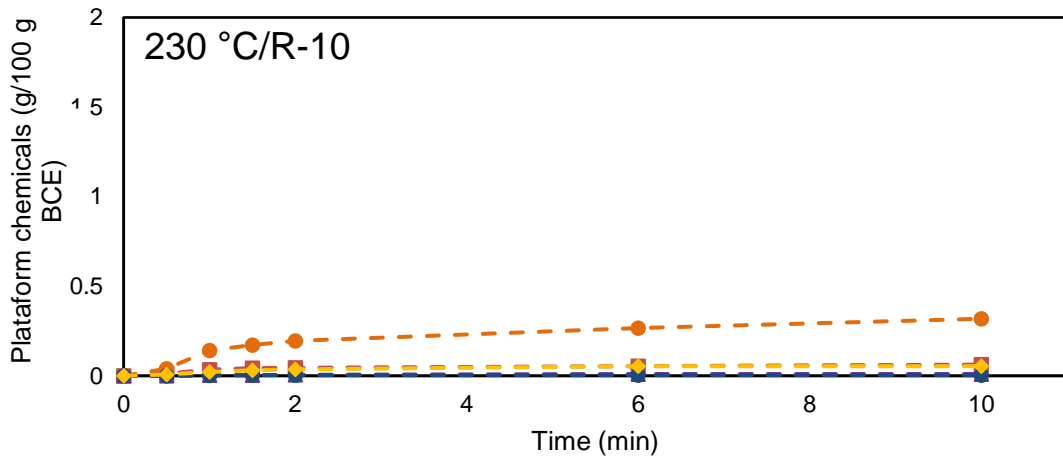
Figure 3 – Kinetic profiles for sugar molecules (accumulated samples)

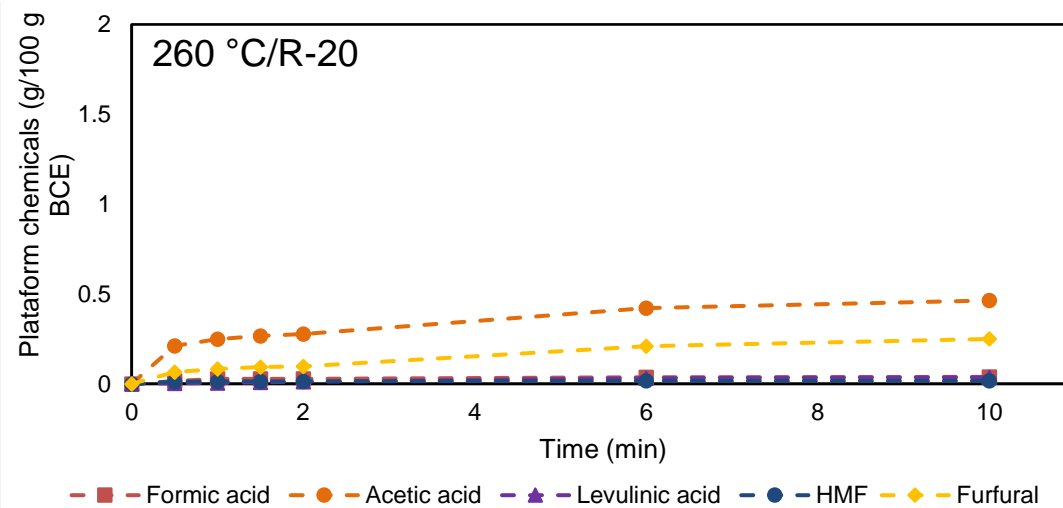
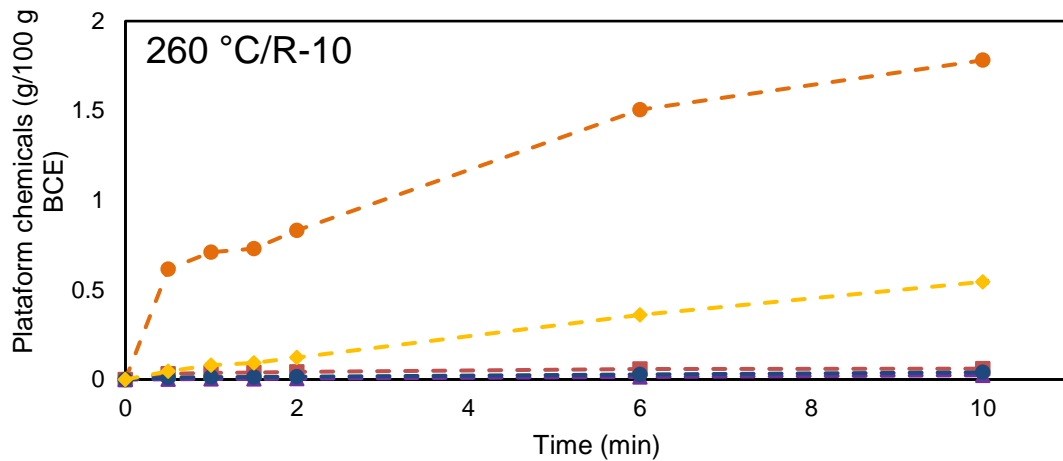




Source: author.

Figure 4 – Kinetic profiles for platform chemicals molecules (accumulated samples)





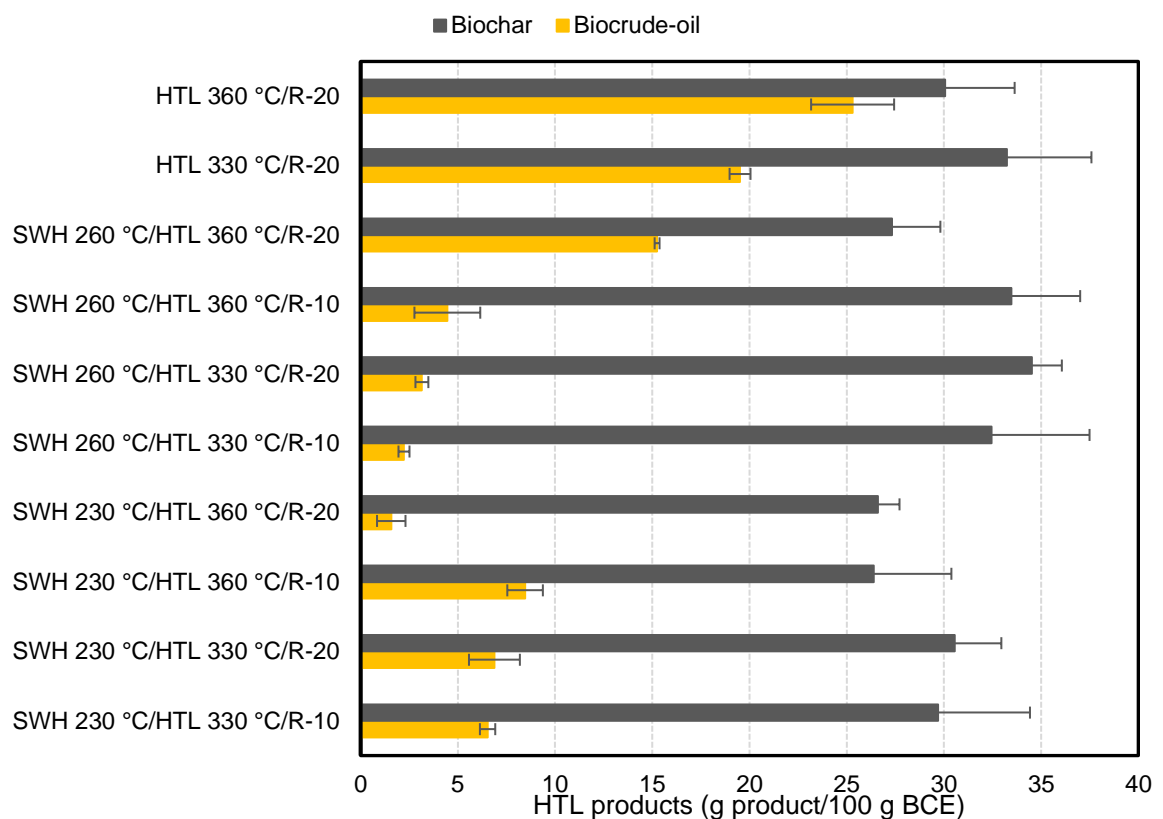
Source: author.

3.5 YIELD OF BIOCRUDE-OIL AND BIOCHAR FROM SUBCRITICAL WATER HYDROLYSIS/HYDROTHERMAL LIQUEFACTION AND HYDROTHERMAL LIQUEFACTION

The effect of SWH as a step prior to HTL on biochar and biocrude-oil yield and liquefaction temperatures of 330 and 360 °C are shown in Fig. 5. For sequential processing, where the SWH step was performed prior to HTL, the biocrude-oil yield is lower than the assays in which only HTL was performed. The highest yield of biocrude-oil was obtained for HTL at 360 °C with solvent feed ratio of 20 (25.30 ± 2.13 g/100g BCE). In contrast, for sequential processing, with SWH at 230 °C before HTL at 360

°C and R-10, there was a lower yield for biocrude-oil (1.57 ± 0.73 g/100g BCE). The dissociation of carbohydrates from hemicelluloses and celluloses into fermentable sugars from SWH, implies a solid with a lower content of these compounds. Thus, as the yield of biocrude-oil is dependent on the composition of macromolecules, such as carbohydrates, proteins and lipids [10], the sequential process of SWH and HTL results in lower yields of biocrude-oil.

Figure 5 – Biochar and biocrude-oil yield obtained by subcritical water hydrolysis/hydrothermal liquefaction and just by hydrothermal liquefaction process in a single step



Source: author.

For BCE processing in a single HTL step, at 360 °C the biocrude-oil yield is higher (25.30 ± 2.13 g/100g BCE), when compared to tests performed at 330 °C (19.51 ± 0.53 g/100g BCE). Similar behavior was also verified in another study, where *Prosopis juliflora* biomass was submitted to HTL at different temperatures [22]. The authors obtained an increase in the yield of biocrude-oil when the temperature rose

from 260 °C (9.0 wt %) to 300 °C (22.4 wt %). In another study, corn stover was also subjected to HTL, and the biocrude-oil yield was also evaluated [24]. For the corn stover submitted to HTL, with the temperature increase from 250 °C to 300 °C, the biocrude-oil yield was 37.8 wt % and 40.15 wt %, respectively, a small increase.

Regarding the biochar yields (Fig. 5), the HTL 360 °C/R-20 condition showed the highest biochar yield (35.07 ± 1.06 g/100g BCE), followed by the condition SWH 260 °C/HTL 360 °C/R-10 (33.47 ± 0.95 /100g BCE). Other studies also evaluated the effect of temperature on the HTL process, for Tobacco Residues [32], and residues of *Cocos nucifera* (coir and pith) [33]. Tobacco Residues subjected to HTL at 310°C and 340 °C for 15 min showed a biochar yield of 19.0 wt % and 21.0 wt %, respectively [32]. For coconut coir and pith submitted to HTL for 35 min at 300 °C, the biochar yields were 12.66 ± 1.2 wt % and 16.24 ± 0.2 wt %, respectively [33]. As the biochar yield depends on the composition of proteins, cellulose, hemicellulose, lignin and other macromolecules [10], with the BCE having a high percentage of lignin (39.78 ± 3.74 wt %), it is then possible to understand the high yield of biochar, especially for samples that were first subjected to SWH and after the HTL process, which had the carbohydrates cellulose and hemicelluloses dissociated in the SWH, leaving solid rich in lignin for the HTL.

3.6 BIOCHAR CHARACTERIZATION

Table 2 shows the higher heating value (HHV) and surface area (BET) analyses of the BCE and SWH/HTL and HTL biochars. Compared to the BCE (raw material, 20.63 MJ/kg), biochar obtained by HTL 330 °C/R-20 presented higher HHV (27.33 MJ/kg). The BCE has in its composition, cellulose, hemicelluloses and lignin, so there is a higher oxygen content. HTL converts these structures into other products, which implies a biochar with lower oxygen content when compared to the raw material, due

deoxygenation of the biomass during the liquefaction, process which implies an increase in HHV [34].

Table 2 – Characterization of BCE and Biochar obtained by subcritical water hydrolysis/hydrothermal liquefaction and just by hydrothermal liquefaction in a single step

Sample/Condition	HHV (MJ/kg)	BET (m²/g)
BCE	20.63	14.03 ± 4.06
SWH 230 °C/HTL 330 °C/R-10	23.53	48.27 ± 3.10
SWH 230 °C/HTL 330 °C/R-20	26.41	35.68 ± 5.06
SWH 230 °C/HTL 360 °C/R-10	24.03	36.38 ± 3.84
SWH 230 °C/HTL 360 °C/R-20	22.92	25.53 ± 2.51
SWH 260 °C/HTL 330 °C/R-10	23.38	28.83 ± 3.10
SWH 260 °C/HTL 330 °C/R-20	24.79	46.33 ± 3.20
SWH 260 °C/HTL 360 °C/ R-10	25.04	38.96 ± 5.43
SWH 260 °C/HTL 360 °C/ R-20	26.75	31.34 ± 2.03
HTL 330 °C/R-20	27.33	77.67 ± 6.43
HTL 360 °C/R-20	27.06	41.66 ± 2.78

Source: author.

For the biochar produced only by the HTL step, the little difference in the HHV obtained at 330 °C/R-20 (27.33 MJ/kg) for the one at 360 °C/R-20 (27.06 MJ/kg), which is also verified for the biochars obtained from those later HTL assays the SWH. Other study in which the HTL process was evaluated at different temperatures and biomass also showed the same behavior. Corn stover submitted to HTL for 15 min at 4.1 MPa at temperatures of 300 and 350 °C, showed a HHV for the biochars obtained of 22.45 and 24.70 MJ/kg, respectively [24]. The authors also obtained an oxygen percentage of 30.00 and 25.41 wt % for the biochars obtained by HTL at 300 and 350 °C, respectively. Thus, the little difference in oxygen percentage may indicate the proximity of the HHV values to the biochars [10].

Regarding the surface area, there is a 5.53-fold increase when comparing BCE ($14.03 \pm 4.06 \text{ m}^2/\text{g}$) and biochar produced by BCE for HTL at $330 \text{ }^\circ\text{C}/\text{R}-30$ ($77.67 \pm 6.43 \text{ m}^2/\text{g}$) (Table 2). An increase in the surface area of lignocellulosic biomasses also subjected to HTL was obtained in other studies. Spent coffee had a 3.75-fold increase in its surface area from HTL at $290 \text{ }^\circ\text{C}$, from $4.40 \text{ m}^2/\text{g}$ in its in natura form to $16.05 \text{ m}^2/\text{g}$ for the biochar obtained by its liquefaction [35]. The walnut shell ($2.00 \text{ m}^2/\text{g}$) submitted to HTL for 4 h at $240 \text{ }^\circ\text{C}$ also showed an increase in its surface area [36]. The authors obtained a biochar with a surface area of $84.00 \text{ m}^2/\text{g}$, a 42-fold increase. Thus, biochars produced from the HTL of BCE, due to their surface area, may have potential use as adsorbents [37].

4 CONCLUSIONS

BCE as lignocellulosic biomass used as feedstock for SWH and sequential HTL has potential to produce higher number of products as fermentable sugars, platform chemicals, biocrude-oil and biochar. From SWH at $260 \text{ }^\circ\text{C}/\text{R}-20$ and $260 \text{ }^\circ\text{C}/\text{R}-10$ there are the highest yields in fermentable sugars ($5.26 \pm 0.31 \text{ g}/100 \text{ g BCE}$), and platform chemicals ($2.44 \pm 0.10 \text{ g}/100 \text{ g BCE}$), respectively. One-step sequential processing of SWH with subsequent HTL showed that there is a reduction in biocrude-oil yields, however, maintaining biochar yields, close to those obtained when only HTL was performed. Therefore, the use of sequential process of BCE by SWH and HTL can be a promising alternative for the processing of this biomass in the same equipment, when it is aimed to achieve a greater obtainment of products.

CONFLICT OF INTEREST

The authors inform that there are no conflicts of interest.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), National Council of Technological and Scientific Development (CNPq: 407105/2016-6), the Research Support Foundation of the State of Rio Grande do Sul (FAPERGS: 19/2551-0001790-1), F. D. Mayer and F. Castilhos and G. L. Zabot (304882/2018-6) and CNPq for the productivity grants.

REFERENCES

- [1] DE CORATO, U., DE BARI, I., VIOLA, E., PUGLIESE, M. Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agro-bioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 326–346, 2018.
- [2] FARIA, J. P., ALMEIDA, F., DA SILVA, L. C. R., VIEIRA, R. F., AGOSTINI-COSTA, T. da S., Characterization of the coquinho-azedo pulp (*Butia capitata* var *capitata*). **Rev Bras Frutic**, v. 30, p. 827–829, 2008.
- [3] DE MOURA, R. C., SERGIO, P., LOPES, N., CLAROS, M., DE JANEIRO, R., Fruit and seed biometry of *Butia capitata* (Mart.) Beccari (Arecaceae), in the natural vegetation of the North of Minas Gerais, Brazil, **Biota Neotropica**, v. 10, n. 2, p. 415–419, 2010.
- [4] SCHWARTZ, E., FACHINELLO, J. C., BARBIERI, R. L., DA SILVA, J. B., Performance of populations of *Butia capitata* of Santa Vitória do Palmar. **Rev Bras Frutic**, v. 32, p. 736–745, 2010.
- [5] CUNHA, M. R., E. C. LIMA, LIMA, D. R., DA SILVA, R. S., THUE, P. S., SELIEM, M. K., SHER, F., DOS REIS, G. S., LARSSON, S. H., Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: Use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. **J Environ Chem Eng**, v. 8, p. 104506, 2020.
- [6] KERKHOFF, C. M., DA BOIT MARTINELLO, K., FRANCO, D. S. P., NETTO, M. S., GEORGIN, J., FOLETTTO, E. L., PICCILLI, D. G. A., SILVA, L. F. O., DOTTO, G. L., Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Butia capitata* endocarp. **J Mol Liq**, v. 339, p. 117184, 2021.
- [7] MUMBACH, G. D., ALVES, J. L. F., DA SILVA, J. C. G., DI DOMENICO, M., MARANGONI, C., MACHADO, R. A. F., BOLZAN, A., Investigation on prospective bioenergy from pyrolysis of butia seed waste using TGA-FTIR: Assessment of kinetic

triplet, thermodynamic parameters and evolved volatiles. **Renew Energy**, v. 191, p. 238–250, 2022.

[8] ASHOKKUMAR, V., VENKATKARTHICK, R., JAYASHREE, S., CHUETOR, S., DHARMARAJ, S., KUMAR, G., CHEN, W. H., NGAMCHARUSSRIVICHAI, C., Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. **Bioresour Technol.**, v. 344, p. 126195, 2022.

[9] HALDAR, D., PURKAIT, M. K., Lignocellulosic conversion into value-added products: A review. **Process Biochemistry**, v. 89, 110–133, 2020.

[10] LACHOS-PEREZ, D., TORRES-MAYANGA, P. C., ABAIDE, E. R., ZABOT, G. L., DE CASTILHOS, F., Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. **Bioresour Technol.**, v. 343, p. 126084, 2022.

[11] 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., ZABOT, G. L., MAZUTTI, M. A., Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode. **J Clean Prod.**, v. 209, p. 386–397, 2019.

[12] DRASZEWSKI, C. P., BRAGATO, C. A., LACHOS-PEREZ, D., CELANTE, D., FRIZZO, C. P., CASTILHOS, F., TRES, M. V., ZABOT, G. L., ABAIDE, E. R., MAYER, F. D., Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production. **J Supercrit Fluids**, v. 178, p. 105355, 2021.

[13] PRADO, J. M., LACHOS-PEREZ, D., FORSTER-CARNEIRO, T., ROSTAGNO, M. 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, 2016.

[14] LACHOS-PEREZ, D., TOMPSETT, G. A., GUERRA, P., TIMKO, M. T., ROSTAGNO, M. A., MARTÍNEZ, J., FORSTER-CARNEIRO, T., Sugars and char formation on subcritical water hydrolysis of sugarcane straw. **Bioresour Technol.**, v. 243, p. 1069–1077, 2017.

[15] COCERO, M. J., CABEZA, Á., ABAD, N., ADAMOVIC, T., VAQUERIZO, L., MARTÍNEZ, C. M., PAZO-CEPEDA, M. V., Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 550–565, 2018.

[16] ZABOT, G. L., ABAIDE, E. R., TRES, M. V., MAZUTTI, M. A., Bioethanol in the world energy matrix, in: T. H, A. S.L. Jr, F. G, M. C (Eds.). **Ethanol as a Green Alternative Fuel: Insight and Perspectives**, p. 107–138, 2019.

[17] ABAIDE, E. R., MULLER, C. C., DRASZEWSKI, C. P., TRES, M. V., MAZUTTI, M. A., ZABOT, G. L., Chemistry of Ionic Liquid, Switchable Solvents, Supercritical Carbon Dioxide and Sub/Supercritical Water, in: Inamuddin, A.M. Asiri

(Eds.). **Advanced Nanotechnology and Application of Supercritical Fluids**, Springer, p. 165–198, 2020.

[18] LACHOS-PEREZ, D., BROWN, A. B., MUDHOO, A., MARTINEZ, J., TIMKO, M. T., ROSTAGNO, M. A., FORSTER-CARNEIRO, T., Applications of subcritical and supercritical water conditions for extraction, hydrolysis, gasification, and carbonization of biomass: A critical review. **Biofuel Research Journal**, v. 4, p. 611–626, 2017.

[19] GOLLAKOTA, A. R. K., KISHORE, N., GU, S., A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1378–1392, 2018.

[20] PRADO, J. M., FORSTER-CARNEIRO, T., ROSTAGNO, M. A., FOLLEGATTI-ROMERO, L. A., MAUGERI FILHO, F., MEIRELES, M. A. A., Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 89, p. 89–98, 2014.

[21] LACHOS-PEREZ, D., MARTINEZ-JIMENEZ, F., REZENDE, C. A., TOMPSETT, G., TIMKO, M., FORSTER-CARNEIRO, T., Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: An approach on solid residues characterization. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 108, p. 69–78, 2016.

[22] ARUN, J., GOPINATH, K. P., SIVARAMAKRISHNAN, R., SHYAM, S., MAYURI, N., MANASA, S., PUGAZHENDHI, A., Hydrothermal liquefaction of *Prosopis juliflora* biomass for the production of ferulic acid and bio-oil. **Bioresour Technol**, v. 319, p. 124116. 2021.

[23] CHAN, Y. H., YUSUP, S., QUITAIN, A. T., TAN, R. R., SASAKI, M., LAM, H. L., UEMURA, Y., Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of oil palm biomass for bio-oil production and its life cycle assessment. **Energy Convers Manag**, v. 104, 180–188, 2015.

[24] MATHANKER, A., PUDASAINEE, D., KUMAR, A., GUPTA, R., Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: Parametric study and products characterization, *Fuel*. v. 271, p. 117534, 2020.

[25] ABAIDE, E. R., UGALDE, G., DI LUCCIO, M., MOREIRA, R. de F.P.M., TRES, M. V., ZABOT, G. L., MAZUTTI, M. A., Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresour Technol**, v. 272, p. 510–520, 2019.

[26] DOS SANTOS, M. S. N., ZABOT, G. L., MAZUTTI, M. A., UGALDE, G. A., REZZADORI, K., TRES, M. V., Optimization of subcritical water hydrolysis of pecan wastes biomasses in a semi-continuous mode. **Bioresour Technol**, v. 306, p. 123129, 2020.

[27] MOREIRA, B. P., DRASZEWSKI, C. P., CELANTE, D., BRONDANI, L., LACHOS-PEREZ, D., MAYER, F. D., ABAIDE, E. R., CASTILHOS, F., Defatted rice

bran pretreated with deep eutectic solvents and sequential use as feedstock for subcritical water hydrolysis. **Bioresour Technol**, v. 351, p. 127063, 2022.

[28] NREL, Biomass Compositional Analysis. **National Renewable Energy Laboratory**, 2020. Available at: <https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>. Access in 26 jul. 2022.

[29] BALASUNDRAM, V., IBRAHIM, N., KASMANI, R. M., HAMID, M. K. A., ISHA, R., HASBULLAH, H., ALI, R. R., Thermogravimetric catalytic pyrolysis and kinetic studies of coconut copra and rice husk for possible maximum production of pyrolysis oil. **J Clean Prod**, v. 167, p. 218–228, 2017.

[30] FLEIG, O. P., LOPES, E. S., RIVERA, E. C., MACIEL FILHO, R., TOVAR, L. P., Concept of rice husk biorefining for levulinic acid production integrating three steps: Multi-response optimization, new perceptions and limitations. **Process Biochemistry**, v. 65, p. 146–156, 2018.

[31] ABAIDE, E. R., TRES, M. V., ZABOT, G. L., MAZUTTI, M. A., Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations. **Biomass Bioenergy**, v. 120, p. 240–256, 2019.

[32] SAENGSURIWONG, R., ONSREE, T., PHROMPHITHAK, S., TIPPAYAWONG, N., Conversion of tobacco processing waste to biocrude oil via hydrothermal liquefaction in a multiple batch reactor. **Clean Technol Environ Policy**, p. 1-11, 2021.

[33] GUNDUPALLI, M. P., BHATTACHARYYA, D., Hydrothermal liquefaction of residues of *Cocos nucifera* (coir and pith) using subcritical water: Process optimization and product characterization, **Energy**. v. 236, p. 121466, 2021.

[34] CHEN, W. H., LIN, Y. Y., LIU, H. C., CHEN, T. C., HUNG, C. H., CHEN, C. H., ONG, H. C., A comprehensive analysis of food waste derived liquefaction bio-oil properties for industrial application. **Appl Energy**, v. 237, p. 283–291, 2019.

[35] VENKATESAN, S., BALOCH, H. A., JAMRO, I. A., RAFIQUE, N., Evaluation of the production of hydrochar from spent coffee grounds under different operating conditions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103037, 2022.

[36] KANG, C., ZHU, L., WANG, Y., WANG, Y., XIAO, K., TIAN, T., Adsorption of Basic Dyes Using Walnut Shell-based Biochar Produced by Hydrothermal Carbonization. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 34, p. 622–627, 2018.

[37] IGHALO, J. O., RANGABHASHIYAM, S., DULTA, K., UMEH, C. T., IWUOZOR, K. O., ANIAGOR, C. O., ESHIEMOGIE, S. O., IWUCHUKWU, F. U., IGWEGBE, C. A., Recent advances in hydrochar application for the adsorptive removal of wastewater pollutants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 184, p. 419–456, 2022.

4 CONCLUSÕES

O endocarpo do *Butia capitata* como biomassa lignocelulósica utilizada como matéria-prima para os processos de hidrólise com água subcrítica e liquefação hidrotérmica de maneira sequencial tem potencial para produzir maior número de produtos como açúcares fermentescíveis, plataformas químicas, bio-óleo e biocarvão. A partir da hidrólise com água subcrítica a 260 °C/R-20 e 260 °C/R-10 há os maiores rendimentos em açúcares fermentáveis ($5,26 \pm 0,31$ g/100 g biomassa), e plataformas químicas ($2,44 \pm 0,10$ g/100 g biomassa), respectivamente.

O processamento sequencial de hidrólise subcrítica como primeira etapa e liquefação hidrotérmica como segunda etapa mostrou que há uma redução nos rendimentos de bio-óleo, porém, mantendo rendimentos de biocarvão, próximos aos obtidos quando apenas a liquefação foi realizada. Portanto, a utilização do endocarpo do butiá como matéria-prima para o processo sequencial de hidrólise com água subcrítica e liquefação hidrotérmica pode ser uma alternativa promissora para o processamento desta biomassa.

4.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Realizar a caracterização do bio-óleo obtido com relação ao poder de queima;
- Realizar a caracterização do bio-óleo obtido com relação ao perfil de moléculas;
- Avaliar o processo de hidrólise com água subcrítica em modo de operação batelada;
- Avaliar o processo de liquefação hidrotérmica em modo de operação batelada, para o *Butia capitata* na sua forma in natura e aquele restante da etapa de hidrólise.

REFERÊNCIAS

- 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.; ZABOT, G. L.; MAZUTTI, M. A. Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 386–397, 2019.
- ABAIDE, E. R.; UGALDE, G.; DI LUCCIO, M.; MOREIRA, R. de F.P.M.; TRES, M. V.; ZABOT, G. L.; MAZUTTI, M. A. Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, v. 272, n. September 2018, p. 510–520, 2019.
- ABDULLAH, R.; UEDA, K.; SAKA, S. Hydrothermal decomposition of various crystalline celluloses as treated by semi-flow hot-compressed water. **Journal of Wood Science**, v. 60, n. 4, p. 278–286, 2014.
- ADAMS, P.; BRIDGWATER, T.; LEA-LANGTON, A.; ROSS, A.; WATSON, I. Biomass Conversion Technologies. **Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems**, p. 107–139, 2018.
- AKALIN, M. K.; TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.. Supercritical fluid extraction of biofuels from biomass. **Environmental Chemistry Letters**, v. 15, n. 1, p. 29–41, 2017.
- ÁLVAREZ, C.; REYES-SOSA, F. M.; DÍEZ, B.. Enzymatic hydrolysis of biomass from wood. **Microbial Biotechnology**, v. 9, n. 2, p. 149–156, 2016.
- AMBROSINI, L. B.; KROEFF, D. R.; TONIETTO, A.; SCHLINDWIEIN, G.; ROLDAN, B. B. Extractivism of butia plantations in rural properties in South Brazil. *In*: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 10.; WORKSHOP DE PÓS-GRADUAÇÃO E MOSTRA DE PÊSQUISA, 5., 2021, Porto Alegre, RS. **Anais do X Salão de Iniciação Científica e de Inovação Tecnológica; V Workshop de Pós-Graduação e Mostra de Pesquisa DDP/SEAPDR. – Porto Alegre: Departamento de Diagnóstico e Pesquisa Agropecuária (DDPA); Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural (SEAPDR), 2021.** Porto Alegre: Departamento de Diagnóstico e Pesquisa Agropecuária (DDPA), Secretaria Da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural (SEAPDR), 2021.
- ARAVIND, S; SENTHIL KUMAR, - P; KUMAR, N. S.; SIDDARTH, - N. Conversion of green algal biomass into bioenergy by pyrolysis. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 829–849, 2020.
- ARUN, J.; GOPINATH, K. P.; SIVARAMAKRISHNAN, R.; SUNDARRAJAN, Panneer S.; MALOLAN, R.; PUGAZHENDHI, A. Technical insights into the production of green fuel from CO₂ sequestered algal biomass: A conceptual review on green energy. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 142636, 2021.
- AZIZI, K.; KESHAVARZ MORAVEJI, M.; ABEDINI NAJAFABADI, H. A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3046–3059, 2018.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 858–875, 2011.

BERNARDES COSTA, B. E.; DA CRUZ, R. S.; RANGEL, F. C.; PLENTZ MENEGHETTI, S. M.. Comparison between chemical and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioethanol production: A review. **Revista Virtual de Química**, v. 13, n. 1, p. 242–259, 2021.

BEVILAQUA, D. B. **Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2010.

BOEING, J. S.; BARIZÃO, É. O.; ROTTA, E. M.; VOLPATO, H.; NAKAMURA, C. V.; MALDANER, L.; VISENTAINER, J. V. Phenolic Compounds from *Butia odorata* (Barb. Rodr.) Noblick Fruit and Its Antioxidant and Antitumor Activities. **Food Analytical Methods**, v. 13, n. 1, p. 61–68, 2020.

BRETHAUER, S.; WYMAN, C. E. Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4862–4874, 2010.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K B; RAMAKRISHNAN, S. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. **Enzyme Research**, v. 2011, n. 1, p. 17, 2011.

CABIAC, A.; GUILLON, E.; CHAMBON, F.; PINEL, C.; RATABOUL, F.; ESSAYEM, N. Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations. **Applied Catalysis A: General**, v. 402, n. 1–2, p. 1–10, 2011.

DE CAPRARIIS, B.; DE FILIPPIS, P.; PETRULLO, A.; SCARSELLA, M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, v. 208, p. 618-625, 2017.

CHAN, Y. H.; QUITAIN, A. T.; YUSUP, S.; UEMURA, Y.; SASAKI, M.; KIDA, T.. Optimization of hydrothermal liquefaction of palm kernel shell and consideration of supercritical carbon dioxide mediation effect. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 640–646, 2018.

CHEN, W. T.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; YU, G.; SCHIDEMAN, L. C.; ZHANG, P.; MINARICK, M. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 130–139, 2014.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010.

CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 232–249, 2019.

COCERO, M. J.; CABEZA, Á.; ABAD, N.; ADAMOVIC, T.; VAQUERIZO, L.; MARTÍNEZ, C. M.; PAZO-CEPEDA, M. V. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 550–565, 2018.

COUTO, E. de A. do. **Produção de biomassa em lagoas de alta taxa com diferentes profundidades e seu aproveitamento para geração de energia via liquefação hidrotérmica**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2016.

CRUZ, P. N.; PEREIRA, T. C.S.; GUINDANI, C.; OLIVEIRA, D. A.; ROSSI, M. J.; FERREIRA, S. R.S. Antioxidant and antibacterial potential of butia (*Butia catarinensis*) seed extracts obtained by supercritical fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 229–237, 2017.

DE CAPRARIIS, B.; DE FILIPPIS, P.; PETRULLO, A.; SCARSELLA, M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, v. 208, p. 618–625, 2017.

DE MOURA, R. C.; LOPES, P. S. N.; DA SILVA BRANDÃO, D.; GOMES, J. G.; PEREIRA, M. B.. Biometria de frutos e sementes de *Butia capitata* (Mart.) Beccari (*Arecaceae*), em vegetação natural no Norte de Minas Gerais, Brasil. **Biota Neotropica**, v. 10, n. 2, p. 415–419, 2010.

DÍAZ GONZÁLEZ, C. A.; PACHECO SANDOVAL, L. Sustainability aspects of biomass gasification systems for small power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110180, 2020.

DOS SANTOS CRUXEN, C. E.; HOFFMANN, J. F.; ZANDONÁ, G. P.; FIORENTINI, Â. M.; ROMBALDI, C. V.; CHAVES, F. C. Probiotic butiá (*Butia odorata*) ice cream: Development, characterization, stability of bioactive compounds, and viability of *Bifidobacterium lactis* during storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 379–385, 2017.

DRASZEWSKI, C. P.; BRAGATO, C. A.; LACHOS-PEREZ, D.; CELANTE, D.; FRIZZO, C. P.; CASTILHOS, F.; TRES, M. V.; ZABOT, G. L.; ABAIDE, E. R.; MAYER, F. D. Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 178, 2021.

DUTTA, S. K.; CHAKRABORTY, S. Multiscale Dynamics of Hemicellulose Hydrolysis for Biofuel Production. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 58, p. 8963-8978, 2019.

FARINAS, C. S. A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação. **Embrapa Instrumentação**, v. 1, p. 13, 2011.

- FAWZY, S.; AHMED, .; OSMAN, I; DORAN, J.; DAVID, .; ROONEY, W. Strategies for mitigation of climate change: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 2069–2094, 2020.
- GENOVESE, M I; DA SILVA PINTO, M; DE SOUZA SCHMIDT GONÇALVES, A E; LAJOLO, F M. Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity of Exotic Fruits and Commercial Frozen Pulps from Brazil. **Food Science and Technology International**, v. 14, n. 3, p. 207–214, 2008.
- GOLLAKOTA, A.; SAVAGE, P. E. Biocrude Production from Fast and Isothermal Hydrothermal Liquefaction of Chitin. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 11, p. 11328–11338, 2019.
- GUO, Y.; YE, T.; SONG, W.; XU, D.; WANG, S. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 776–790, 2015.
- HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10–18, 2009.
- HOFFMANN, J. F.; BARBIERI, R. L.; ROMBALDI, C. V.; CHAVES, F. C. *Butia* spp. (Arecaceae): An overview. **Scientia Horticulturae**, v. 179, p. 122–131, 2014.
- HRNČIČ, M. K.; KRAVANJA, G.; KNEZ, Ž. Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals. **Energy**, v. 116, p. 1312–1322, 2016.
- JEYA, M.; KALYANI, D.; DHIMAN, S. S.; KIM, H.; WOO, S.; KIM, D.; LEE, J. K. Saccharification of woody biomass using glycoside hydrolases from *Stereum hirsutum*. **Bioresource Technology**, v. 117, p. 310–316, 2012.
- KAINTHOLA, J.; KALAMDHAD, A. S.; GOUD, V. V. A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. **Process Biochemistry**, v. 84, p. 81–90, 2019.
- KAMIMURA, N.; SAKAMOTO, S.; MITSUDA, N.; MASAI, E.; KAJITA, S. Advances in microbial lignin degradation and its applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 56, p. 179–186, 2019.
- KARIMI, S.; KARRI, R. R.; TAVAKKOLI YARAKI, M.; KODURU, J. R. Processes and separation technologies for the production of fuel-grade bioethanol: a review. **Environmental Chemistry Letters** 2021 19:4, v. 19, n. 4, p. 2873–2890, 2021.
- KERKHOFF, C. M.; BOIT MARTINELLO, K. da; FRANCO, D. S.P.; NETTO, M. S.; GEORGIN, J.; FOLETTI, E. L.; PICCILLI, D. G. A.; SILVA, L. F. O.; DOTTO, G. L. Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Butia capitata* endocarp. **Journal of Molecular Liquids**, v. 339, p. 117184, 2021.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International**

Edition, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KOTARSKA, K.; ŚWIERCZYŃSKA, A.; DZIEMIANOWICZ, W. Study on the decomposition of lignocellulosic biomass and subjecting it to alcoholic fermentation: Study on the decomposition of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 75, p. 389–394, 2015.

LACHOS-PEREZ, D.; MARTINEZ-JIMENEZ, F.; REZENDE, C. A.; TOMPSETT, G.; TIMKO, M.; FORSTER-CARNEIRO, T. Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: An approach on solid residues characterization. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 108, p. 69–78, 2016.

LEE, C. M.; KAFLE, K.; PARK, Y. B.; KIM, S. H. Probing crystal structure and mesoscale assembly of cellulose microfibrils in plant cell walls, tunicate tests, and bacterial films using vibrational Sum Frequency Generation (SFG) spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 22, p. 10844–10853, 2014.

LI, F.; LIU, L.; AN, Y.; HE, W.; THEMELIS, N. J.; LI, G. Hydrothermal liquefaction of three kinds of starches into reducing sugars. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1049–1054, 2016.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 449–467, 2012.

LIU, K.; DU, H.; ZHENG, T.; LIU, H.; ZHANG, M.; ZHANG, R.; LI, H.; XIE, H.; ZHANG, X.; MA, M.; SI, C.. Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 259, p. 117740, 2021.

LIU, W.; DU, H.; LIU, H.; XIE, H.; XU, T.; ZHAO, X.; LIU, Y.; ZHANG, X.; SI, C. Highly Efficient and Sustainable Preparation of Carboxylic and Thermostable Cellulose Nanocrystals via FeCl₃-Catalyzed Innocuous Citric Acid Hydrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 44, p. 16691–16700, 2020.

LIU, W.; DU, H.; ZHANG, M.; LIU, K.; LIU, H.; XIE, H.; ZHANG, X.; SI, C. Bacterial Cellulose-Based Composite Scaffolds for Biomedical Applications: A Review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 20, p. 7536–7562, 2020.

LORENZI, H.; NOBLICK, L.; KAHN, F.; FERREIRA, E. **Flora brasileira: Arecaceae (palmeiras)**, v. 1, Nova Odessa, Instituto Plantarum, 2010.

MLADENOVIĆ, M.; PAPRIKA, M.; MARINKOVIĆ, A. Denitrification techniques for biomass combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3350–3364, 2018.

MODENBACH, A. A.; NOKES, S. E. Enzymatic hydrolysis of biomass at high-solids loadings – A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 526–544, 2013.

MOHAN, M.; BANERJEE, T.; GOUD, V. V. Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 244–252, 2015.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941–3994, 2011.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DOMENICO, M. Di; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Investigation on prospective bioenergy from pyrolysis of butia seed waste using TGA-FTIR: Assessment of kinetic triplet, thermodynamic parameters and evolved volatiles. **Renewable Energy**, v. 191, p. 238–250, 2022.

NANDA, S.; BERRUTI, F. Thermochemical conversion of plastic waste to fuels: a review. **Environmental Chemistry Letters** 2020 19:1, v. 19, n. 1, p. 123–148, 2020.

NATARAJAN, E.; NORDIN, A.; RAO, A. N. Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 5–6, p. 533–546, 1998.

NOVO, Lísias P.; BRAS, Julien; GARCÍA, Araceli; BELGACEM, Naceur; CURVELO, Antonio A.S. Subcritical Water: A Method for Green Production of Cellulose Nanocrystals. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 11, p. 2839–2846, 2015.

OSMAN, A. I.; MEHTA, N.; ELGARAHY, A. M.; AL-HINAI, A.; AL-MUHTASEB, A. H.; ROONEY, D. W. Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 6, p. 4075–4118, 2021.

PERKINS, G.; BHASKAR, T.; KONAROVA, M. Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 292–315, 2018.

PETER, L. **Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals**. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2010.

PETERSON, A. A; VOGEL, F.; LACHANCE, R. P; FRÖLING, M.; ANTAL, M. J; TESTER, J. W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy and Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 32–65, 2008.

PITARELO, A. **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

POURALI, O.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials. **Food Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 1–7, 2009.

PRADO, J. M.; FORSTER-CARNEIRO, T.; ROSTAGNO, M. A.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; MAUGERI FILHO, F.; MEIRELES, M. A. 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, 2014.

QUERESHI, S.; JADHAO, P. R.; PANDEY, A.; AHMAD, E.; PANT, K.K. Overview of sustainable fuel and energy technologies. **Sustainable Fuel Technologies Handbook**, p. 3–25, 2021.

RAHEEM, A.; WAN AZLINA, W. A.K.G.; TAUFIQ YAP, Y. H.; DANQUAH, M. K.; HARUN, R. Thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 990–999, 2015.

REDDY, H. K.; MUPPANENI, T.; SUN, Y.; LI, Y.; PONNUSAMY, S.; PATIL, P. D.; DAILEY, P.; SCHAUB, T.; HOLGUIN, F. O.; DUNGAN, B.; COOKE, P.; LAMMERS, P.; VOORHIES, W.; LU, X.; DENG, S. Subcritical water extraction of lipids from wet algae for biodiesel production. **Fuel**, v. 133, p. 73–81, 2014.

RENCORET, J.; KIM, H.; B. EVARISTO, A.; GUTIÉRREZ, A.; RALPH, J.; C. DEL RÍO, J. Variability in Lignin Composition and Structure in Cell Walls of Different Parts of Macaúba (*Acrocomia aculeata*) Palm Fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 138–153, 2017.

RIVAS, M.; BARBIERI, R. L.. **Butia odorata (Barb. Rodr.) Noblick Butiá, Butiazeiro**. [s.l.: s.n.], 2018.

ROSSELL, C. E. V.; FRANCO, T. T. Conversion of lignocellulose biomass (bagasse and straw) from the sugar-alcohol industry into bioethanol. **Industrial perspectives for bioethanol**, v. 4, p. 123–142, 2006.

ROY, P.; DUTTA, A.; DEEN, B. Greenhouse gas emissions and production cost of ethanol produced from biosyngas fermentation process. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 185–191, 2015.

SANTOS, F. A.; DE QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARAES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SARKER, T. R.; PATTNAIK, F.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; MEDA, V.; NAIK, S.. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis. **Chemosphere**, v. 284, p. 131372, 2021.

SCARSELLA, M.; DE CAPRARIIS, B.; DAMIZIA, M.; DE FILIPPIS, P.. Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, p. 105662, 2020.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annu. Rev. Plant Biol**, v. 61, p. 263–289, 2010.

SELLIN, N.; PRÁ, F. de B.; SAPELINI, C.; ALVES, J. L. F. L.F.; SOUZA, O.; MARANGONI, C. Effect of compacting conditions on the viscoelastic properties of banana leaf waste and briquette quality. **Environmental Science and Pollution**

Research 2022 29:17, v. 29, n. 17, p. 25970–25979, 2022.

SHAHABUDDIN, M.; ALAM, M. T.; KRISHNA, B. B.; BHASKAR, T.; PERKINS, G. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123596, 2020.

SINGH, R.; KRISHNA, B. B.; MISHRA, G.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**, v. 98, p. 226–237, 2016.

SINGH, R.; PRAKASH, A.; DHIMAN, S. K.; BALAGURUMURTHY, B.; ARORA, A. K.; PURI, S. K.; BHASKAR, T. Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers. **Bioresource Technology**, v. 165, n. C, p. 319–322, 2014.

SORIEUL, M.; DICKSON, A.; HILL, S. J.; PEARSON, H. Plant fibre: Molecular structure and biomechanical properties, of a complex living material, influencing its deconstruction towards a biobased composite. **Materials**, v. 9, n. 8, p. 1–36, 2016.

TAKKELLAPATI, S.; LI, T.; GONZALEZ, M. A. An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, n. 7, p. 1615–1630, 2018.

THOMSON, R.; KWONG, P.; AHMAD, E.; NIGAM, K. D.P. Clean syngas from small commercial biomass gasifiers; a review of gasifier development, recent advances and performance evaluation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 41, p. 21087–21111, 2020.

TORRES MAYANGA, P. C. **Obtenção de açúcares fermentáveis a partir de resíduos da indústria do café por processo de hidrólise em água subcrítica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2016.

TURSI, A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel Research Journal**, v. 6, n. 2, p. 962–979, 2019.

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.

VIIKARI, L.; VEHMAANPERÄ, J.; KOIVULA, A. Lignocellulosic ethanol: From science to industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 13–24, 2012.

WANG, H.; XIE, H.; DU, H.; WANG, X.; LIU, W.; DUAN, Y.; ZHANG, X.; SUN, L.; ZHANG, X.; SI, C. Highly Efficient Preparation of Functional and Thermostable Cellulose Nanocrystals via H₂SO₄ Intensified Acetic Acid Hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 239, p. 116233, 2020.

WANG, Y.; FAN, C.; HU, H.; LI, Y.; SUN, D.; WANG, Y.; PENG, L. Genetic modification of plant cell walls to enhance biomass yield and biofuel production in

bioenergy crops. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 5, p. 997–1017, 2016.

XU, H.; WANG, W.; LIU, X.; YUAN, F.; GAO, Y. Antioxidative phenolics obtained from spent coffee grounds (*Coffea arabica* L.) by subcritical water extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 946–954, 2015.

YANG, J.; (SOPHIA)HE, Q.; YANG, L. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass. **Applied Energy**, v. 250, p. 926–945, 2019.

YANG, T.; WANG, J.; LI, B.; KAI, X.; LI, R. Effect of residence time on two-step liquefaction of rice straw in a CO₂ atmosphere: Differences between subcritical water and supercritical ethanol. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 143–151, 2017.

YANG, W.; PUDASAINEE, D.; GUPTA, R.; LI, W.; WANG, B.; SUN, L.. An overview of inorganic particulate matter emission from coal/biomass/MSW combustion: Sampling and measurement, formation, distribution, inorganic composition and influencing factors. **Fuel Processing Technology**, v. 213, p. 106657, 2021.

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.

ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C.A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010.

ZHANG, J.; WEN, C.; ZHANG, H.; DUAN, Y.; MA, H. Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 95, p. 183–195, 2020.

ZHANG, S.; ZHANG, Z.; ZHAO, R.; GU, J.; LIU, J.; ÖRMECI, B.; ZHANG, J. A Review of Challenges and Recent Progress in Supercritical Water Oxidation of Wastewater. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 2, p. 265–282, 2017.

ZHAO, Y.; LU, W. J.; WANG, H. T.; LI, D. Combined Supercritical and Subcritical Process for Cellulose Hydrolysis to Fermentable Hexoses. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 5, p. 1565–1570, 2009.

ZHONG, C.; WANG, C.; HUANG, F.; WANG, F.; JIA, H.; ZHOU, H.; WEI, P. Selective hydrolysis of hemicellulose from wheat straw by a nanoscale solid acid catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 384–391, 2015.

ZHU, Z.; LIU, Z.; ZHANG, Y.; LI, B.; LU, H.; DUAN, N.; SI, B.; SHEN, R.; LU, J. Recovery of reducing sugars and volatile fatty acids from cornstalk at different hydrothermal treatment severity. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 220–227, 2016.