

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

JOÃO CLÁUDIO MARTINS VIEIRA

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO SEQUENCIAL DE HIDRÓLISE E
LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DO SABUGO DE MILHO**

Santa Maria, RS
2022

João Cláudio Martins Vieira

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO SEQUENCIAL DE HIDRÓLISE E LIQUEFAÇÃO
HIDROTÉRMICA DO SABUGO DE MILHO**

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Fernanda de Castilhos

Coorientador: Dr. Daniel Lachos Perez

Santa Maria, RS
2022

João Cláudio Martins Vieira

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO SEQUENCIAL DE HIDRÓLISE E
LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DO SABUGO DE MILHO**

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

Aprovado em 22 de Agosto de 2022

Fernanda de Castilhos, Dr^a. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Giovani Leone Zobot, Dr^a. (UFSM)

Ana Rita Colaço Moraes, Ph.D. (KU – University of Kansas)

Santa Maria, RS
2022

À minha família e aos meus mentores, dedico este trabalho. Lanço-me de maneira irrevogável nas trilhas da ciência, sem temer a escalada exaustiva de seu íngreme terreno para contribuir com a caminhada da humanidade.

AGRADECIMENTOS

À Alexandra Elbakyan e ao Aaron Swartz, pelos esforços em democratizar o acesso à informação. Sem o Sci-Hub, esta e inúmeras outras pesquisas não existiriam.

À minha mãe, Fernanda Maria Hillebrand Martins, ao meu pai, José Cláudio Amador Vieira, e à minha irmã, Ana Clara Martins Vieira, pelo amor e apoio incondicional em todos os passos desta jornada, sendo a força motriz responsável por cada passo em frente.

Aos meus tios e primos, por oferecerem uma segunda casa e muito amor durante meu tempo longe de minha terra natal.

Ao meu amor, Marta Karrer, pela paciência, apoio e companheirismo durante a elaboração deste trabalho.

À minha orientadora, Profa. Dra. Fernanda de Castilhos, pela confiança depositada e por todos os ensinamentos e conhecimentos transmitidos.

Ao meu coorientador, Dr. Daniel Lachos Perez, pela ajuda com a pesquisa e elaboração deste material, bem como apoio e motivação durante os anos para que eu entregue sempre o melhor trabalho possível.

Aos meus amigos Andressa Baseggio, Daniel Lachos Perez e Pisco por me oferecerem amizade, amor, carinho, receitas, conversas, e ótimas lembranças de nossa convivência, as quais levarei comigo e serei eternamente grato.

Aos meus amigos Augusto de Moraes Tedesco, Júlia Kronbauer, Otávio Mozzaquatro Rigue, e Túlio Renan Pinto Lisboa Dias, por todo o carinho e apoio ao longo dessa jornada.

À minha colega, Bárbara Pezzini Moreira, por todo o auxílio e amizade durante estes anos de mestrado.

Ao Coletivo de Educação Popular Práxis, pelos amigos que lá fiz e pelo sonho compartilhado em prol da comunidade santa-mariense. Lutar, criar, poder popular!

A todos os colegas do laboratório, pela troca de conhecimentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

“Em nossa época, o cientista precisa tomar
consciência da utilidade social e do destino
prático reservado a suas descobertas”.

(Florestan Fernandes)

RESUMO

AVALIAÇÃO DO PROCESSO SEQUENCIAL DE HIDRÓLISE E LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DO SABUGO DE MILHO

AUTOR: João Cláudio Martins Vieira
ORIENTADORA: Profa. Dra. Fernanda de Castilhos
CO-ORIENTADOR: Dr. Daniel Lachos Perez

A crescente demanda energética e as limitações no uso de combustíveis fósseis incentivam a pesquisa de diferentes fontes renováveis de energia, como os resíduos agroindustriais. A cultura de milho no Brasil corresponde a 40% da produção de grãos nacional, gerando quantidades significativas de resíduos como folha, palha, colmo e sabugo, potenciais fontes de produtos químicos de interesse e de energia que se tornaram focos de diferentes estudos para sua valorização. Portanto, avaliou-se o processo sequencial de hidrólise e liquefação hidrotérmica (HTL) do sabugo de milho, no qual amostras de hidrolisados foram coletadas durante a etapa de hidrólise antes da HTL. A biomassa foi caracterizada por métodos físico-químicos, análise elementar e pela Espectrofotometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). Uma unidade experimental em regime semi-contínuo foi desenvolvida para otimizar as variáveis para a produção de bio-óleo em 15 MPa. A influência da temperatura de hidrólise (230 e 260°C), e vazão volumétrica (5 e 10 mL.min⁻¹) nos rendimentos e perfis cinéticos (0-15 min) de hidrolisados foi avaliada através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A influência da temperatura de HTL (300 e 350 °C) e vazão volumétrica (5 e 10 mL.min⁻¹) nos rendimentos e perfis químicos do produto sólido (hidro-char) foi avaliada pela análise elementar e pela FT-IR, e do produto líquido (bio-óleo), pela Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) para análise da composição e perfil químico dos produtos gerados entre as duas rotas. As maiores concentrações de açúcares (7,49 ± 1,97 g.L⁻¹) e ácidos orgânicos (9,35 ± 3,46 g.L⁻¹) foram observadas nas condições de 260 °C e 5 mL.min⁻¹, enquanto a de inibidores (7,64 ± 1,87 g.L⁻¹) foi observada nas condições de 230 °C e 5 mL.min⁻¹. A amostragem de hidrolisados no processo sequencial resultou em menor rendimento global frente à HTL. A composição elementar do hidro-char produzido pelo processo sequencial e a HTL foi similar, assim como o poder calorífico superior (26,06 e 26,15 MJ.kg⁻¹, respectivamente); observou-se maior concentração de grupos orgânicos oxigenados no hidro-char do processo sequencial. O bio-óleo produzido pelo processo sequencial exibiu maior concentração de compostos nitrogenados e oxigenados que o produzido na HTL.

Palavras-chave: Biomassa. Liquefação hidrotérmica. Hidrólise. Bio-óleo. Hidro-char.

ABSTRACT

SUGARS AND BIO-OIL PRODUCTION BY SEQUENTIAL HYDROTHERMAL PROCESSING OF CORN COB

AUTHOR: João Cláudio Martins Vieira
ADVISOR: Profa. Dr^a. Fernanda de Castilhos
CO-ADVISOR: Dr. Daniel Lachos Perez

The growing energy demand and limitations in the use of fossil fuels encourage the research of different renewable energy sources, such as agro-industrial residues. The corn crop in Brazil corresponds to 40% of the national grain production, generating significant amounts of waste such as leaves, straw, stalks, and cobs, potential sources of selected chemical products and energy that became the focus of different studies for their valorization. Therefore, sequential hydrolysis and hydrothermal liquefaction (HTL) of corn cob were investigated, in which hydrolysate samples were collected during the hydrolysis step prior to HTL. The biomass was characterized by physicochemical methods, elemental analysis and by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FT-IR). An experimental unit in semi-continuous regime was developed to research the optimal parameters for bio-oil production at 15 MPa. The influence of hydrolysis temperature (230 and 260 °C), and volumetric flow rate (5 and 10 mL.min⁻¹) on the yields and kinetic profiles (0-15 min) of hydrolysates were evaluated using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The influence of HTL temperature (300 and 350 °C) and volumetric flow rate (5 and 10 mL.min⁻¹) on the yields and chemical profiles of the solid product (hydro-char) was evaluated by elemental analysis and FT-IR, and of the liquid product (bio-oil), by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) to analyze the composition and chemical profile of the products generated between the two routes. The highest concentrations of sugars (7.49 ± 1.97 g.L⁻¹) and organic acids (9.35 ± 3.46 g.L⁻¹) were observed at 260 °C and 5 mL.min⁻¹ conditions, while that of inhibitors (7.64 ± 1.87 g.L⁻¹) were observed at 230 °C and 5 mL.min⁻¹ conditions. Sampling hydrolysates in the sequential process resulted in lower overall yield compared to HTL. The elemental composition of the hydro-char produced by the sequential process and the HTL were similar, as well as the higher heating value (26.06 and 26.15 MJ.kg⁻¹, respectively); a higher concentration of oxygenated organic groups was observed in the hydro-char from the sequential process. The bio-oil produced by the sequential process exhibited a higher concentration of nitrogenous and oxygenated compounds than that produced in the HTL.

Keywords: Biomass. Hydrothermal liquefaction. SWE. Bio-oil. Hydrochar.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica	18
FIGURA 2 - Fórmula estrutural da celulose.	19
FIGURA 3 - Constituintes (a) e fórmula estrutural (b) da hemicelulose(a).....	20
FIGURA 4 - Fórmula estrutural da lignina e seus precursores.	21
FIGURA 5 - Produção mundial de milho em 2021	22
FIGURA 6 - Morfologia do sabugo de milho.	23
FIGURA 7 - Rotas bioquímicas e termoquímicas de processamento da biomassa.....	25
FIGURA 8 - Diagrama de fases da água com relação à pressão e temperatura.	29
FIGURA 9 - Propriedades da água como função da temperatura na pressão de 30 MPa.	30
FIGURA 10 - Etapas da geração de produtos de degradação lignocelulósica.	35
FIGURA 11 - Fluxograma simplificado da metodologia experimental realizada na dissertação.	41
FIGURA 12 - Sabugo de milho.....	42
FIGURA 13 - Sistemas para o procedimento de determinação de extrativos.....	44
FIGURA 14 - Conteúdos dos frascos autoclaváveis.	46
FIGURA 15 - Frascos dispostos dentro do equipamento de autoclavagem.....	46
FIGURA 16 - Diagrama esquemático da unidade experimental.....	52
FIGURA 17 - Diagrama representativo das análises realizadas com os materiais coletados.	54
FIGURA 18 - Perfis cinéticos de concentração acumulada de arabinose, celobiose, glicose e xilose para temperaturas de hidrólise e vazão volumétrica de (a) 230°C, 5 mL.min ⁻¹ , (b) 230 °C, 10 mL.min ⁻¹ , (c) 260 °C, 5 mL.min ⁻¹ e (d) 260 °C, 10 mL.min ⁻¹	61
FIGURA 19 - Perfis cinéticos de HMF e furfural para temperaturas de hidrólise e vazão volumétrica de (a) 230°C, 5 mL.min ⁻¹ , (b) 230 °C, 10 mL.min ⁻¹ , (c) 260 °C, 5 mL.min ⁻¹ e (d) 260 °C, 10 mL.min ⁻¹	64
FIGURA 20 - Perfis cinéticos de ácido acético, fórmico e levulínico na temperaturas de hidrólise e vazão volumétrica de (a) 230°C, 5 mL.min ⁻¹ , (b) 230 °C, 10 mL.min ⁻¹ ¹ , (c) 260 °C, 5 mL.min ⁻¹ e (d) 260 °C, 10 mL.min ⁻¹	65
FIGURA 21 - Diagrama de Van Krevelen.	73
FIGURA 22 - Espectros de FT-IR do sabugo de milho <i>in natura</i> e dos hidro-chars produzidos na HTL em todas as condições estudadas.....	75

FIGURA 23 - Espectros de FT-IR dos hidro-chars produzidos no processo sequencial do sabugo de milho nas condições de temperatura de liquefação de (a) 300 °C e (b) 350 °C.	76
FIGURA 24 - Espectros de FT-IR do bio-óleo produzido na HTL nas condições estudadas.....	79
FIGURA 25 - Espectros de FT-IR do bio-óleo produzido no processo sequencial do sabugo de milho nas condições de temperatura de liquefação de (a) 300 °C e (b) 350 °C.	80
FIGURA 26 - Composição química dos bio-óleos produzidos pela HTL nas condições de 300 °C e 10 mL.min ⁻¹ , e pelo processo sequencial de sabugo de milho na temperatura de hidrólise de 230 °C, liquefação a 350 °C em vazão volumétrica de 5 mL.min ⁻¹	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição química de materiais lignocelulósicos, em %.	18
TABELA 2 - Composição lignocelulósica, análise elementar e análise imediata do sabugo de milho <i>in natura</i>	58
TABELA 3 - Médias dos rendimentos de bio-óleo (%) para a liquefação e processo sequencial de sabugo de milho em condições subcríticas.	67
TABELA 4 - Médias dos rendimentos de hidro-char (%) para a liquefação e processo sequencial de sabugo de milho em condições subcríticas.	70
TABELA 5 - Composição elementar, razões atômicas e PCS do hidro-char produzido pelo processo sequencial (temperatura de hidrólise de 230 °C, temperatura de HTL de 350 °C e vazão volumétrica de 5 mL.min ⁻¹) e a HTL (temperatura de HTL 300 °C, 10 mL.min ⁻¹).	72

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	17
3.2	PRODUÇÃO E INDÚSTRIA DE MILHO	22
3.2.1	Sabugo de milho	23
3.3	PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA	25
3.4	PROCESSOS HIDROTÉRMICOS	27
3.4.1	Água subcrítica	29
3.4.2	Hidrólise com água subcrítica	31
3.4.2.1	Variáveis de influência na hidrólise com água subcrítica.....	32
3.4.2.2	Produtos de hidrólise com água subcrítica	33
3.4.3	Liquefação hidrotérmica.....	35
3.4.3.1	Variáveis de influência na liquefação hidrotérmica	36
3.4.3.2	Produtos obtidos por meio da liquefação hidrotérmica	38
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	MATÉRIA-PRIMA	41
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	42
4.2.1	Determinação de teor de umidade.....	42
4.2.2	Determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas).....	43
4.2.3	Determinação do teor de extrativos	44
4.2.4	Quantificação de carboidratos estruturais e lignina	45
4.2.5	Análise elementar.....	50
4.3	UNIDADE E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	50

4.3.1	Unidade experimental	50
4.3.2	Procedimento experimental.....	53
4.4	ANÁLISE DOS PRODUTOS OBTIDOS	54
4.4.1	Determinação do teor de açúcares, inibidores e coprodutos	54
4.4.2	Rendimento e perfil químico do bio-óleo	55
4.4.3	Rendimento e caracterização de hidro-char	56
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SABUGO DE MILHO	58
5.2	HIDRÓLISE.....	60
5.2.1	Influência da temperatura e vazão volumétrica.....	60
5.3	LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA.....	67
5.3.1	Bio-óleo.....	67
5.3.1.1	Processo HTL.....	67
5.3.1.2	Processo sequencial.....	69
5.3.2	Hidro-char.....	69
5.3.3	Composição dos produtos obtidos.....	71
5.3.3.1	Hidrochar.....	71
5.3.3.2	Bio-óleo.....	78
6.	CONCLUSÃO	85
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
	REFERÊNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

No dia 28 de julho de 2022, marcou-se o Dia de Sobrecarga da Terra (*Earth Overshoot Day*), data que marca o esgotamento de todo o recurso natural disponível no planeta no ano vigente para a exploração humana (GLOBAL FOOTPRINT NETWORK, 2021). Atividades humanas como a queima de combustíveis fósseis, desmatamento e pecuária extensiva (BAI et al., 2021; DEFRIES et al., 2007; JEFFRY et al., 2021) aumentam a concentração de gases de efeito estufa (GEEs) como dióxido de carbono, metano e óxido nitroso e, conseqüentemente, promovem o aquecimento da superfície terrestre. A liberação destes gases dá-se, em partes, através do tratamento e disposição dos resíduos produzidos pela exploração humana, sendo os resíduos agrícolas uma parcela poluidora considerável por conta de técnicas ineficientes para lidar com os resíduos produzidos (ELBASIOUNY et al., 2020). No Brasil, estima-se um crescimento de 3,6% em áreas cultivadas para a nova safra de milho de 2021/22, em relação à 2020/21, em um total de 71,5 milhões de hectares (CONAB, 2021). O aumento de produtividade, no entanto, traduz-se em um aumento na produção de resíduos como restos orgânicos das lavouras, palhas, dejetos orgânicos e derivados de práticas zootécnicas (PIRES; MATTIAZZO, 2008); dentre estes, destacam-se os resíduos lignocelulósicos, compostos por celulose, hemicelulose e lignina, por sua abundância, baixo valor agregado e disponibilidade.

Entre as 269,3 milhões de toneladas de grãos produzidos no Brasil em 2021, cerca de 40% referem-se ao milho, segunda maior cultura de grão com 72,53% da produção concentrada na região Centro-Sul do país (CONAB, 2021). O resíduo gerado da colheita do milho é dividido em colmo, folha, sabugo e palha, e produz 1,96 toneladas de biomassa em base seca por tonelada de milho colhido (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2014), tornando a agregação de valor ao resíduo rico em lignocelulose uma atividade de grande interesse. O sabugo do milho compõe 16% da massa total da palha do milho e, até o momento, é pouco explorado como uma fonte de biomassa, tendo como destino final a incineração direta, produção de ração animal ou decomposição na lavoura (FERREIRA et al., 2019). Bio-adsorventes (MACHADO et al., 2016; MÄKELÄ; BENAVENTE; FULLANA, 2015; MUMME et al., 2011), material de isolamento térmico (DA ROSA, 2019), compósito polimérico (FERREIRA, 2018) e bioetanol (DEMIRBAŞ, 2009a; MOHANTY; SWAIN, 2019; SOCCOL et al., 2011) são alguns dos muitos produtos produzidos através da conversão de biomassa por processos bioquímicos, que empregam enzimas e bactérias para produção de compostos de interesse (BASU, 2012), e processos termoquímicos, que empregam altas temperaturas para decompor a estrutura lignocelulósica da biomassa em produtos sólidos,

líquidos e gasosos (DEMIRBAŞ, 2009b), e são formados por quatro diferentes rotas: combustão direta, pirólise, gaseificação e processos hidrotérmicos (LACHOS-PEREZ et al., 2022).

Os processos hidrotérmicos usam água sub-supercrítica para alterar suas propriedades físico-químicas como constante dielétrica, densidade, potencial iônico, e converter a matéria-prima em produtos de interesse (LACHOS-PEREZ et al., 2022). Estes processos são subdivididos em carbonização hidrotérmica (HTC), liquefação hidrotérmica (HTL) e gaseificação hidrotérmica (HTG); em comparação com outros processos termoquímicos, uma grande vantagem dos processos hidrotérmicos é dispensar a secagem de biomassas com alto teor de umidade e, assim, reduzir o custo do processo (PETERSON et al., 2008). Durante a HTL, diferentes reações paralelas promovem a conversão de biomassa lignocelulósica em um produto líquido (bio-óleo), sólido (hidro-char) e uma fração gasosa; dentre elas, a hidrólise da biomassa lignocelulósica durante a HTL forma produtos intermediários de interesse industrial como açúcares, furanos e ácidos orgânicos, todos propensos à degradação térmica (BILLER; ROSS, 2016; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

Neste contexto, com relação à hidrólise e à liquefação hidrotérmica do sabugo de milho, identifica-se a falta de trabalhos que explorem a obtenção dos produtos intermediários da conversão lignocelulósica, na etapa de hidrólise, bem como a quantidade de bio-óleo e hidro-char e sua qualidade ao final da HTL. Este trabalho, então, tem como objetivo avaliar os processos de liquefação hidrotérmica e de hidrólise seguida de liquefação hidrotérmica, doravante denominado “processo sequencial”, do sabugo de milho, buscando agregar valor à biomassa lignocelulósica e promover o reaproveitamento sustentável do resíduo agrícola. Espera-se que o presente estudo contribua para o desenvolvimento de uma tecnologia que permita obter os hidrolisados intermediários do sabugo de milho e, simultaneamente, produza bio-óleo e hidro-char de boa qualidade, determinada por baixas razões atômicas O/C e altas razões atômicas H/C, baixas concentrações de compostos oxigenados e nitrogenados, com mínimo impacto ambiental e de maneira sustentável.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo geral avaliar os processos de liquefação hidrotérmica e sequencial (hidrólise seguida de liquefação) do sabugo de milho em um sistema semi-contínuo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente estudo tem como objetivos específicos as etapas listadas a seguir.

- Caracterizar o sabugo de milho *in natura*;
- Avaliar a influência das variáveis como vazão volumétrica e temperaturas de hidrólise e HTL no rendimento e qualidade dos produtos processo sequencial e na HTL;
- Identificar e avaliar a composição dos produtos (hidrolisado) obtidos nos dois processos;
- Avaliar a qualidade e a quantidade dos produtos (bio-óleo e hidro-char) obtidos nos dois processos;
- Comparar os processos de liquefação e sequencial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

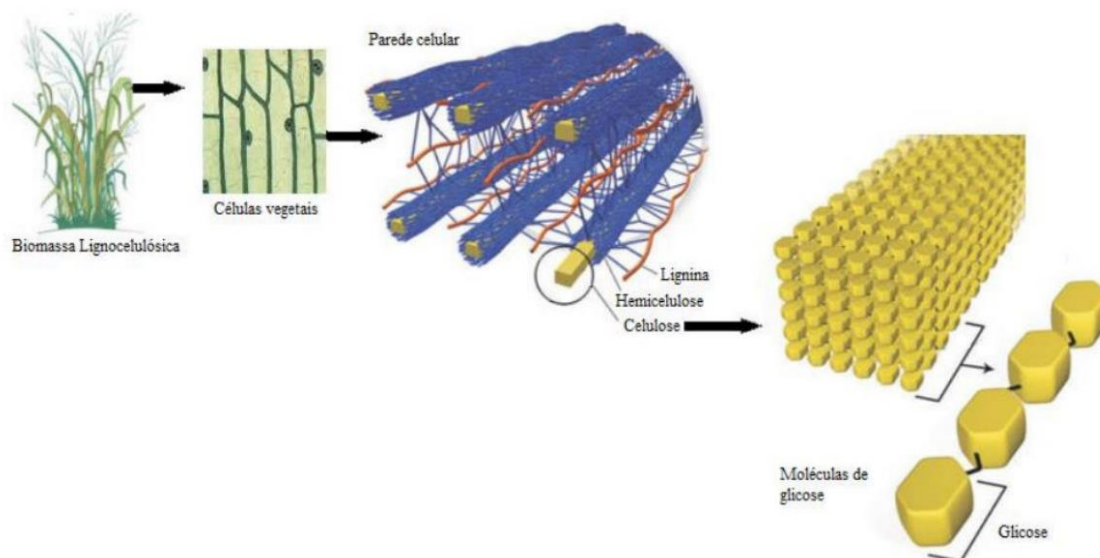
Neste capítulo, serão abordados assuntos e conceitos que possuem relevância para o entendimento da temática abordada, realização da pesquisa sobre a HTL de biomassa vegetal. Com relação ao sabugo de milho, a revisão traz a composição estrutural do resíduo estudado para apoio na discussão sobre a caracterização e o estado atual da arte à cerca da valorização do resíduo lignocelulósico. Esta revisão da literatura apresentará também as principais rotas para conversão de biomassa lignocelulósica, com ênfase na etapa de hidrólise e a HTL. Por fim, os principais produtos obtidos ao final das etapas de hidrólise e HTL ao final da conversão serão apresentados e discutidos.

3.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

O termo “biomassa lignocelulósica” refere-se ao recurso abundante e renovável de origem vegetal composto majoritariamente por macromoléculas orgânicas complexas como polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e um polímero aromático, a lignina, chamadas componentes estruturais por estarem presentes na parede celular, e pequenas quantidades de compostos com baixo peso molecular, como extrativos e cinzas (JINDAL; JHA, 2016). No ponto de vista energético, é a matéria orgânica de origem vegetal que pode ser utilizada como combustível ou fonte de energia não poluente (FANTINI, 2017). Combustíveis fósseis são caracterizados como não-renováveis por sua formação ser resultado da decomposição de matéria orgânica por um período de milhares de anos, sendo a taxa de consumo humana deste maior que a de produção (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

A estrutura da biomassa lignocelulósica, representada na Figura 1, consiste em um arranjo estrutural compacto, complexo, e rígido de celulose envolto por uma matriz amorfa composta por hemicelulose e lignina, ligadas intermolecularmente por ligações de hidrogênio. A presença desta matriz confere à planta maior resistência à ação química e patogênica, além de oferecer maior rigidez estrutural.

Figura 1 - Estrutura da biomassa lignocelulósica



Fonte: (MEDEIROS, 2019).

As proporções dos componentes majoritários na composição lignocelulósica são diversas, influenciadas principalmente pela espécie vegetal, além de aspectos como diferenças genéticas entre espécies e condições de crescimento (CARRIER et al., 2013; SANTOS et al., 2012), conforme representado na Tabela 1.

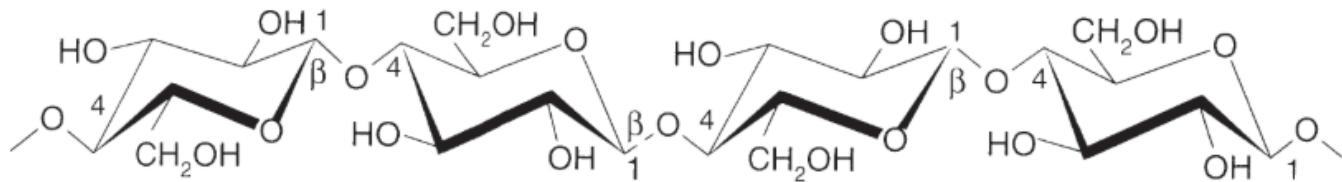
Tabela 1 — Composição química de materiais lignocelulósicos, em %.

Biomassa lignocelulósica	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Algodão	95	2	0,3

Fonte: Santos et al. (2012).

A celulose é um homopolímero linear composto por ligações β -1,4-glicosídicas de moléculas de glicose, com fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ (SANTOS et al., 2012). A estrutura da cadeia celulósica, exibida na Figura 2 compreende zonas amorfas, caracterizadas pela flexibilidade, e zonas cristalinas, nas quais são formadas ligações de hidrogênio através dos grupos hidroxila presentes na estrutura do monômero, conferindo estruturas compactas e resistentes denominadas microfibrilas. (CHEN, 2014; SJÖSTRÖM; ALÉN, 1999; ZHANG et al., 2016). A decomposição térmica da celulose ocorre em temperaturas acima de 250 °C; as ligações inter- e intramoleculares conferem estabilidade térmica à celulose (EVSTAFEV; CHECHIKOVA, 2016; TURSI, 2019).

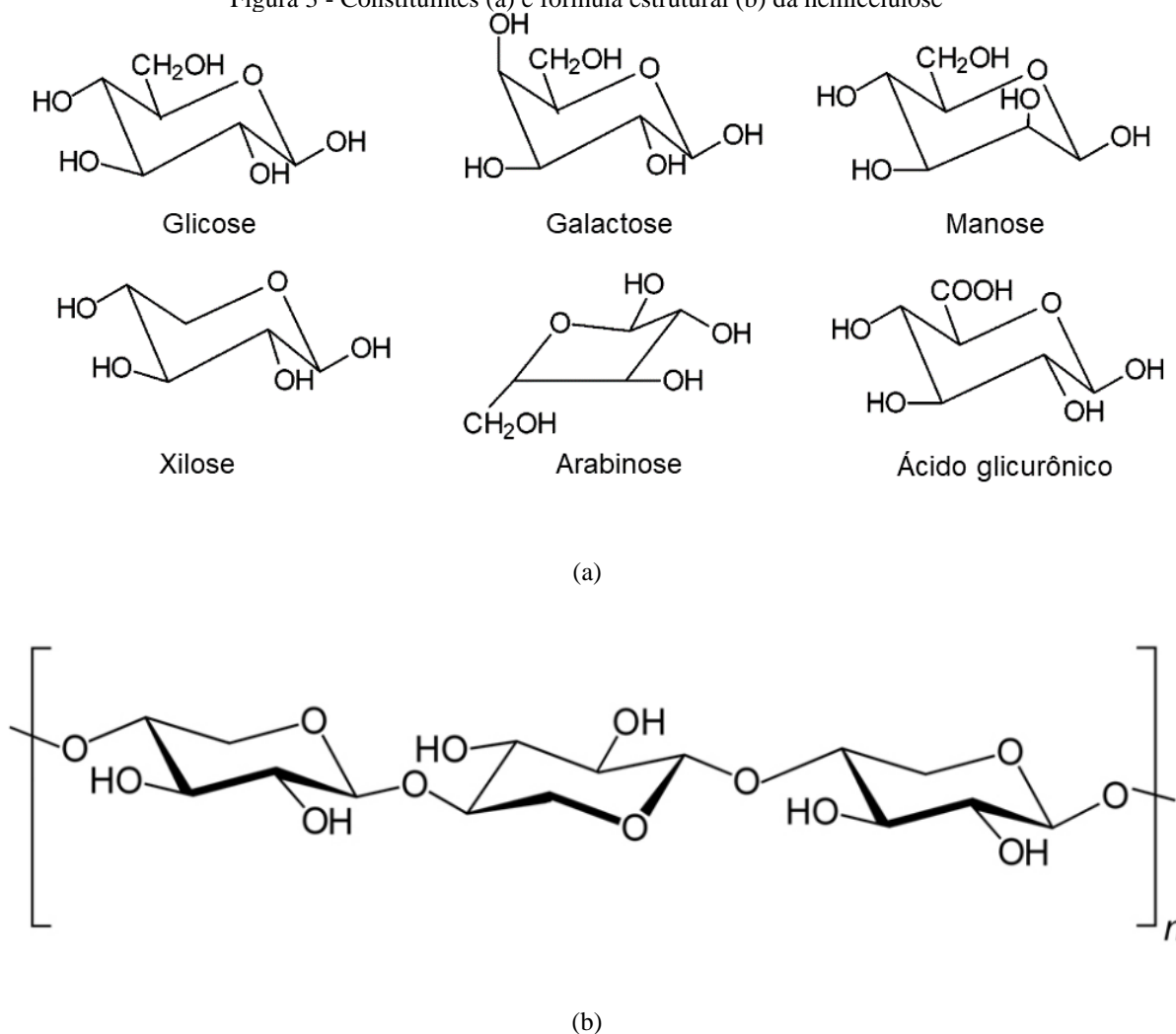
Figura 2 - Fórmula estrutural da celulose.



Fonte: (SJÖSTRÖM; ALÉN, 1999).

A hemicelulose é um heteropolímero amorfo fortemente ligado às microfibrilas cuja formação e estrutura molecular depende do tipo de planta, com temperaturas de degradação entre 180 °C e 350 °. Compõem a estrutura da hemicelulose pentoses e hexoses como glicose, manose, galactose, xilose, arabinose e ácido galacturônico (pectina) na representação exibida na Figura 3 (CARPENTER et al., 2014).

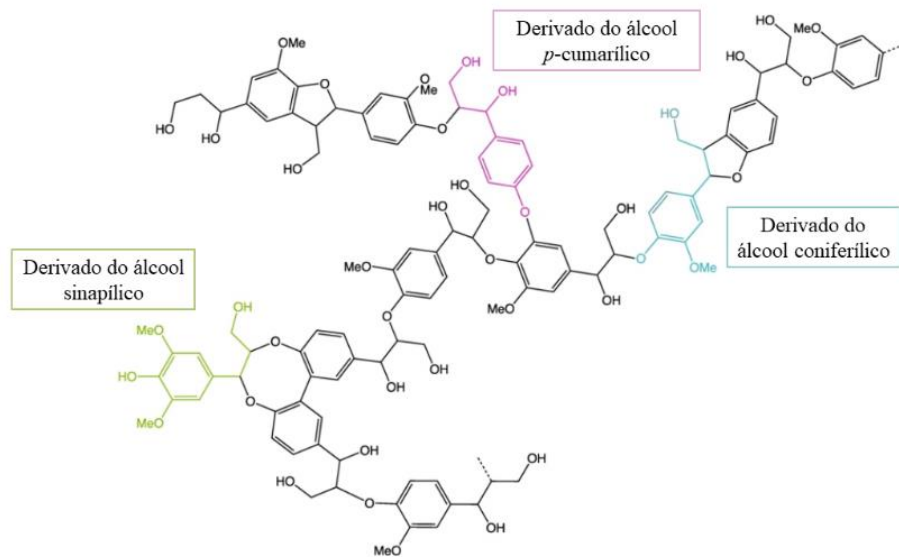
Figura 3 - Constituintes (a) e fórmula estrutural (b) da hemicelulose



Fonte: (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; TURSI, 2019)(Adaptado pelo autor).

A lignina é um complexo polifenólico amorfo formado pela polimerização oxidativa de três monômeros derivados de álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, sendo as proporções destes monômeros dependentes da fonte de origem e forma de extração. Diferentemente da estrutura linear exibida na celulose, a lignina é altamente ramificada e exibe uma estrutura tridimensional conforme representado na Figura 4, permitindo que as diversas hidroxilas e grupos polares presentes estabeleçam fortes ligações intra-intermoleculares de hidrogênio, tornando-a insolúvel em qualquer solvente exceto soluções alcalinas e por reações de condensação. Ademais, através do fenômeno de lignificação, em que a lignina se infiltra na parede celular e forma ligações intermoleculares com os polímeros presentes, confere-se alta resistência mecânica à estrutura, além de exigir maiores temperaturas, entre 200 °C a 500 °C, para sua degradação térmica (BREBU; VASILE, 2010; CHEN, 2014; TURSI, 2019).

Figura 4 - Fórmula estrutural da lignina e seus precursores.



Fonte: (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006)(Adaptado pelo autor).

Além das três principais componentes da biomassa lignocelulósica, existem compostos de baixo peso molecular que não estão relacionados aos componentes estruturais da biomassa, como:

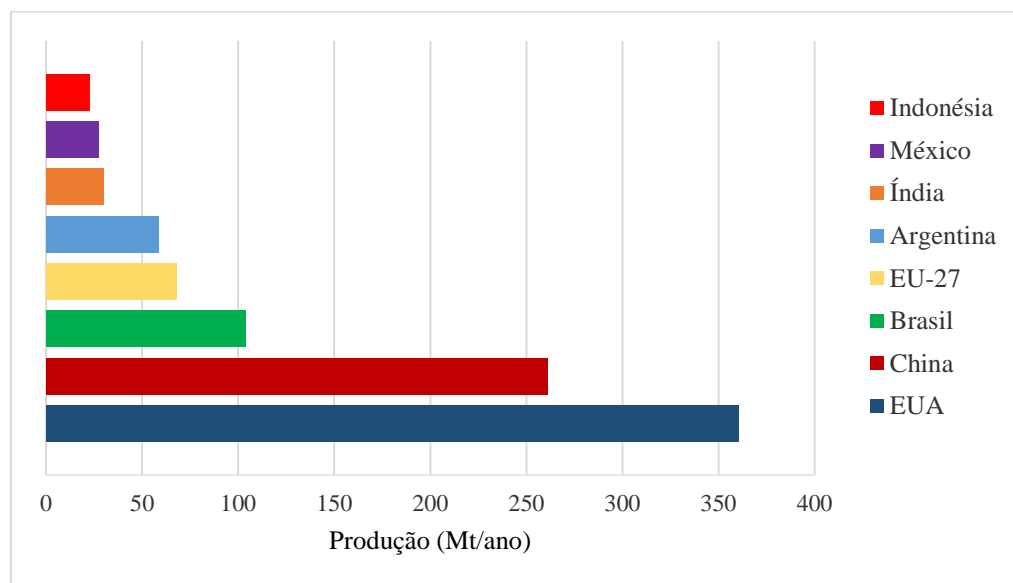
- Extrativos, compostos orgânicos como proteínas, ceras, mucilagem, compostos fenólicos, pectinas, entre outros, que podem ser solubilizados e recuperados por evaporação (BASU, 2012; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006);
- Cinzas, compreendendo os compostos inorgânicos presentes na biomassa ligados às funções fisiológicas da biomassa, como cálcio, potássio, sódio, manganês, alumínio, fósforo, entre outros (DU et al., 2014).

Dentre os diferentes tipos de biomassa disponíveis no Brasil, destacam-se os resíduos agroindustriais como uma fonte com vasto potencial para estudo e valorização. A contribuição do setor agrícola no Produto Interno Bruto (PIB) do país no ano de 2021 foi de 27,4%, um crescimento de 8,36% com o ano anterior (CEPEA, 2022). O estado do Rio Grande do Sul, em destaque, é o terceiro maior contribuinte agrícola do país em termos de produção e área plantada no Brasil, sendo o milho uma das culturas mais produzidas na agricultura rio-grandense (CONAB, 2021); a geração de um grande volume de resíduos está diretamente ligada a produção agrícola, e o descarte destes é um problema de longa data (SATER et al., 2011).

3.2 PRODUÇÃO E INDÚSTRIA DE MILHO

O cultivo de milho despontou como um dos principais segmentos econômicos do agronegócio brasileiro nos últimos anos, aproveitando a iniciativa estadunidense do uso deste grão para a produção de etanol; investimentos em novas tecnologias de plantio, expansão de áreas plantadas e aumento da produtividade permitem ao Brasil uma participação mais ativa no mercado internacional do grão. Para a safra 2021/22, prevê-se uma produção total de 115,6 milhões de toneladas de milho no país, correspondendo a 42,9% da produção agrícola nacional e 29,1% da área plantada no país (CONAB, 2021). Na comparação com os principais produtores globais de milho representada na Figura 5, o Brasil é o terceiro maior produtor de milho, atrás apenas dos Estados Unidos da América (EUA) e China com, respectivamente, 360,2 Mt/ano e 260,9 Mt/ano (FAO, 2022).

Figura 5 - Produção mundial de milho em 2021



Fonte: FAO (2022) (Adaptado pelo autor).

De todo milho produzido no Brasil, apenas 15% é destinado ao consumo humano, sendo 65% da produção na alimentação animal e 11% consumidos pela indústria na produção de espessantes, colantes e óleo (SILVEIRA, 2010). Aumentar a produtividade de um dos principais produtos de exportação agrícola, inerentemente, está relacionado ao aumento de geração de resíduos para satisfazer a crescente demanda global. A geração de resíduos agrícolas está relacionada ao uso de insumos (fertilizantes, agrotóxicos, maquinário), perdas durante o processo e, por fim, materiais gerados ao longo da cadeia agroindustrial sem valor agregado (ROSA et al., 2011); o milho tem como rejeitos o sabugo, o colmo, folhas e palha e gera,

aproximadamente, 1,96 tonelada de resíduos por tonelada de milho colhido (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2014).

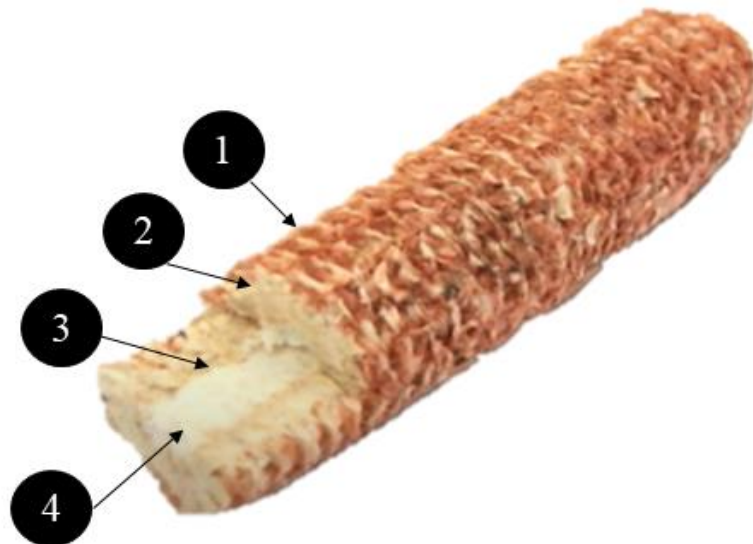
3.2.1 Sabugo de milho

A parte central da espiga de milho em que se encontram os grãos de milho, formada pela fusão de várias espiguetas femininas em um eixo comum, é definida como sabugo. Na Figura 6, verifica-se a morfologia estrutural em quatro partes principais:

1. Palha fina (5% em massa);
2. Palha grossa (33% em massa);
3. Anel lenhoso (60% em massa);
4. Medula (2% em massa);

sendo que proporções, características físicas e aspecto são resultado de uma combinação de nutrientes, solo, intempéries climáticas e podem variar (FOLEY; VANDER HOVEN, 1981).

Figura 6 - Morfologia do sabugo de milho.



Fonte: do Autor.

O sabugo de milho é uma biomassa densa e relativamente uniforme, representando 16% da biomassa total da paleta de milho (PENNINGTON, 2020); colocando em perspectiva com a produção brasileira de milho em 2021 mencionada anteriormente, tem-se um montante de 18,5 milhões de toneladas de biomassa com baixo valor agregado e grande potencial de utilização.

A marcha acelerada da crise climática impõe urgência na redução de emissão de gás carbônico, colocando sob os holofotes inúmeras práticas ecologicamente sustentáveis em busca de soluções; a área de aproveitamento e valorização do resíduo agrícola, então, tornou-se ainda mais atrativa por conta da disponibilidade de matéria-prima (biomassa) e sustentabilidade. O sabugo de milho ainda é um resíduo agrícola cujo potencial total ainda é desconhecido e pouco trabalhado, sendo a maior parte destinada para produção de ração animal, incineração direta ou deixado na lavoura para decomposição (FERREIRA et al., 2019).

A investigação científica acerca de produtos de interesse obtidos pelo processamento do sabugo de milho é uma pauta de longa data; Lenz (1948) destacou o potencial do sabugo de milho como matéria-prima para produção de biocombustível e obtenção de furfural, Mehlberg (1979) pesquisava sobre os produtos oriundos da hidrólise de sabugo de milho a partir do ácido clorídrico, Foley e Vander-Hooven (1981) dedicaram estudos sobre o potencial do sabugo de milho na produção do composto químico furfural, utilizado na síntese de polímeros. Atualmente, o sabugo de milho encontra utilidade como adsorvente de glifosato em fase aquosa, conforme reportado por Marcelino, Cuba e Teran (2021); Santana et al. (2021) obtiveram conclusões positivas na investigação do uso de sabugo de milho na produção de gás de síntese via gaseificação; Ferreira (2018) e da Rosa (2019) reportaram resultados animadores sobre a avaliação das propriedades térmicas do sabugo de milho para desenvolver materiais de isolamento térmico; Luchiari (2019) relatou aplicabilidade do pó de sabugo de milho para imobilização enzimática na hidrólise de amido durante sua pesquisa.

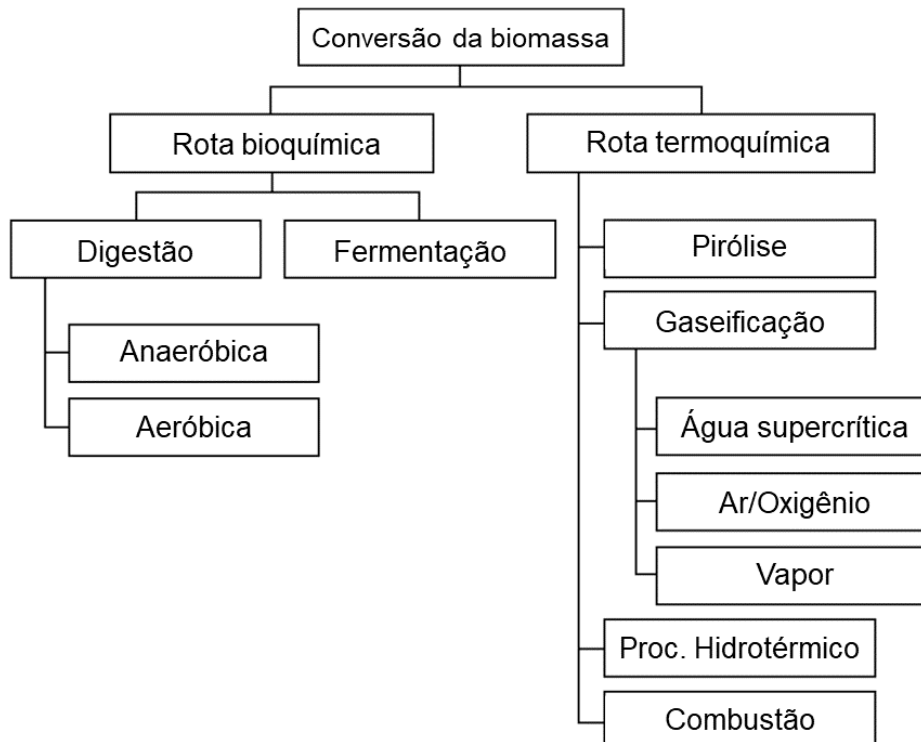
O sabugo de milho também tem sido uma matéria-prima explorada na produção de bio-óleo. Estudos realizados por Amarasekara e Reyes (2020) investigaram a liquefação de sabugo de milho catalisada por líquido iônico ácido, atingindo uma conversão máxima de $63,4 \pm 0,9\%$ (m%); notou-se, que sabugo de milho com maior teor de hemicelulose leva a maior rendimento de produtos de interesse na liquefação. He et al. (2021) promoveram o estudo da HTL de sabugo de milho, determinando a temperatura ótima para produção de bio-óleo em 300°C , apesar do aumento da temperatura até 360°C levar ao aumento do poder calorífico superior da biomassa (28,6-32,6 MJ/kg). Khampuang, Boreriboon e Prasassarakich (2015) desenvolveram experimentos na liquefação de sabugo de milho em mistura etanol-água em condições supercríticas empregando catálise básica, a fim de determinar os efeitos de temperatura, solvente e adição do catalisador no rendimento de bio-óleo e quantidade de matéria prima convertida; para o estudo sem catalisador, uma razão 1:1 (v/v) etanol-água a 340°C ótimos de 49% e 93,4% de rendimento de óleo e conversão foram obtidos. Na tentativa de otimizar a conversão hidrotérmica de sabugo de milho para a produção de bio-óleo, Gan e Yuan (2013)

concentraram esforços no estudo do efeito de temperatura, tempo de retenção, teor de biomassa e fração de catalisador no rendimento de bio-óleo, atingindo o valor máximo de 41,3% na temperatura de 280°C, 12 minutos, 21% de teor de biomassa e 1,03-1,56% de catalisador.

Estes estudos, entre inúmeros outros, trazem o interesse de pesquisadores em valorizar e aproveitar os resíduos agrícolas, como as biomassas lignocelulósicas, e verificar a viabilidade de processamento destes para as mais diversas finalidades. O sabugo de milho e, por extensão, biomassas lignocelulósicas, tem imenso potencial industrial em uma diversa gama de setores através de diferentes rotas de processamento.

3.3 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A valorização de resíduos de biomassa em produtos de maior valor agregado é um objetivo economicamente, socialmente e ambientalmente importante. Empecilhos na armazenagem e transporte motivam a pesquisa de conversão da biomassa sólida através de duas rotas principais: bioquímica e termoquímica (BASU, 2012). A Figura 7 mostra as principais rotas de conversão de biomassa e as subdivisões em diferentes processos.



Fonte: (BASU, 2012) (Adaptado pelo autor).

Detalhando a Figura 7, a rota bioquímica compreende o uso de enzimas e micro-organismos para a conversão da biomassa através de diferentes processos, como o de digestão, em que o resíduo lignocelulósico é decomposto na ausência de oxigênio (anaeróbica), produzindo uma mistura gasosa de gás carbônico e metano altamente energética e um lodo com aplicabilidade em áreas agrícolas como fertilizante (WALTENBERGER et al., 2010); na decomposição na presença de oxigênio (aeróbica), micro-organismos decompõem o resíduo rapidamente em gás carbônico, água e diversos compostos orgânicos de baixo peso molecular, processo utilizado no tratamento de esgoto para redução do volume e adequação para uso subsequente (SIVAMANI et al., 2020). O processo de fermentação, de maneira ampla, converte carboidratos em álcoois e ácido graxos de cadeias curtas, através de enzimas produzidas por micro-organismos presentes no meio (FERREIRA et al., 2008).

A rota termoquímica promove o uso de matéria-prima renovável em produtos sólidos, líquidos ou gasosos para produção de calor, produtos químicos, energia elétrica ou biocombustíveis em fase líquida e gasosa (DEMIRBAŞ, 2009b). A combustão é possivelmente a forma mais antiga de conversão de biomassa, produzindo água e gás carbônico através de uma reação exotérmica para produção de calor e energia; a combustão direta de biomassa não é viável economicamente por conta de alternativas menos onerosas como carvão e madeira (BASU, 2012). A princípio, toda espécie de biomassa lignocelulósica é passível de combustão; na prática, biomassas com elevados teores de umidade necessitam de uma etapa de pré-secagem, impactando negativamente no aspecto econômico (MCKENDRY, 2002). Destaca-se, também, o fenômeno de combustão parcial ou incompleta da biomassa, em que há formação de outros compostos carbonados como metano, monóxido de carbono e compostos nitrogenados (NO_x) e sulfonados (SO_x), todos poluentes atmosféricos em potencial (DEMIRBAŞ, 2007; SIMONEIT, 2002).

Diferentemente da combustão, o processo de pirólise é baseado em uma reação endotérmica, degradando termicamente material orgânico em intervalos de temperatura entre 300 a 1000°C, em uma atmosfera inerte, para a produção de três categorias de produtos:

- Sólido: o *char* é o principal produto sólido da pirólise, composto por até 85% de carbono e baixo teor de cinzas, e sua produção é favorecida em temperaturas até 500 °C (BASU, 2012; CHEREMISINOFF; REZAIYAN, 2005);
- Líquido: igualmente favorecido por temperaturas amenas, o bio-óleo formado é uma mistura complexa de cinco categorias de compostos como hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos; além dele,

gases condensáveis (vapor) são obtidos na fase líquida durante o resfriamento (BASU, 2012; CHEREMISINOFF; REZAIAYAN, 2005);

- Gasoso: predominante em temperaturas mais altas, compõe-se por gases não-condensáveis, contendo uma mistura de gás carbônico, monóxido de carbono, metano, etano e outros (BASU, 2012; CHEREMISINOFF; REZAIAYAN, 2005).

A gaseificação é definida pela oxidação parcial de uma matéria-prima para produção de um gás combustível (também denominado gás de síntese ou *syngas*) para uso energético, em um processo realizado em um intervalo de temperaturas elevadas, entre 700 °C a 1500 °C. Sua principal diferença para a pirólise é a utilização de um agente gaseificante (ar, oxigênio, vapor, monóxido de carbono), cuja escolha afeta diretamente o poder calorífico superior do *syngas*. Como co-produtos, há formação de *char* e escória (composto formado por material inorgânico que não foi evaporado) em baixas e altas temperaturas, respectivamente (BASU, 2012; CHEREMISINOFF; REZAIAYAN, 2005; ZACCARIELLO; MASTELLONE, 2015).

Dentre os processos de conversão de biomassa citados anteriormente, muitos não têm a formação do produto líquido como objetivo; a combustão visa a produção de calor, potência e energia, enquanto a gaseificação busca a produção de uma mistura gasosa altamente energética ao final do processo. A pirólise, embora preocupada com o produto líquido, além de biomassas com alto teor de umidade demandarem uma etapa de secagem, consumindo energia e prejudicando a viabilidade econômica do processo (SCOTT et al., 2010), exibe uma tendência a menores rendimentos ao processar resíduos ricos em lignina, uma fonte de compostos químicos de alto valor agregado (KANG et al., 2013; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Destas necessidades e pontos a serem superados, uma rota alternativa para processamento ótimo de matéria-prima orgânica foi investigada e desenvolvida. O processo hidrotérmico será tratado na próxima seção.

3.4 PROCESSOS HIDROTÉRMICOS

Em ampla definição, processos hidrotérmicos realizam transformação física e química da matéria-prima em temperaturas entre 200 e 600 °C e pressões entre 5 a 40 MPa, garantindo que a água esteja em estado sub- ou supercrítico (PETERSON et al., 2008). A principal vantagem destes processos é que a secagem de biomassas, um requerimento para o processamento por métodos convencionais e energeticamente oneroso, torna-se dispensável pois a conversão hidrotérmica permite a utilização de biomassas com qualquer teor de umidade;

além disto, a presença de água no sistema dissolve óxidos de enxofre e nitrogênios formados na degradação de biomassa lignocelulósica (KANG et al., 2013; MATHANKER et al., 2020).

O processamento hidrotérmico pode ser separado em três rotas principais, diretamente relacionadas à temperatura do sistema: HTC, HTG e HTL. A HTL será tratada na seção 3.4.3.

Carbonização hidrotérmica (HTC)

É um processo exotérmico que promove a desidratação e descarboxilação da biomassa lignocelulósica para diminuir os teores de oxigênio e hidrogênio, através do emprego de temperaturas entre 180 a 250 °C e pressões entre 2 a 10 MPa na presença de água líquida. Além das reações mencionadas, a promoção de reações de hidrólise, polimerização e condensação realizadas pela HTC resultam em uma fase líquida composta por produtos de degradação de baixo peso massa molar, uma fase gasosa e, em destaque, um material carbonáceo sólido denominado hidro-char que, devido a suas propriedades, é utilizado na área ambiental, catalítica, eletrônica e biológica (FUNKE; ZIEGLER, 2010; WIKBERG et al., 2017). Enquanto o carvão é inferior ao bio-óleo e ao biogás por conta da ineficiência como portador de calor, a HTC destaca-se na produção de um produto sólido atóxico, mais estável, fácil de manusear e armazenar (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Ademais, destaca-se perante a pirólise por dispensar uma pré-etapa energeticamente dispendiosa de secagem, além de demandar menos energia para atingir sua temperatura de operação (LACHOS-PEREZ et al., 2022).

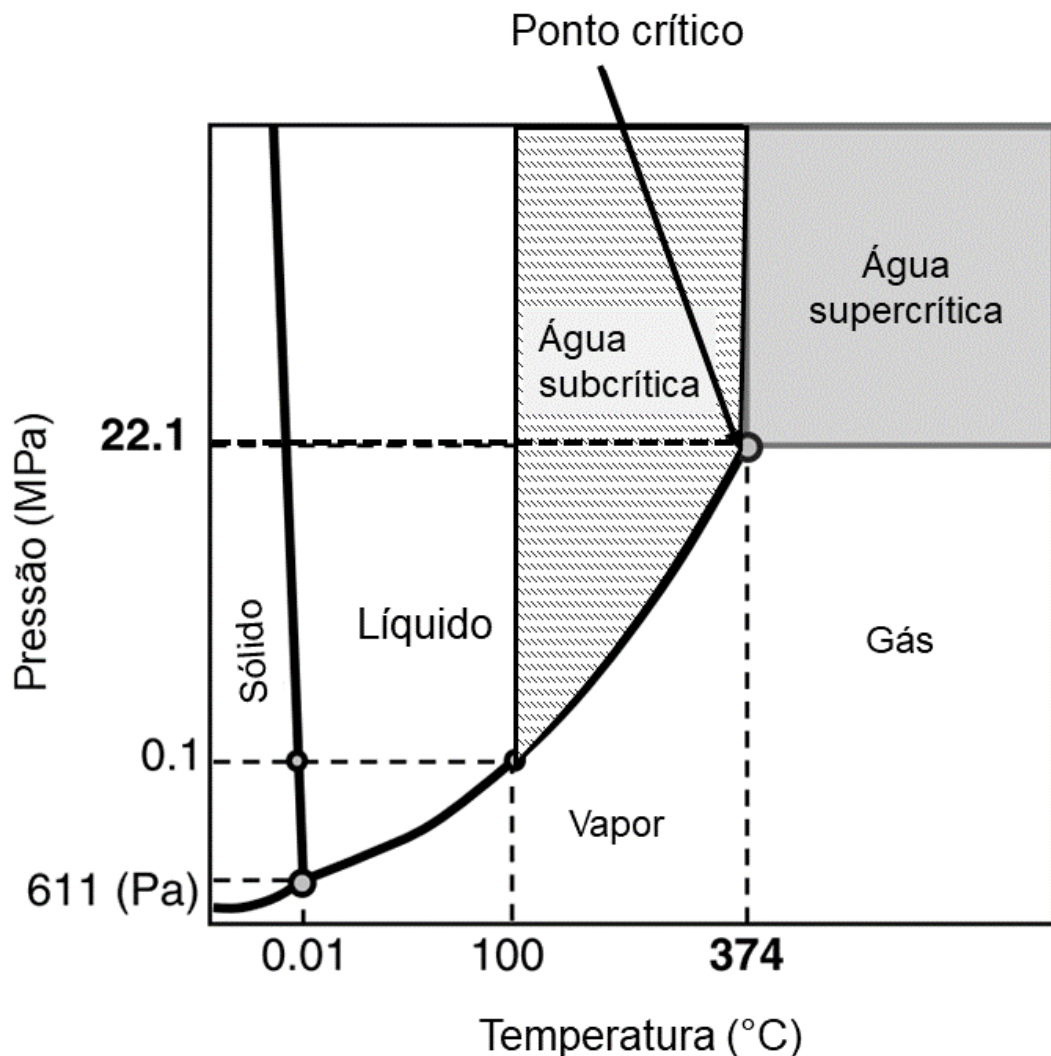
Gaseificação hidrotérmica (HTG)

Ao trabalhar em temperaturas e pressões acima do ponto crítico da água, 375 °C e 25 MPa, o processo é tomado por reações por radicais livres e é denominado gaseificação hidrotérmica. O principal produto do processo é o *syngas*, uma fase gasosa com alto poder calorífico superior, composto por gás hidrogênio, metano e dióxido de carbono; frente aos outros processos hidrotérmicos, a HTG destaca-se pela rapidez da conversão da biomassa, dada a elevada temperatura de reação, que também diminui a quantidade de co-produtos formados ao final do processo. Diferentemente do processo térmico tradicional de gaseificação, em que há ocorrência da diluição do gás formado com o nitrogênio do meio, a HTG não promove oxidação parcial utilizando o ar e, assim, não há diluição do gás de produto (MATSUMURA, 2015).

3.4.1 Água subcrítica

A Figura 8 representa a relação das fases da água como função de condições de temperatura e pressão. Os processos hidrotérmicos podem ser executados em dois estados: subcrítico e supercrítico, sendo ambos definidos a partir do ponto crítico da água ($T_c = 373 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 22,1 \text{ MPa}$). Define-se água subcrítica pela temperatura da água entre $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e $374 \text{ }^\circ\text{C}$ e pela pressão alta o suficiente para mantê-la no estado líquido (LACHOS-PEREZ et al., 2022).

Figura 8 - Diagrama de fases da água com relação à pressão e temperatura.

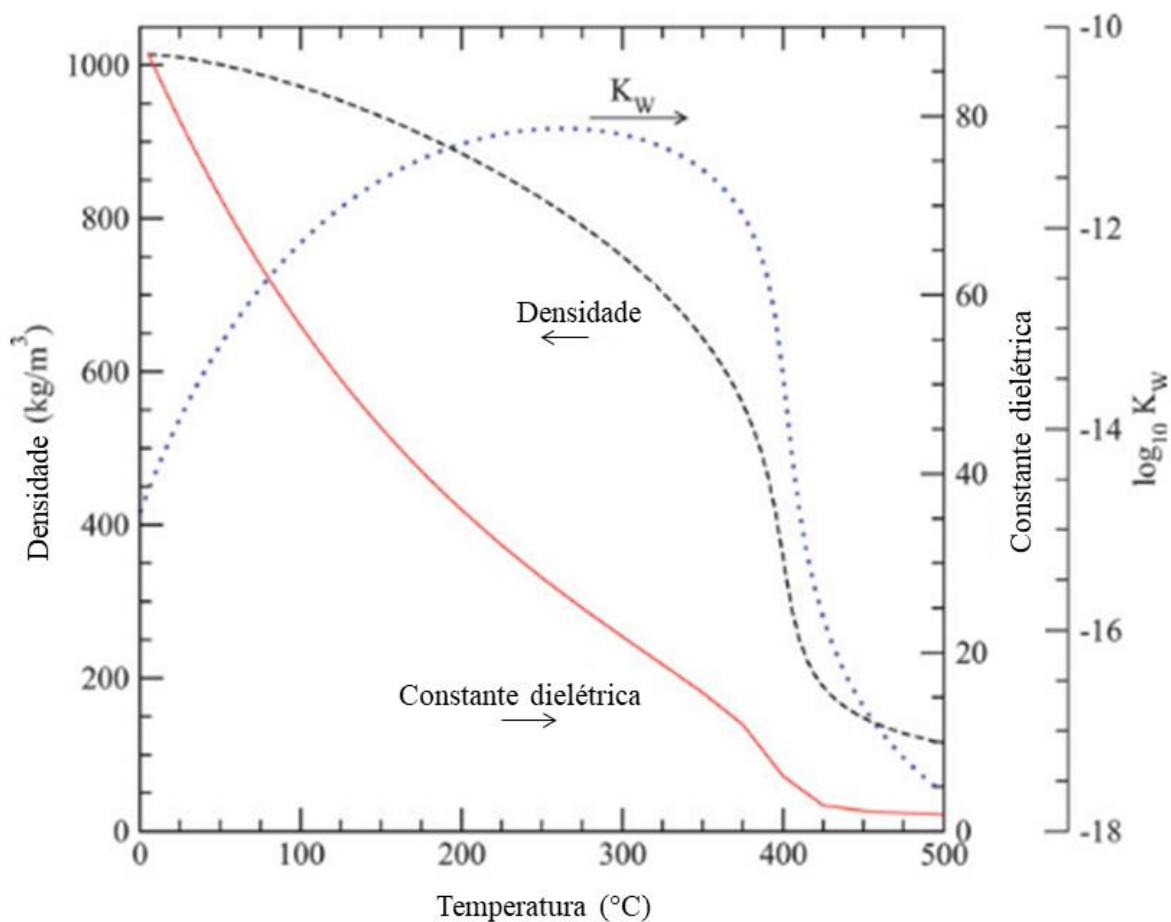


Fonte: (BASU, 2012) (Adaptado pelo autor).

Neste estado, a água possui comportamento de reagente e catalisador, e propriedades como produto iônico, densidade, viscosidade, e constante dielétrica são alteradas sem mudanças

de fase do solvente, conforme observado na Figura 9. A constante dielétrica indica o caráter polar ou apolar de um solvente. O aumento da temperatura da água diminui sua constante dielétrica, alterando seu comportamento de solvatação para o de um solvente apolar como hexano, devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio pela agitação térmica (ÖZEL; GÖĞÜŞ, 2014; PETERSON et al., 2008); a água subcrítica dissolve tanto moléculas apolares orgânicas quanto sais inorgânicos (GUPTA; DEMIRBAS, 2012). O produto iônico da água, K_w , aumenta até valores de 10^{-11} com o aumento da temperatura, proporcionando um meio ácido/básico excelente para catálises de reações de conversão de biomassa, pois altas concentrações de hídrons (H^+) e hidroxilas (OH^-) favorecem mecanismos iônicos (GUPTA; DEMIRBAS, 2012). A queda da densidade com o aumento da temperatura implica em maior difusividade térmica e menor viscosidade, tornando trocas de calor mais eficientes, bem como a transferência de massa para as reações de liquefação sólido/líquido, aumentando a eficiência (GUPTA; DEMIRBAS, 2012).

Figura 9 - Propriedades da água como função da temperatura na pressão de 30 MPa.



Fonte: (PETERSON et al., 2008) (Adaptado pelo autor).

3.4.2 Hidrólise com água subcrítica

Conforme apresentado na seção 2.1, o material lignocelulósico é um material fibroso presente nas paredes vegetais, formado por três macromoléculas: celulose, hemicelulose e lignina, interligadas quimicamente em uma estrutura complexa com rigidez e estabilidade, dificultando a conversão do material lignocelulósico diretamente em produtos de interesse. Para clivagem do complexo, métodos mais agressivos são necessários, podendo levar à degradação dos açúcares em ácidos orgânicos, furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) (PRADO et al., 2016). Um dos métodos para realizar a quebra deste complexo lignocelulósico é a hidrólise, compreendida por uma reação entre um composto químico orgânico e água para formação de dois novos compostos, geralmente dada pela clivagem de ligações químicas pela molécula de água (SPEIGHT, 2017). Otimizar as condições para o processo de hidrólise, a fim de maximizar o rendimento de açúcares enquanto minimiza-se a produção de componentes de degradação, é um desafio devido às taxas de hidrólise serem maiores que as taxas de conversão do material lignocelulósico (PRADO et al., 2016; SOCCOL et al., 2011).

A hidrólise com água subcrítica apresenta-se possível alternativa (PATTNAIK et al., 2021; PRADO et al., 2014; TORRES-MAYANGA et al., 2019; VEDOVATTO et al., 2021; ZHANG et al., 2020) por ser um tratamento relativamente simples, com baixa formação de coprodutos e alto rendimento de açúcares. Como explicado no item 2.4.1 deste trabalho, conforme as condições de temperatura e pressão se aproximam da temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) da água, a água exibe propriedades de um solvente apolar, enquanto a estrutura molecular inalterada permite interação com compostos polares (PRADO et al., 2016). Em comparação com os métodos tradicionais de hidrólise, as vantagens da hidrólise com água subcrítica são a redução da quantidade de resíduos e degradados, de tempos de reação e de problemas com corrosão no equipamento, bem como exigir mínimo pré-tratamento (LACHOS-PEREZ et al., 2016).

Através da auto-hidrólise da água, produzem-se íons H^+ e OH^- e cria-se um equilíbrio reversível entre as moléculas de água e os íons gerados; em cenários de alta temperatura, de acordo com o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio é deslocado para o lado dos produtos, concentrando mais íons H^+ na água e acidificando o meio. A natureza ácida da água subcrítica leva a diversas reações de hidrólise de polissacarídeos, carboidratos, lignina e outros componentes do complexo lignocelulósico, além da dissolução dos grupos acetila presentes na hemicelulose em ácido acético, fortalecendo ainda mais o caráter ácido do meio e facilitando hidrólises subsequentes (CARDENAS-TORO et al., 2014; SARKER et al., 2021; VALLEJOS

et al., 2015). Na hidrólise com água subcrítica de um complexo lignocelulósico, cada uma das macromoléculas é degradada em tempos e temperaturas diferentes.

A hemicelulose pode ser hidrolisada em temperaturas entre 180 °C e 220 °C, a hidrólise da hemicelulose gera diversas pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, galactose, manose), ácido fórmico e acético e outros compostos (KRANICH; ERALP, 1984; SUN et al., 2010). Dada a estrutura cristalina e fortes interações inter- e intramoleculares por ligações de hidrogênio, a despolimerização da celulose inicia com temperaturas acima de 220 °C; no entanto, a taxa de conversão é baixa e observa-se a degradação parcial em celobiose (dímero formado por duas glicoses com ligação β -1,4) (LIU; ZHANG, 2008; XU; LANCASTER, 2008). A lignina apresenta a maior resistência à degradação por conta das ligações C-C e C-O-C entre hidroxifenilpropanoides e, a partir de 300 °C, observa-se a conversão da macromolécula em fenóis (álcool *p*-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico) pela quebra de ligações éter (SUN et al., 2010; YIN et al., 2010; ZHANG; CHAMPAGNE; (CHARLES) XU, 2011).

Os açúcares solubilizados no hidrolisado podem sofrer degradação por efeito da temperatura; a desidratação das hexoses leva à formação de 5-hidroximetilfurfural (HMF), e a condensação retroaldólica converte pentoses em furfural (LÜ; SAKA, 2012; VAN PUTTEN et al., 2013); por fim, furanos e furfurais podem ser descompostos em ácidos orgânicos. O ácido levulínico é formado a partir da decomposição do HMF e o ácido fórmico é produto da decomposição dos dois intermediários.

3.4.2.1 Variáveis de influência na hidrólise com água subcrítica

Certas variáveis podem influenciar a eficiência da hidrólise com água subcrítica, tanto na perspectiva do processo, como temperatura e vazão volumétrica. Abaixo, discute-se os efeitos destas variáveis na eficiência da hidrólise com água subcrítica.

Temperatura

A temperatura é um parâmetro importante para a eficiência da hidrólise, pois tem influência em variáveis como viscosidade, difusividade, constante dielétrica, densidade ainda maiores do que em condições supercríticas, e permite a extração de compostos polares e apolares do complexo lignocelulósico. O aumento de temperatura gera a degradação dos açúcares celulósicos e hemicelulósicos em furano-aldeídos e ácidos orgânicos; portanto o parâmetro de temperatura permite otimizar compostos de interesse (CHAKRABORTY et al.,

2020). A partir de 170 °C, açúcares livres e grande parte da hemicelulose presente na biomassa começam a degradar, enquanto a celulose sofre degradação a partir de 230 °C, coincidindo com o pico de recuperação dos açúcares formados, estes solubilizados mais facilmente conforme o aumento da temperatura no processo (PRADO et al., 2016). Destaca-se que a temperatura é um parâmetro que deve ser ajustado e controlado cuidadosamente, pois ao lidar com compostos bioativos, temperaturas muito elevadas podem levar a reações alternativas como termoxidação, caramelização, perda de compostos fenólicos; o balanço entre a taxa de hidrólise dos polissacarídeos presentes e a de degradação dos açúcares formados é de crucial importância para garantir os produtos desejados.

Tempo de residência

Similarmente, o tempo de residência também está ligado ao rendimento e perfil de compostos obtidos pela hidrólise. Altos tempos de residência favorecem o processo de hidrólise, ao mesmo tempo que também promovem reações secundárias de degradação. (COCERO et al., 2018; GO; LIU; JU, 2014; SARKER et al., 2021). A vazão volumétrica, em sistemas contínuos e semi-contínuos, tem influência no tempo de residência do solvente no reator. Vazões altas traduzem-se em pequenos tempos de residência, resultando em um hidrolisado com menores concentrações de açúcares e evitando a degradação destes em coprodutos (YEDRO et al., 2015a). Conforme descrito no trabalho de Prado et al. (2016), o aumento da temperatura do processo desloca o rendimento máximo para menores tempos de residência, sendo crucial o balanço entre os variáveis para otimização da hidrólise.

3.4.2.2 Produtos de hidrólise com água subcrítica

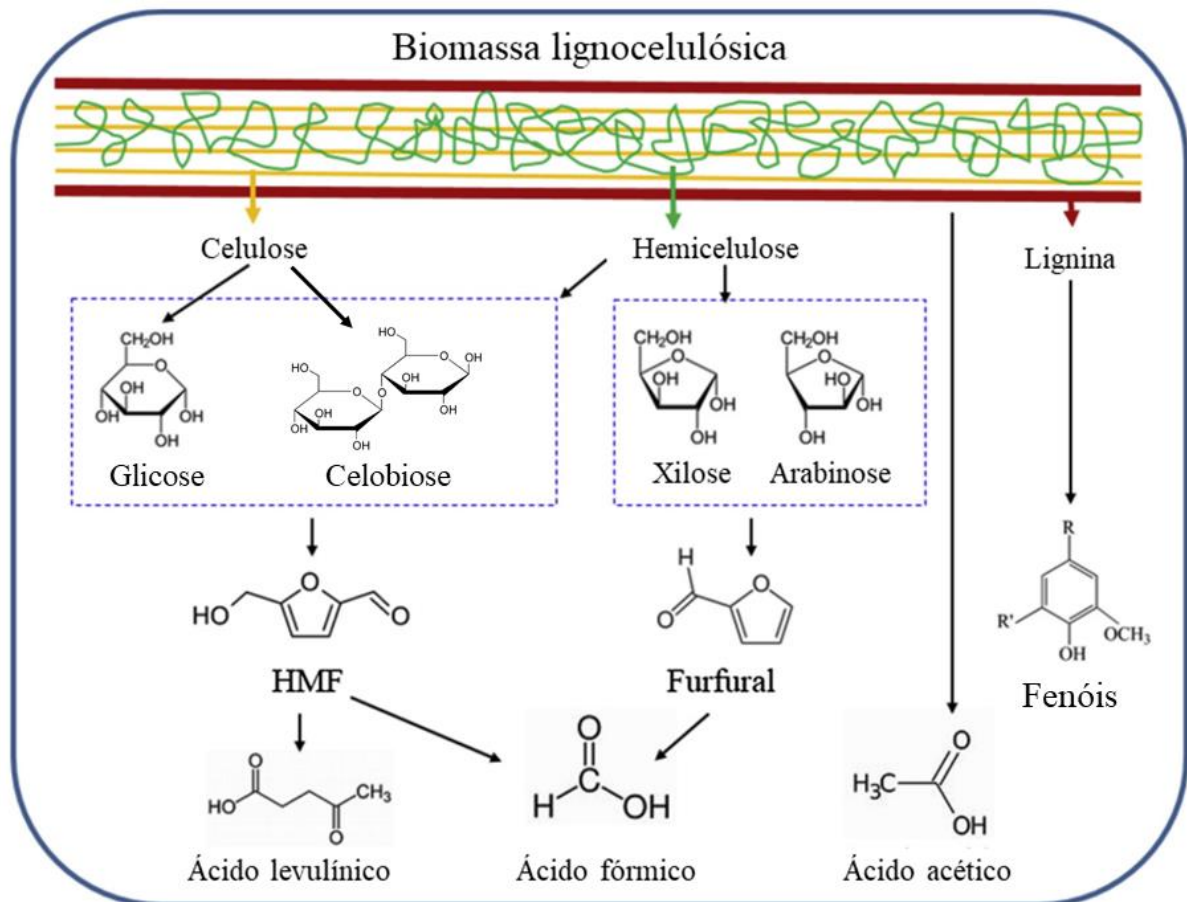
Os monômeros produzidos pela hidrólise do complexo lignocelulósico não são estáveis e, devido as diferentes faixas de temperaturas necessárias para clivagem das macromoléculas presentes na biomassa, reações de degradação podem ocorrer simultaneamente à hidrólise, retornando menores rendimentos de açúcares e formando produtos inibidores, bem como ácidos orgânicos (CANTERO; BERMEJO; COCERO, 2013). As taxas de produção e degradação dependem do açúcar formado; observa-se, por exemplo, a galactose ter taxa de produção e degradação maiores que a manose, além da taxa de decomposição de frutose ser maior que a da glicose, substâncias isômeras entre si (PRADO et al., 2014).

A Figura 10 exibe os mecanismos de reação na degradação lignocelulósica de uma matriz vegetal. A celobiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) consiste em um dissacarídeo formado por duas moléculas de glicose através de uma ligação β -1,4-glicosídica, em cenários em que a clivagem da celulose não a reduziu ao monômero. A glicose ($C_6H_{12}O_6$) é o monômero constituinte da celulose em uma longa estrutura retilínea, formada pelas ligações β -1,4-glicosídica, e é empregada na produção de diversos ácidos orgânicos e biocombustíveis, como o etanol, através da fermentação com enzimas altamente específicas (RIEGEL; KENT, 2003). Entre as pentoses produzidas na hidrólise com água subcrítica da fração de hemicelulose do complexo lignocelulósico, a arabinose ($C_5H_{10}O_5$) pode ser fermentada em etanol através da enzima *L-arabinose reductase* (SEIBOTH; METZ, 2011) e a xilose ($C_5H_{10}O_5$) é utilizada para a produção de furfural (MILLÁN et al., 2019).

A degradação térmica da glicose leva à formação de 5-hidroximetilfurfural ($C_6H_6O_3$), também denominado de HMF. Destaca-se que sua estrutura química mantém todos os carbonos da hexose e sua utilização para a produção do ácido levulínico, polímeros, química fina e combustíveis (VAN PUTTEN et al., 2013). O furfural ($C_5H_4O_2$), obtido pela degradação térmica da xilose e da arabinose, é um produto de interesse para a produção de tintas, plásticos, adesivos, fertilizantes, fungicidas, entre outros (MATHEW et al., 2018). Tanto o HMF quanto o furfural são co-produtos indesejados para a fermentação dada sua ação inibitória em processos biotecnológicos (JÖNSSON; MARTÍN, 2016).

Por fim, a degradação térmica também leva à produção de ácidos orgânicos. O ácido fórmico produzido é uma das atuais promessas nas investigações em células de combustíveis (KAMM; GERHARDT; DAUTZENBERG, 2013; ROJAS-ANDRADE; CHEN, 2018), enquanto o ácido levulínico pode ser convertido em ácido difenólico para produção de adesivos, lubrificantes, e tintas (SMITH et al., 2010). A decomposição dos grupos acetila da lignina produz ácido acético, um *commodity* químico utilizado na produção de ésteres e plásticos (ELLIOTT, 2009); também registra-se a obtenção de compostos fenólicos durante a decomposição da lignina, substratos para a produção de analgésicos, desinfetantes, plásticos, explosivos e medicações (KLEINERT; BARTH, 2008). O ácido acético, dada a concentração atingida, pode ser removido através de extração líquido-líquido (ROQUE et al., 2019) e utilizado com a finalidade de inibir fermentações (BELLISSIMI et al., 2009). O ácido levulínico encontra uso na síntese de polímeros, lubrificantes, adsorventes, fármacos e inibidores de corrosão (BOZELL et al., 2000), enquanto o ácido fórmico é utilizado para sintetizar mordentes, desinfetantes e perfumes (DUARAH et al., 2021).

Figura 10 - Etapas da geração de produtos de degradação lignocelulósica.



Fonte: (DESSIE et al., 2019) (Adaptado).

3.4.3 Liquefação hidrotérmica

A liquefação hidrotérmica (HTL) é um processo hidrotérmico em que biomassa sofre decomposição em um sistema com água sub- ou supercrítica, com ou sem catalisador, e é transformada em frações sólida, gasosa e, principalmente, líquida (ELLIOTT, 2007). A HTL opera em intervalo de temperaturas moderadas, entre 250 e 370 °C, e amplo intervalo de pressões, de 7 e 22 MPa; estas variáveis são fundamentais para o processo pois, ao se aproximar de seu ponto crítico, muitas propriedades da água sofrem mudanças significativas. Estas novas condições e propriedades permite uma maior solubilidade de compostos apolares e favorecem a decomposição das macromoléculas presentes na biomassa em produtos de interesse (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011); o bio-óleo é o produto mais popular dentre os formados, com poder calorífico superior significativo (30-40 MJ/kg) (XU et al., 2014; YANG et al., 2019)

A HTL envolve uma grande quantidade de reações químicas complexas com uma quantidade enorme de produtos e co-produtos, tornando difícil a tarefa de estabelecer modelos

cinéticos e mecanismos de reação. O mecanismo da HTL envolve três etapas: despolimerização, decomposição e recombinação, sendo estas dependentes da composição lignocelulósica da biomassa e de variáveis operacionais (temperatura, tempo de residência, tipo de reator, pressão e outros). (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018; XU; LI, 2021).

A etapa de des da biomassa envolve a dissolução de suas macromoléculas. A celulose é clivada em oligossacarídeos e monossacarídeos; a hemicelulose, por ser um heteropolímero formado por diferentes monômeros (xilose, arabinose, galactose, manose, entre outros), e pode produzir álcoois e ácidos orgânicos (ácido láctico, ácido fórmico), macrofragmentos de açúcares, bem como sofrer reações secundárias entre os produtos formados e esterificação e/ou condensação na interação com a lignina (GAO et al., 2016); a lignina possui uma estrutura mais complexa que a celulose ou a hemicelulose, e sua HTL produz oligômeros, dímeros, monômeros e compostos fenólicos (XU; LI, 2021).

A segunda etapa é a decomposição dos monômeros produzidos através de reações como a desidratação, em que a remoção de moléculas de água leva à formação de compostos fenólicos, furanos, furfurais, ácidos e aldeídos (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011); a descarboxilação, removendo oxigênio da biomassa na molécula de dióxido de carbono liberada e promovendo a degradação de aminoácidos e a desaminação, gerando ácidos orgânicos e amônia através da conversão de aminoácidos (ROGALINSKI; HERRMANN; BRUNNER, 2005; SATO et al., 2004).

A terceira etapa refere-se à recombinação dos intermediários reativos devido à indisponibilidade de hidrogênio no meio reacional, unindo moléculas orgânicas como compostos aromáticos, cetonas, amidas, aminas, ésteres em grandes cadeias de ácidos graxos e álcoois complexos, bem como contribui para a formação de sólidos ao final da HTL (BASAR et al., 2021; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011).

3.4.3.1 Variáveis de influência na liquefação hidrotérmica

Para atingir altos rendimentos e qualidades de produtos durante a HTL, faz-se necessário otimizar as variáveis para favorecer determinadas composições, formações e propriedades do processo hidrotérmico, bem como entender a influência das variáveis durante a HTL (XU; LI, 2021).

Tempo de residência

O tempo de residência define a composição dos produtos e a conversão da biomassa durante a HTL; sendo as taxas de hidrólise progressivamente maiores conforme as condições de temperatura e pressão aproximam-se das condições supercríticas, dá-se preferência por menores tempos de residência em processos de HTL de biomassa lignocelulósica. Correlaciona-se, também, o tempo de residência com o rendimento do processo: exceto em cenários com excessiva razão entre biomassa e água, tempos de residência maiores tendem a reduzir o rendimento de bio-óleo ao final da HTL. Outra razão para a influência do tempo de residência no rendimento de bio-óleo são a alta reatividade do meio, cenário para reações secundárias ou terciárias que convertem intermediários de alto peso molecular em produtos sólidos, líquidos ou gasosos (AKHTAR; AMIN, 2011; BOOCOCK; PORRETTA, 1986). Além do efeito no rendimento, documenta-se a diferença entre produtos entre diferentes tempos de residência; Karagöz et al. (2004) e Minowa, Zhen e Ogi (1998) discutem a presença de certos aldeídos, ácidos carboxílicos e ftalatos em tempos de residência mais longos. Para obter alto rendimento de bio-óleo através da HTL, é imperativo inibir a decomposição de produtos de menor peso molecular, seja através do uso de agentes redutores como tetralina, *syngas* ou hidrogênio, ou através de variáveis de operação do processo, como menores tempos de residência.

Razão biomassa/água

Para o processo HTL, a razão biomassa/água é um parâmetro crítico para o rendimento de bio-óleo. Grandes quantidades de água produzem um meio mais denso de solvente, com maior número de moléculas disponíveis, favorecendo a extração e dissolução dos fragmentos de biomassa processados e aumentando o rendimento; em sistemas com proporções altas de biomassa, a interação com o solvente é reduzida e leva a menores rendimentos. No entanto, destaca-se a importância de se obter uma proporção ótima entre biomassa e água, pois grandes proporções de solvente podem encarecer o processo pelo consumo de energia e volume para tratamento posterior; relata-se na literatura, também, a redução do rendimento de bio-óleo ao final do processo realizado em grandes densidades de solvente. Na HTL com alta proporção entre biomassa e água, favorece-se o rendimento de produtos sólidos e gasosos, pois a biomassa é incapaz de formar uma boa suspensão para transferências de massa e calor, limitando as reações de hidrólise e liquefação dentro do reator, enquanto grandes volumes de

água favorecem a estabilidade e solubilidade dos compostos produzidos (AKHTAR; AMIN, 2011; BOOCOOCK; PORRETTA, 1986; JINDAL; JHA, 2016).

Temperatura

A temperatura é o parâmetro mais importante na HTL, pois indiretamente controla a pressão do sistema através das propriedades termodinâmicas e é responsável pela manutenção das condições sub- e supercríticas, e, ao mesmo, promove a despolimerização da biomassa lignocelulósica quando é superior às energias de ativação para cessão destas. Durante a degradação térmica da biomassa na HTL, ocorre a competição entre duas reações distintas com diferentes consequências para o rendimento de bio-óleo do processo: em temperaturas próximas a 200 °C, observa-se o aumento do rendimento de bio-óleo com o aumento da temperatura, dado que são iniciadas as degradações de compostos lignocelulósicos mais suscetíveis, como celulose e hemicelulose e há predileção por reações de condensação e decomposição para formar novos compostos; no entanto, o contínuo aumento da temperatura acarreta em maior concentração de pode ocasionar a degradação destes compostos em produtos gasosos, tal como também a re-polimerização dos intermediários formados em *hidro-char* (AKHTAR; AMIN, 2011; JINDAL; JHA, 2016).

Não há consenso em qual temperatura ótima ocorre essa mudança de prioridades reacionais, mas sim em um intervalo, dado entre 300 °C até 350 °C, para ótimo rendimento de bio-óleo; destacam-se as rápidas variações nas propriedades termodinâmicas da água conforme aproxima-se do ponto crítico, bem como a influência da composição da biomassa lignocelulósica explicada anteriormente. Temperaturas muito altas não são atrativas pois implicam em maior custo operacional e em redução de rendimento de bio-óleo, causadas por degradações secundárias e reações de Boudouard, favorecendo a produção de produtos gasosos e sólidos.

3.4.3.2 Produtos obtidos por meio da liquefação hidrotérmica

Como já discorrido, as condições do processo da HTL e a composição da biomassa utilizada são variáveis cruciais para os produtos formados ao fim do processo hidrotérmico; no caso da HTL, geralmente observa-se a formação de quatro componentes:

Sólido (hidro-char)

O hidro-char é o resíduo sólido proveniente de processos hidrotérmicos como a HTL com poros bem desenvolvidos, grande área de superfície, alta estabilidade e propriedades adsorptivas excepcionais e estruturalmente mais similar ao carvão que o biochar obtido por pirólise, além de ser mais receptivo à pelletização; nos últimos anos, vem ganhando atenção por conta de aplicações em pesquisas sobre sequestro de carbono, papel na atenuação das mudanças climáticas e condicionadores de solo, entre outras funções e aplicações dependentes de suas propriedades físico-químicas (BILLER; ROSS, 2016; LIU et al., 2017).

Características como morfologia e densidade energética são dependentes da matéria-prima utilizada; normalmente, 60-90% do poder calorífico superior da biomassa é mantido em sua conversão a hidro-char, com biomassas entre 16-18 MJ/kg de poder calorífico superior produzir um char com densidade energética entre 28-30 MJ/kg (BILLER; ROSS, 2016). O hidro-char produzido é rico em carbono e contém hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de concentrar boa parte das cinzas encontradas na biomassa.

Bio-óleo

Em temperatura ambiente, o bio-óleo é um material altamente viscoso e escuro, semelhante ao piche. As propriedades físico-químicas e composição do bio-óleo formado dependem das condições experimentais utilizadas, normalmente sendo formadas por diversos compostos mono- e poliaromáticos, ácidos graxos, alcanos e alcenos, compostos nitrogenados, ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois, ácido acético e furanos (GOLLAKOTA; KISHORE; GU, 2018). É considerado como um substituinte ao combustível fóssil por sua elevada densidade de energia, biodegradabilidade, não emitir gás carbônico e produzir menos óxidos de nitrogênio e enxofre, porém avanços devem ser realizados para seu uso direto como combustível por conta de sua alta viscosidade, alto teor de compostos oxigenados e instabilidade térmica (LAM; KHOO; LEE, 2019).

O bio-óleo produzido através da HTL difere significativamente do óleo produzido pela pirólise, célebre processo para obtenção do mesmo produto; no óleo proveniente da HTL, o teor de água é tipicamente 1-5% e teor de oxigênio em torno de 7-20%, em comparação com o teor de água em óleos de pirólise de 20-40%. e de oxigênio de 25-45% (BILLER; ROSS, 2016). Doassans-Carrère et al. (2014) compararam e analisaram bio-óleos obtidos da liquefação hidrotérmica (*liq-oil*) e da pirólise rápida (*pyro-oil*) da serragem da faia, em que a análise

elementar constatou maior oxigenação do *pyro-oil* proveniente de uma alta fração de água; subtraindo o teor de água, as composições elementares foram similares. A presença de água diminui o poder calorífico e a temperatura de chama do óleo produzido, além de contribuir para a natureza polar do bio-óleo e prevenir sua miscibilidade com combustíveis fósseis (HAARLEMMER et al., 2016; ZHANG et al., 2007). O produto líquido final da HTL contém uma fase orgânica e uma fase aquosa, sendo necessária uma extração líquido-líquido com um solvente orgânico como hexano ou diclorometano (MUJAHID et al., 2020).

O produto líquido também é composto de uma fração de água consistindo majoritariamente de ácidos orgânicos, ciclopentanonas, álcoois, compostos nitrogenados heterocíclicos, fenóis, ésteres e éteres, com pH em uma faixa entre 4.4 até 5.4, por conta da hidrólise dos açúcares monoméricos e grupos acetila em ácidos orgânicos (PANISKO et al., 2015). Por mais que a fase aquosa do produto líquido seja uma parcela expressiva do total produzido, identifica-se pouco carbono orgânico em sua composição, dada a desoxigenação do bio-óleo através de desidratação, descarbonilação e descarboxilação ocorridas durante a liquefação hidrotérmica, enquanto o carbono inorgânico é aproximadamente equivalente à total de carbono na fase; além disto, destaca-se a influência da quantidade significativa de água utilizada em cada procedimento, comprometendo a concentração final de carbono na fase aquosa (MORTENSEN et al., 2011).

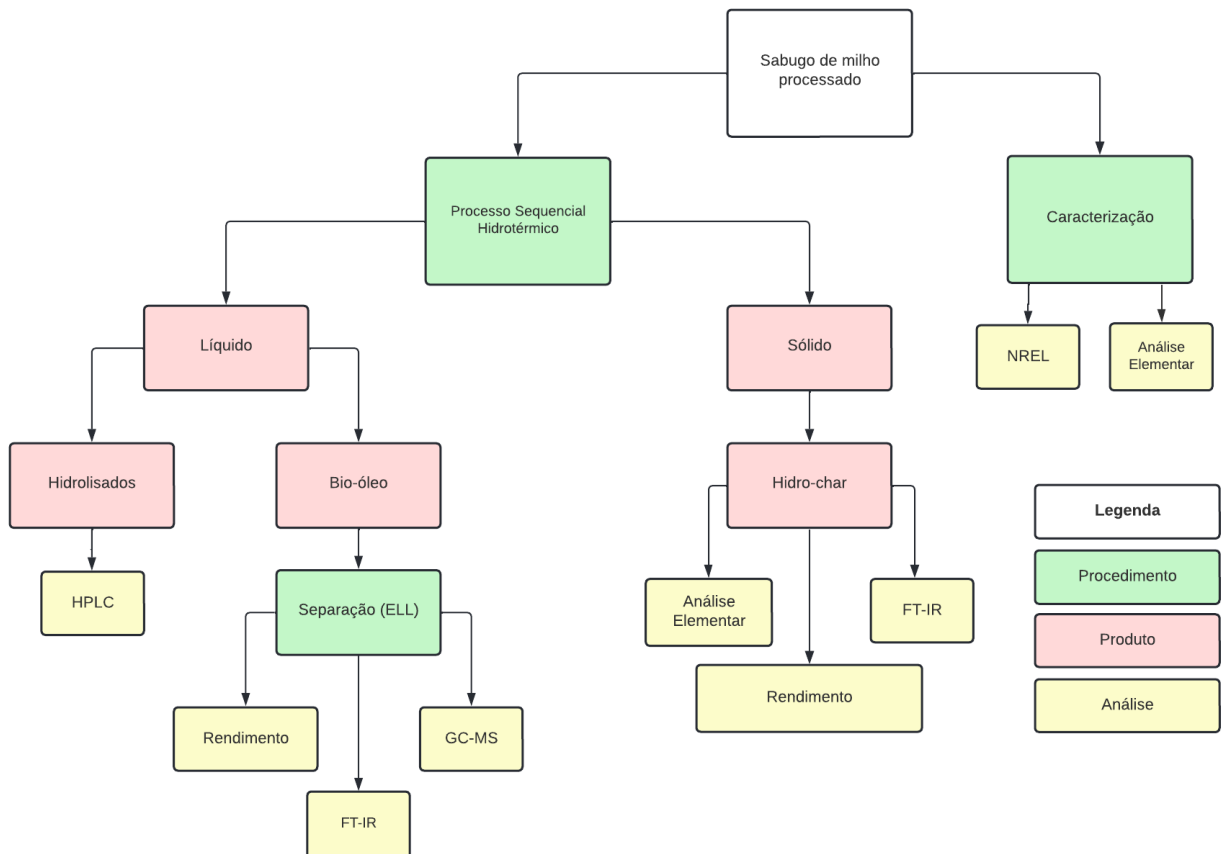
Fase gasosa

Parte dos gases formados durante a HTL, como nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, óxidos de carbono, não são facilmente condensados ao final do processo, formando um produto gasoso com um rendimento de 5-10% dos compostos orgânicos presentes na matéria-prima biomássica (CAO et al., 2017). O rendimento de fase gasosa aumenta conforme o aumento da temperatura do processo, bem como a presença de catalisadores durante a operação; de modo geral, altas temperaturas impactam negativamente o rendimento de bio-óleo, porém simultaneamente promovem a gaseificação do meio e melhoram significativamente a qualidade do bio-óleo ao reduzir o teor de heteroátomos (KOHANSAL et al., 2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve as estratégias metodológicas que serão adotadas na elaboração, execução e avaliação da dissertação conforme Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma simplificado da metodologia experimental realizada na dissertação.



Fonte: do Autor.

4.1 MATÉRIA-PRIMA

O sabugo de milho foi doado por uma agroindústria localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul. Esta biomassa foi primeiramente seca a 70 °C, posteriormente, moída em um moinho de facas e separada por um agitador de peneiras com diferentes diâmetros de abertura, sendo escolhidas partículas com diâmetro entre 1 a 2 mm. O sabugo foi embalado em filmes plásticos e armazenado em *freezer* horizontal (Consul) na temperatura de -15 °C. A Figura 12 apresenta uma imagem ilustrativa referente à matéria-prima utilizada.

Figura 12 - Sabugo de milho.



Fonte: do Autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A caracterização da matéria-prima foi realizada de acordo com a metodologia padronizada descrita pelo Laboratório Nacional de Energia Renováveis dos EUA (NREL), NREL/TP-510-42620; para as concentrações de umidade (NREL/TP-510-42621), extrativos (NREL/TP-510-42619), cinzas (NREL/TP-510-42622), carboidratos estruturais, lignina (NREL/TP-510-42618). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.1 Determinação de teor de umidade

Cadinhos de porcelana foram aquecidos a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ por 60 minutos em uma estufa (Biopar, modelo S150 ST2) para padronização. Em seguida, foram levados a um dessecador com sílica para resfriar até temperatura ambiente, sendo pesados em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220) e registradas as massas como M_1 . Cerca de 2 g de amostra foram pesadas nos cadinhos preparados, sendo registradas como M_2 . As amostras, condicionadas nos cadinhos, foram inseridas em estufa (Biopar, modelo S150 ST2) a 105°C para secagem até ser aferido peso constante (mudança de $\pm 0,1\%$ na umidade atual, somada a uma hora de aquecimento). Dado o período, as amostras foram retiradas da estufa e levadas novamente ao dessecador, com o objetivo de atingirem a temperatura ambiente; os cadinhos com a amostra seca foram pesados e registrados como M_3 . O cálculo do teor de umidade foi feito na Equação 3.1.

$$\%Umidade = \left(1 - \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Sendo,

M_1 : massa do cadinho vazio, em g;

M_2 : massa do cadinho mais amostra úmida, em g;

M_3 : massa do cadinho mais amostra seca até peso constante, em g.

4.2.2 Determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas)

Cadinhos de porcelana foram identificados e levados a uma mufla (Magnu's, analógico) para calcinação a 800 °C durante um período de 3 horas. Desligou-se a mufla (Magnu's, analógico) e, ao atingir 100 °C, os cadinhos foram removidos e reservados em um dessecador até atingir temperatura ambiente, para pesagem em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220), registrando os valores como M_c . As amostras de aproximadamente $2 \pm 0,02$ g foram pesadas nos cadinhos anteriormente tarados e os valores foram registrados em M_B . Em seguida, as amostras foram calcinadas em mufla, com os cadinhos semiabertos, utilizando a seguinte rampa de aquecimento:

- Aguardar a mufla atingir 105 °C e cronometrar 12 minutos;
- Aquecer até 250 °C com uma taxa de 10 °C/min, e ao atingir a temperatura, cronometrar 30 minutos;
- Aquecer até 575 °C e posteriormente cronometrar 180 minutos;
- Passado o tempo, desligar a mufla e aguardar a temperatura atingir 105 °C.

Os cadinhos foram transportados para um dessecador preenchido com sílica para esfriar até temperatura ambiente. Assim, pesaram-se a massa dos cadinhos com as cinzas e registraram-se os valores como M_{CC} . A Equação 3.2 foi usada no cálculo pertinente ao teor de cinzas da biomassa.

$$Cinzas(\%) = \left(\frac{M_{CC} - M_c}{M_B} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

4.2.3 Determinação do teor de extrativos

Foram colocadas $1,5 \pm 0,2$ g de amostra em cartuchos de extração de papel filtro, sendo estes levados posteriormente a um extrator Soxhlet. Para a montagem do sistema de remoção de extrativos, 200 mL de solução ciclohexano-etanol em proporção volumétrica 1:1 foram adicionados a um balão de vidro sobre uma manta de aquecimento. O extrator Soxhlet com um cartucho de extração foi acoplado no balão de fundo redondo e ao condensador conforme a Figura 13.

Figura 13 - Sistemas para o procedimento de determinação de extrativos.



Fonte: do Autor.

Após ligar as mantas, completado o primeiro ciclo de extração, contou-se um período de cinco horas; ao término dele, as mantas de aquecimento foram desligadas e a solução foi trocada por água até metade do volume nominal do balão. Com isto, iniciou-se um período de cinco horas de extração a partir do primeiro ciclo completo. Encerrada a extração, foi realizada uma filtração com auxílio de um funil de Büchner e uma bomba de vácuo (Primatec), e o material filtrado foi levado a uma estufa (Biopar, modelo S150 ST2) a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ para secagem até massa constante. Registrou-se a massa encontrada para cada cartucho (M_{BE}).

Na Equação 3.3, o teor de extrativos da biomassa, expresso em porcentagem.

$$E(\%) = \left(\frac{M_{BSM} - M_{BE}}{M_{BSM}} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

Sendo,

$E(\%)$: teor de extrativos da biomassa, em %;

M_{BSM} : massa de biomassa seca e moída, em g;

M_{BE} : massa de biomassa livre de extrativos (base seca), em g.

4.2.4 Quantificação de carboidratos estruturais e lignina

Hidrólise ácida da amostra livre de extrativos

Cadinhos de porcelana de fundo poroso (4-5 μm) foram separados, identificados e aquecidos a 105 °C em uma estufa (Biopar, modelo S150 ST2) até atingirem massa constante. Após, foram colocados em um dessecador para atingirem temperatura ambiente e suas massas foram registradas (M_{Cp}).

Foram pesadas $0,30 \pm 0,02$ g do material previamente extraído, moído e seco (M_{BE}), conforme o item 3.2.3, em frascos de vidro autoclaváveis. Um banho termostático em 30 °C foi para incubação dos frascos após adição de 3 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m) e, com auxílio de um bastão, a suspensão foi agitada a cada cinco minutos sem remover o tubo do banho; passada uma hora de hidrólise, foram adicionados 84 mL de água destilada e, com agitação, os conteúdos foram homogeneizados, conforme exibido na Figura 14.

Figura 14 - Conteúdos dos frascos autoclaváveis.



Fonte: do Autor.

Em acordo com o exibido na Figura 15, os frascos foram devidamente fechados e alocados para uma autoclave (Autoclave Vertical CS), onde foram submetidos a uma temperatura de 121 °C por 60 minutos para autoclavagem.

Figura 15 - Frascos dispostos dentro do equipamento de autoclavagem.



Fonte: do Autor.

Em seguida, os frascos foram retirados e resfriados em um banho de gelo; utilizando os cadinhos de fundo poroso previamente tarados e pesados, realizou-se a filtração à vácuo do conteúdo dos frascos. O volume filtrado foi reservado para posterior determinação do teor de lignina solúvel, carboidratos, ácido acético e produtos de degradação. O sólido remanescente foi reservado para a determinação do teor de lignina insolúvel e mineral fixo na fração sólida. Com a remoção do kitassato, lavou-se o cadinho contendo sólidos filtrados com água destilada, verificando o pH do meio até atingir o valor de sete; por fim, foram transferidos para uma estufa a 105 °C para secagem até massa constante.

Determinação dos carboidratos, ácido acético e produtos de degradação

Alíquotas de aproximadamente 20 mL da solução obtida na etapa previamente descrita foram retiradas para quantificação por cromatografia líquida de alta performance (CLAE) (Proeminence UFLCXR, Shimadzu, Japan), equipado com um refratômetro diferencial (RID 10A, Shimadzu, Japan). A determinação de arabinose, celobiose, glicose, xilose e ácidos acético, fórmico e levulínico foi realizada por uma coluna Hi-Plex H (300 mm × 7.7 mm) (Agilent, USA). Os inibidores, furfural e hidroximetilfurfural (HMF), foi utilizado com um detector de arranjo de fotodiodos (PDA 20-A, Shimadzu, Japan) e uma coluna analítica Shim-Pack ODS C18. Os valores de concentração de arabinose, celobiose, xilose, ácido acético, ácido fórmico, ácido levulínico, furfural e hidroximetilfurfural (HMF) determinados foram registrados e utilizados posteriormente para a determinação da concentração de celulose e hemicelulose da biomassa estudada.

Determinação de lignina insolúvel e resíduo mineral fixo na fração sólida

Retiraram-se os cadinhos contendo sólidos remanescentes da etapa de hidrólise ácida da estufa (Biopar, modelo S150 ST2) para atingirem a temperatura ambiente no interior de um dessecador nesta condição e foram registrados os valores de massas de cadinho de filtração com resíduo sólido seco remanescente (M_{CPR}). Em uma mufla (Magnu's, analógico), os cadinhos foram aquecidos de acordo com a seguinte rampa de temperatura:

- Aguardar a temperatura da mufla atingir 105 °C e cronometrar 12 minutos;
- Aquecer a mufla até 250 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e, ao atingir, cronometrar 30 minutos;

- Aquecer a mufla até 575°C e cronometrar 180 minutos ao atingir a temperatura;
- Atingido o tempo, desligar a mufla e aguardar seu resfriamento até 105 °C.

Realizado o procedimento, os cadinhos resfriaram até atingirem temperatura ambiente. Procedeu-se com a pesagem e registro da massa dos cadinhos de filtração e das cinzas (M_{CpC}) em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220). A Equação 3.4 foi usada para calcular a massa de cinzas na fração sólida ou insolúvel em meio ácido e a Equação 3.5, para calcular o teor de lignina insolúvel expresso em porcentagem.

$$M_{Cinzas}(g) = M_{CpC} - M_{Cp} \quad (4.4)$$

$$L_I(\%) = \left[\frac{M_{CpR} - (M_{Cinzas} + M_{Cp})}{M_{BE}} \right] \times \left[1 - \left(\frac{E}{100} \right) \right] \times 100 \quad (4.5)$$

Sendo,

$L_I(\%)$: teor de lignina insolúvel, em %;

M_{CpR} : massa do cadinho de placa porosa com os resíduos, em g;

M_{Cinzas} : massa de cinzas insolúveis em meio ácido, em g;

M_{Cp} : massa do cadinho de placa porosa, em g;

M_{BE} : massa de biomassa livre de extrativos, em g;

E : teor de extrativos obtidos em 3.2.3.

Determinação de lignina solúvel em meio ácido

Uma solução de 6,5 mol.L⁻¹ de NaOH (Sigma-Aldrich) foi preparada para ajustar o pH de três alíquotas das soluções obtidas através da hidrólise ácida entre 12-12,5. Seguindo a Lei de Lambert-Beer, realizou-se a diluição necessária e registrou-se o fator de diluição de cada alíquota. Foram realizadas medidas de absorvância em 280 nm em um espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu, UVmini-1420), com água destilada como branco.

A soma da absorvância da lignina e dos produtos de degradação (HMF e furfural) presentes nas alíquotas forneceu a absorvância total da solução nesta região. A Equação 3.6 foi usada para o cálculo para determinação da concentração de lignina solúvel, em g.L⁻¹:

$$L_S(\%) = \left(\frac{A \times V \times Fd}{\varepsilon_L \times M_B} \right) \times \left[1 - \left(\frac{E}{100} \right) \right] \times 100 \quad (4.6)$$

Sendo,

$L_S(\%)$: teor de lignina solúvel, em % m.m⁻¹;

A : absorvância da amostra;

V : volume filtrado, em mL;

ε_L : absorvidade da lignina em meio alcalino em 280 nm;

M_B : massa de biomassa, em g;

E : teor de extrativos obtidos em 3.2.3.

Determinação de celulose e hemicelulose

Para a determinação das concentrações de celulose e hemicelulose, foram utilizados os dados de concentração de arabinose, celobiose, glicose, xilose, ácido acético, ácido fórmico, ácido levulínico, furfural e hidroximetilfurfural (HMF). As Equações 4.7 e 4.8 foram adotadas com base no manual do Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioetanol e, em base, nos valores estequiométricos para celulose e hemicelulose.

$$Cel(\%) = \left[\frac{((0,90 \times C_{Gli}) + (0,95 \times C_{Celo}) + (1,29 \times C_{HMF}) + (3,53 \times C_{\acute{A}c.F\acute{o}rm})) \times V(L)}{M_{BE}} \right] \times \left[1 - \left(\frac{E}{100} \right) \right] \times 100 \quad (4.7)$$

$$Hemi(\%) = \left[\frac{((0,88 \times C_{Xil}) + (0,88 \times C_{Arab}) + (0,72 \times C_{\acute{A}c.Ac\acute{e}t}) + (0,91 \times C_{FUR})) \times V(L)}{M_{BE}} \right] \times \left[1 - \left(\frac{E}{100} \right) \right] \times 100 \quad (4.8)$$

Sendo,

$Cel(\%)$: teor de celulose da biomassa, em %;

C_{Gli} : concentração de glicose, em g.L⁻¹;

C_{Celo} : concentração de celobiose, em g.L⁻¹;

C_{HMF} : concentração de hidroximetilfurfural, em g.L⁻¹;

$C_{\acute{A}c.F\acute{o}rm}$: concentração de ácido fórmico, em g.L⁻¹;

$Hemi(\%)$: teor de hemicelulose da biomassa, em %;

C_{Xil} : concentração de xilose, em g.L⁻¹;

C_{Arab} : concentração de arabinose, em g.L^{-1} ;

$C_{\acute{A}c.Ac\acute{e}t}$: concentração de ácido acético, em g.L^{-1} ;

C_{FUR} : concentração de furfural, em g.L^{-1} ;

$V(L)$: volume final da filtração, em l;

M_{BE} : massa de biomassa livre de extrativos, em g;

M_B : massa de biomassa, em g.

4.2.5 Análise elementar

O ensaio para determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foi realizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por meio de um analisador CNHS-O PE 2400 Series II, da marca PerkinElmer. O poder calorífico superior (PCS) listado foi calculado através da equação modificada de Dulong, em MJ.kg^{-1} (ZHOU et al., 2010). Amostras entre 2 e 2,5 mg foram pesadas em uma balança analítica e transferidas para o analisador elementar, onde ocorreu a combustão e os gases resultantes foram quantificados. Comparou-se os valores com curvas de calibração, advindas dos elementos padrões, e o teor de nitrogênio foi identificado.

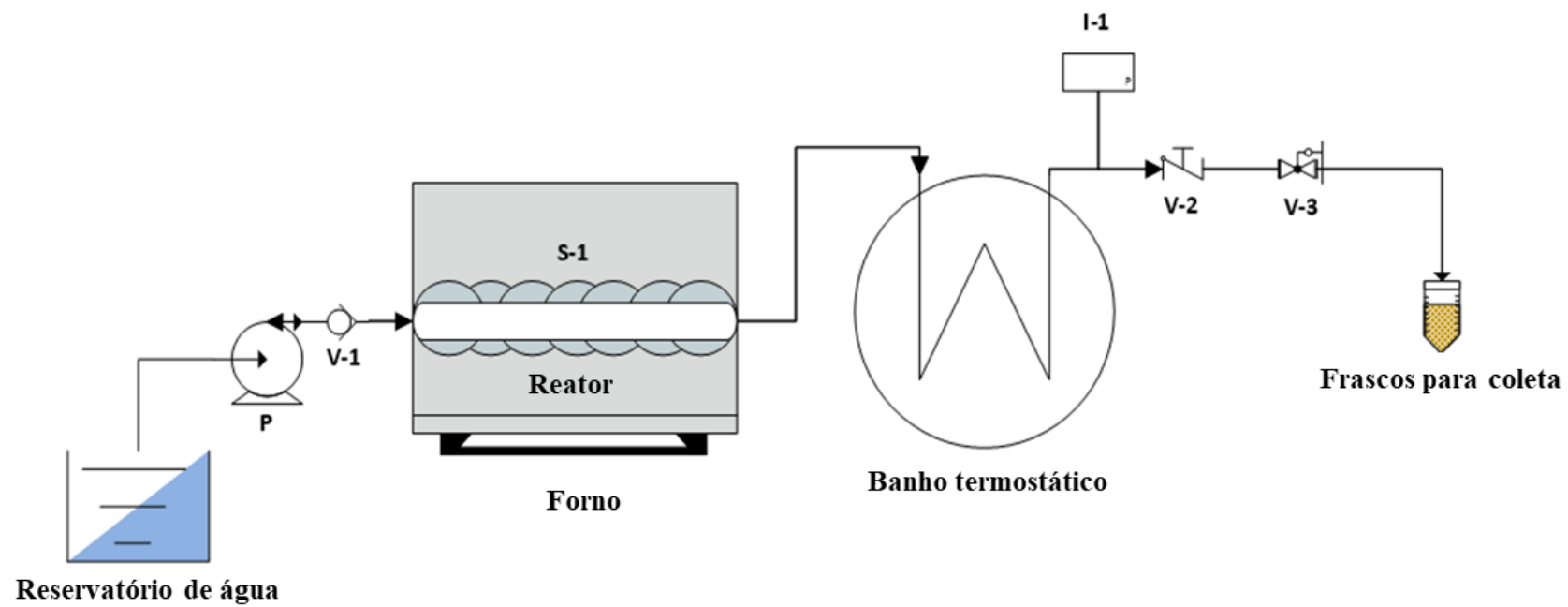
4.3 UNIDADE E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Unidade experimental

A Figura 16 mostra o diagrama esquemático da unidade experimental do reator contínuo tubular, onde foram realizadas sequencialmente a hidrólise e a HTL. Uma bomba de alta pressão P (Shimadzu, LC 20-AT) alimenta água previamente destilada a uma vazão constante, através de um tubo S-1 conectado a uma válvula antiretorno V-1 (Swagelok). A unidade experimental possui uma zona de pré-aquecimento composta por um tubo em forma de serpentina de aço inoxidável. A zona de pré-aquecimento e o reator encontram-se no interior da mufla (Magnu's, analógico) acoplados ao centro de um suporte. O controle de temperatura é realizado através da aferição por um controlador de temperatura digital (Coel, K48E), sendo que a leitura da temperatura é feita por um termopar (Ecil, KP-08) afixado ao lado do reator tubular, e o ajuste da temperatura é realizado diretamente na mufla (Magnu's, analógico). Além dele, na saída da mufla (Magnu's, analógico), o reator está conectado a um tê (Swagelok, material) com saída

para um termopar (Ecil, KP-08), cujo sinal é enviado para outro controlador de temperatura digital. Ambos controladores são alimentados por uma fonte (Multilaser, modelo) conectada a um estabilizador de energia (VLP). Fora da mufla (Magnu's, analógico), a tubulação é imersa em um banho termostático (marca, modelo) para resfriar o líquido resultante. A pressão do sistema é monitorada por um manômetro instalado tubulação de saída, e, por fim, uma válvula *back pressure* (Swagelok, KBP), responsável pelo controle da pressão do sistema.

Figura 16 - Diagrama esquemático da unidade experimental.



Fonte: do Autor.

4.3.2 Procedimento experimental

Neste trabalho, foram realizados experimentos envolvendo o processo de HTL e outros ensaios experimentais que consistiam nos processos de hidrólise e HTL conduzidos de forma sequencial.

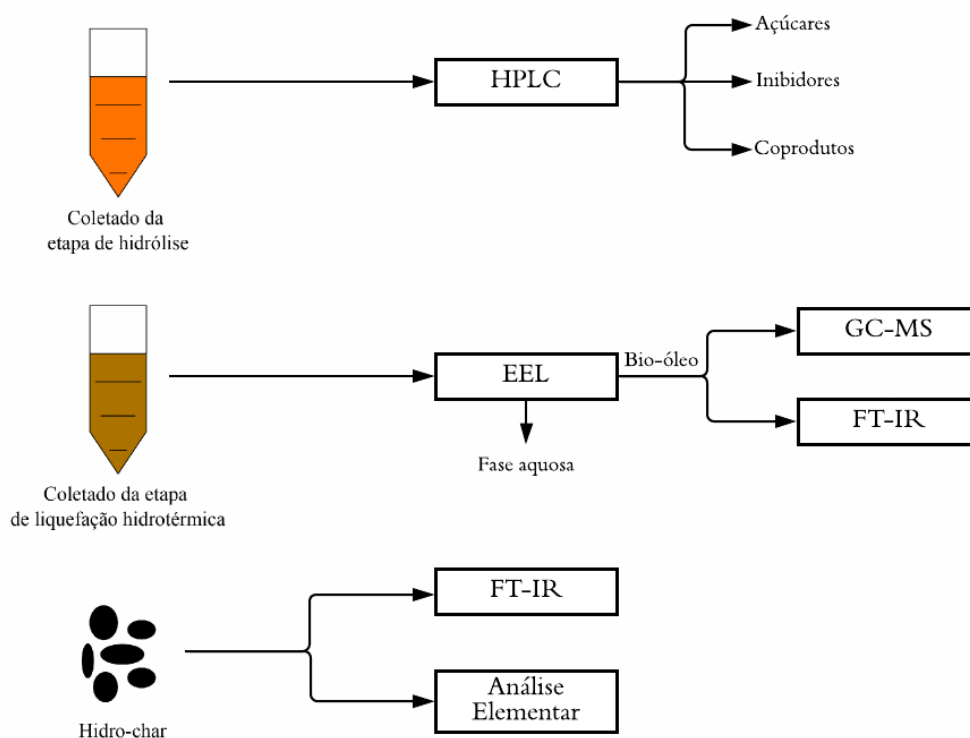
Para os experimentos sequenciais, iniciou-se o procedimento com a pesagem, registro e alimentação de sabugo de milho ao reator do sistema e, em seguida, a purga da linha de alimentação da bomba para evitar a presença de ar no processo. Ao término da purga, fechou-se completamente a válvula V-3 e iniciou-se a passagem de água na linha do sistema a uma vazão volumétrica constante. Preenchido o volume do sistema, iniciou-se a pressurização até 15 MPa (previamente definido), desligou-se a bomba e iniciou-se o aquecimento da mufla (Magnu's, analógico). Realizou-se o controle da temperatura da mufla (Magnu's, analógico) através da medição do termopar acoplado ao reator. O controle da pressão foi realizado através de ajuste fino da válvula *back pressure*. No momento em que a temperatura atingiu o valor pré-determinado para a hidrólise, ligou-se a bomba novamente (tempo dinâmico) e, simultaneamente, verificou-se que a válvula V-3 estivesse aberta para que seja estabelecido um escoamento contínuo do produto. Iniciou-se a coleta da etapa de hidrólise quando foi observada a mudança de cor e odor do produto. Após o término da coleta de hidrolisados, aqueceu-se a mufla (Magnu's, analógico) novamente até a temperatura pré-determinada de HTL e, seguindo os procedimentos de tempo estático, realizou-se a coleta da etapa de HTL. O procedimento para os experimentos em que somente a etapa de HTL foi realizada foi similar ao descrito anteriormente, porém sem a primeira etapa de hidrólise, aquecendo-se a mufla (Magnu's, analógico) diretamente até a temperatura pré-estabelecida do processo de liquefação.

De maneira a avaliar a produção de bio-óleo e co-produtos, bem como investigar a influência de determinadas variáveis no processo, os experimentos foram realizados em diferentes condições de temperatura de hidrólise, temperatura de HTL e vazão volumétrica. As reações de hidrólise foram feitas em temperaturas de 230 e 260 °C e as de HTL, 300 e 350 °C. As vazões volumétricas de água utilizadas para os experimentos foram de 5 mL.min⁻¹ e 10 mL.min⁻¹. Para todos os experimentos, a pressão utilizada foi de 15 MPa. Todos os experimentos (sequencial, e apenas liquefação) foram realizados em duplicata.

4.4 ANÁLISE DOS PRODUTOS OBTIDOS

As análises quantitativas e qualitativas das amostras líquidas e resíduos sólidos coletados dos procedimentos experimentais estão representados na Figura 17. O coletado da etapa de hidrólise foi analisado através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para verificação de açúcares, inibidores e coprodutos; descartou-se a fase aquosa do coletado da etapa de HTL e analisou-se a fase orgânica utilizando a Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) e a Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), sendo o mesmo processo também empregado na análise do hidro-char produzido ao final do procedimento.

Figura 17 - Diagrama representativo das análises realizadas com os materiais coletados.



Fonte: do Autor.

4.4.1 Determinação do teor de açúcares, inibidores e coprodutos

A determinação das concentrações de açúcares (xilose, glicose, celobiose e arabinose), inibidores (hidroximetilfurfural e furfural) e co-produtos (ácidos acético, fórmico e levulínico) foi realizada conforme metodologia reportada por Draszewski et al. (2021), através da

cromatografia líquida de alta performance (CLAE)(Proeminence UFLCXR, Shimadzu, Japan), equipado com um refratômetro diferencial (RID 10A, Shimadzu, Japan). A determinação de arabinose, celobiose, glicose, xilose e ácidos acético, fórmico e levulínico foi realizada com uma coluna Hi-Plex H (300 mm × 7.7 mm) (Agilent, USA); para os inibidores, furfural e hidroximetilfurfural (HMF), o mesmo equipamento foi utilizado com um detector de arranjo de fotodiodos (PDA 20-A, Shimadzu, Japan) e uma coluna analítica Shim-Pack ODS C18.

4.4.2 Rendimento e perfil químico do bio-óleo

Os volumes de amostra coletados durante a etapa de HTL foram misturados em uma proveta de 500 mL e seu volume total, registrado; após isso, fez-se a transferência do volume total para um funil de separação. Para separação da fase aquosa do produto de interesse, conforme indicado na Figura 13, realizou-se uma extração líquido-líquido (ELL) utilizando diclorometano, um solvente hidrofóbico de baixo ponto de ebulição (MUJAHID et al., 2020).

Foram adicionados 50 mL de diclorometano (Merck) ao funil de separação, e, em seguida, o funil foi agitado para garantir a homogeneidade entre a fase de interesse e o solvente. Após a remoção dos gases formados, a tampa superior do funil de separação foi removida e, um intervalo de 15 minutos de extração foi realizado; durante este período, um balão de fundo redondo foi tarado em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220) e sua massa, registrada (M_B). Após o tempo de extração, a fase orgânica foi transferida para o balão de fundo redondo. O solvente utilizado foi evaporado por meio de um rotaevaporador (Buchi) em baixa rotação e temperatura de 30 °C. Após, o balão foi transferido para uma estufa (Biopar, modelo S150 ST2) em temperatura de 105 °C por 12 horas para evaporar qualquer traço de umidade presente no bio-óleo recuperado. Passado o período, levou-se o balão para um dessecador para que atingisse a temperatura ambiente, e procedeu-se com a pesagem e registro da massa do balão de fundo redondo com bio-óleo (M_{BO}) (MUJAHID et al., 2020).

Para armazenar e identificar os compostos presentes no bio-óleo, utilizou-se a proporção 1:25 para solubilizar o produto seco no balão de fundo redondo (KOHANSAL et al., 2021). O rendimento global (Rend. BO é fornecido na Equação 4.1).

$$Rend. BO(\%) = \frac{(M_{BO} - M_B)}{M_{BM}} \times 100 \quad (4.9)$$

Para determinação do perfil químico de bio-óleo, as análises utilizando cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (GC-MS) foram realizadas através do método padrão interno no cromatógrafo (GCMS-QP2010, Shimadzu), conforme descrito em Ribeiro et al. (2018) com modificações. O equipamento opera com detector FID a 200 °C, coluna capilar DB-5MS UI (Agilent, 20 m × 0,180 mm × 0,18 μm) e razão SPLIT 1:50, programada para as seguintes temperaturas: 50 °C por 1 minuto, taxa de 10 °C.min⁻¹ até 325 °C durante 5 minutos. Hélio foi o gás de arraste com velocidade de 34 cm/s. A identificação e caracterização de compostos químicos presentes no bio-óleo formado através dos processos utilizados foi baseada no tempo de retenção no cromatógrafo gasoso. O espectro de massa foi comparado, por computador, com os padrões disponíveis no banco de dados do GC-MS.

4.4.3 Rendimento e caracterização de hidro-char

O hidro-char foi recuperado após o procedimento experimental, sendo usada uma quantidade suficiente de etanol (Merck) para lavagem do reator e arraste do hidro-char formado. Para a separação sólido-líquido, preparou-se um sistema para filtração à vácuo. Um cadinho de fundo poroso, previamente lavado, seco em estufa (Biopar, modelo S150 ST2), identificado e reservado em dessecador, foi pesado em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220) e sua massa, registrada (M_{Cp}). Após filtração e secagem de 12 horas, transferiu-se o cadinho ao dessecador para que atingisse a temperatura ambiente e, em seguida, fez-se a pesagem e o registro da massa do cadinho seco com hidro-char (M_{Cs}).

O rendimento global (Rend. HC), em porcentagem, do hidro-char recuperado pela biomassa alimentada ao reator da unidade experimental, é fornecido pela Equação 4.9.

$$Rend. HC(\%) = \frac{(M_{Cs} - M_{Cp})}{M_{BM}} \quad (4.9)$$

Para a caracterização dos grupos funcionais do hidro-char, as análises de espectrometria no infravermelho foram realizadas no aparelho IR Prestige (Shimadzu), pelo método de transmitância direta utilizando a técnica de pastilhas (em forma de discos) de KBr. As pastilhas foram feitas no acessório KBr TABLET DIE (Shimadzu), usando a prensa HAND PRESS SSP-10A (Shimadzu). Foram utilizados 100 mg de KBr e cerca de 1 mg da amostra, intensamente macerados e misturados em um gral de ágata liso e após submetidos a prensagem sob 78.5 KN

(8 t), resultando em finas pastilhas transparentes (menos de 1 mm de espessura) com 13 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4500 cm^{-1} , com varredura de 45 scans e resolução de 2,0 cm^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SABUGO DE MILHO

Biomassas de origem vegetal contém compostos como extrativos, lignina, celulose e hemicelulose, todos degradáveis em processos térmicos, bem como umidade e cinzas residuais. A Tabela 2 apresenta os valores destes compostos comparados com trabalhos da literatura que utilizam sabugo de milho.

Tabela 2 — Composição lignocelulósica, análise elementar e análise imediata do sabugo de milho *in natura*.

	Neste trabalho	(DEMIRBAŞ, 2004)	(SHARIFF et al., 2016)	(LIU et al., 2014)
Composição lignocelulósica (%)				
Celulose	27,41 ± 0,57	52,00	45,88	28,7
Hemicelulose	30,14 ± 1,41	32,50	39,4	39,3
Lignina insolúvel	21,03 ± 1,43	6,84	11,32	19,6
Lignina solúvel	10,38 ± 0,91			
Análise Elementar				
Carbono	42,21	49,00	43,81	48,12
Hidrogênio	5,57	5,60	6,54	6,48
Nitrogênio	0,54	0,50	0,77	1,89
Oxigênio ¹	51,68	43,80	48,19	43,51
PCS ²	13,00	16,74	15,54	17,75
Análise Imediata				
Umidade	12,72 ± 0,09	-	7,14	11,7
Cinzas	1,94 ± 0,00	1,10	1,05	2,9
Extrativos	4,55 ± 0,56	N.I. ⁴	N.I. ⁴	N.I. ⁴
Proteínas ³	3,02	2,80	4,31	10,58

Fonte: do autor.

¹ Teor de oxigênio = 100 - [(C+H+N), %m];

² $PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,338 \times C + 1,428 \left(H - \frac{O}{8} \right)$, %m (CANTERO-TUBILLA et al., 2018);

³ Proteína (%) = [N(%m)*5,6], fator de conversão para milho (MARIOTTI; TOMÉ; MIRAND, 2008);

⁴ N.I. = não informado.

A composição lignocelulósica do sabugo de milho difere em alguns componentes quando comparado com a literatura (DEMIRBAŞ, 2004; LIU et al., 2014; SHARIFF et al., 2016), possivelmente devido à variedade de milho, composição do solo e pré-tratamento realizado na biomassa (JEEVAN; NELSON; RENA, 2011; XU et al., 2017). Alta porcentagem de hemicelulose encontrada sugere o uso do sabugo de milho como uma fonte em potencial de açúcares (TORRES-MAYANGA et al., 2019), já que esta apresenta menor estabilidade térmica que a celulose (EVSTAFEV; CHECHIKOVA, 2016; YEDRO et al., 2015b). A soma das concentrações de celulose e hemicelulose, 57,55%, faz do sabugo de milho uma fonte em potencial de açúcares fermentescíveis (PRADO et al., 2016) e o baixo teor de cinzas sugere uma vantagem no emprego desta biomassa nos processos de conversão em comparação à outras biomassas provindas de atividades agrícolas (PANDEY et al., 2000). Altos índices de lignina na biomassa são um impedimento para a hidrólise, porém, em processos térmicos, podem produzir mais hidrocarbonetos aromáticos e compostos fenólicos, além de seu teor ser diretamente proporcional ao poder calorífico da biomassa (SCHENA, 2015; THOMAZ et al., 2007).

Na análise elementar (teor de C, H, O e N) do sabugo de milho, determinou-se elevados teores de carbono e oxigênio, consistentes com dados reportados na literatura para esta e outras biomassas lignocelulósicas (DEMIRBAŞ, 2004; LIU et al., 2014; SHARIFF et al., 2016), (CANTERO-TUBILLA et al., 2018; DE CAPRARIIS et al., 2017; NIZAMUDDIN et al., 2015; PROTÁSIO et al., 2011), vale a pena ressaltar que a análise elementar é um parâmetro interessante para identificar maior liberação de energia na queima e poder calorífico superior (YU et al., 2002).

Destaca-se um baixo valor de nitrogênio, possivelmente pela derivatização de proteínas residuais, e pelas implicações ambientais, pois biomassas com altos teores de nitrogênio levam à formação de dióxido de nitrogênio, conhecido poluente atmosférico e possível desenvolvedor de doenças pulmonares obstrutivas crônicas (WANG et al., 2022).

O teor de umidade é importante durante a caracterização de biomassas; elevados valores afetam negativamente o poder calorífico do material, demandando uma etapa prévia de secagem antes de sua utilização e, assim, encarecendo o processo (MCKENDRY, 2002). O valor determinado neste trabalho foi acima dos valores relatados na literatura, possivelmente devido ao ganho de umidade pela forma de armazenagem da biomassa, pois o resfriamento em um *freezer* pode promover o aumento do teor de umidade.

Biomassa com alto teor de cinzas não é uma fonte ideal para a produção de combustíveis, já que estas afetam diretamente o poder calorífico da biomassa (DEMIRBAŞ,

2002) e, ademais, pode levar à incrustações nos equipamentos, dificultando a transferência de calor e necessitando de manutenções frequentes. Neste trabalho, valores similares ao reportado na literatura foram encontrados (DEMIRBAŞ, 2004; LIU et al., 2014; SHARIFF et al., 2016). Entre os extrativos, as concentrações reportadas na literatura variam entre 4,96 até 16%, compostas por ácidos graxos e seus ésteres, lecitinas, ceras, carotenoides e ceras (LOUIS; VENKATACHALAM, 2020; PEREIRA et al., 2021; XU et al., 2017). O PCS, propriedade fundamental para o uso de uma matéria-prima como combustível, é diretamente afetado pela proporção e composição destes na espécie lignocelulósica. (DEMIRBAŞ, 2002; SHENG; AZEVEDO, 2005).

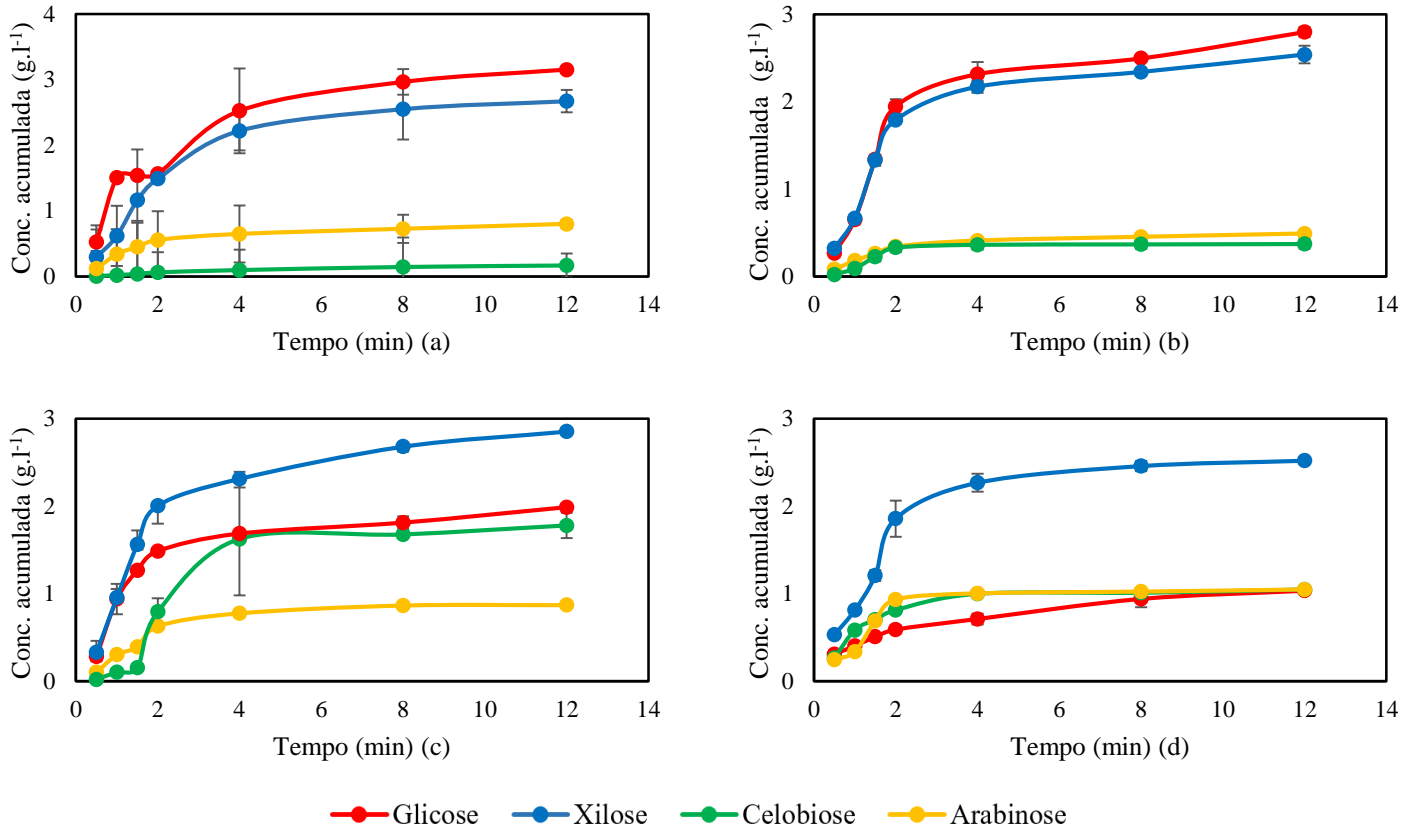
Determinou-se o teor de proteína do sabugo de milho estudado e da literatura comparada (DEMIRBAŞ, 2004; LIU et al., 2014; SHARIFF et al., 2016) através do fator de conversão de 5,6 vezes o valor de N proposto por Mariotti, Tomé e Mirand (2008), este incorporado ao bio-óleo através da liquefação hidrotérmica (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011). O valor de proteína provem da parede celular vegetal da biomassa lignocelulósica utilizada, com estruturas moleculares, propriedades físico-químicas e funções dependentes das ligações peptídicas (LACHOS-PEREZ et al., 2022).

5.2 HIDRÓLISE

5.2.1 Influência da temperatura e vazão volumétrica

A Figura 18 mostra os perfis de concentrações de arabinose, celobiose, glicose e xilose nas temperaturas e vazões volumétricas utilizadas na etapa de hidrólise.

Figura 18 - Perfis cinéticos de concentração acumulada de arabinose, celobiose, glicose e xilose para temperaturas de hidrólise e vazão volumétrica de (a) 230°C, 5 mL.min⁻¹, (b) 230 °C, 10 mL.min⁻¹, (c) 260 °C, 5 mL.min⁻¹ e (d) 260 °C, 10 mL.min⁻¹.



Fonte: do Autor.

Nas Figuras 18.a e 18.b, para as condições de 230 °C com 5 (a) e 10 mL.min⁻¹ (b), os carboidratos encontrados em maior concentração foram glicose e xilose; observam-se aumentos gradativos nos rendimentos destes compostos conforme a passagem do tempo até concentrações de $3,15 \pm 0,40$ e $2,67 \pm 0,20$ (a), $2,80 \pm 0,18$ e $2,54 \pm 0,17$ g.L⁻¹ (b) ao final do procedimento; atribui-se o fenômeno à quebra das moléculas de hemicelulose presentes na biomassa. Decorridos quatro minutos, constata-se que a concentração acumulada conforme o tempo é pouco alterada, um indício que talvez seja possível utilizar tempos mais curtos de hidrólise. Os perfis de celobiose e arabinose pouco diferem decorridos dois minutos da cinética, atingindo concentrações de $0,17 \pm 0,01$ e $0,80 \pm 0,05$ g.L⁻¹ (a), e $0,37 \pm 0,05$ e $0,49 \pm 0,02$ g.L⁻¹ (b). Nas Figuras 18.c e 18.d, para as condições de 260 °C e 5 (c) e 10 mL.min⁻¹ (d), nota-se que os perfis cinéticos de xilose são similares, rapidamente concentrado até dois minutos do procedimento, porém exibem incrementos menores para tempos mais longos de hidrólise, totalizando $2,85 \pm 0,16$ (c) e $2,52 \pm 0,20$ g.L⁻¹ (d). As concentrações de glicose, $1,99 \pm 0,18$ (c) e $1,03 \pm 0,09$ g.L⁻¹

(d), são menores que as observadas para a temperatura de 230 °C. Simultaneamente, os perfis cinéticos de celobiose mostram concentrações finais de $1,78 \pm 0,34 \text{ g.L}^{-1}$ (c) e $1,05 \pm 0,11 \text{ g.L}^{-1}$ (d) e comportamentos similares, com crescimento até quatro minutos e consequente estagnação; a concentração maior em (c) pode ser atribuída à menor vazão volumétrica, assim, ocorrer a degradação da celulose em celobiose em taxas baixas e, concomitantemente, a celobiose ser degradada a glicose (DRASZEWSKI et al., 2021). As concentrações obtidas foram semelhantes às verificadas em outros estudos nas faixas de temperatura e composições de biomassa lignocelulósicas deste trabalho (LIN et al., 2015; LÜ et al., 2013; RANTUCH; CHREBET, 2014; SARKER et al., 2021). Na temperatura de 230 °C, verificam-se maiores concentrações de açúcares na menor vazão volumétrica, corroborado pela literatura (LACHOS-PEREZ et al., 2018). Observou-se que, em temperaturas de 260 °C, as concentrações não foram semelhantes para as vazões volumétricas de 5 e 10 mL.min⁻¹. Os valores para concentração de xilose foram similares na hidrólise a 230 °C. A hemicelulose é dissociada entre 190 °C e 230 °C (PRADO et al., 2016), produzindo xilose e arabinose. Contudo, o aumento de temperatura além desta faixa traduz-se como um aumento de degradação dos açúcares presentes (MOHAN; BANERJEE; GOUD, 2015).

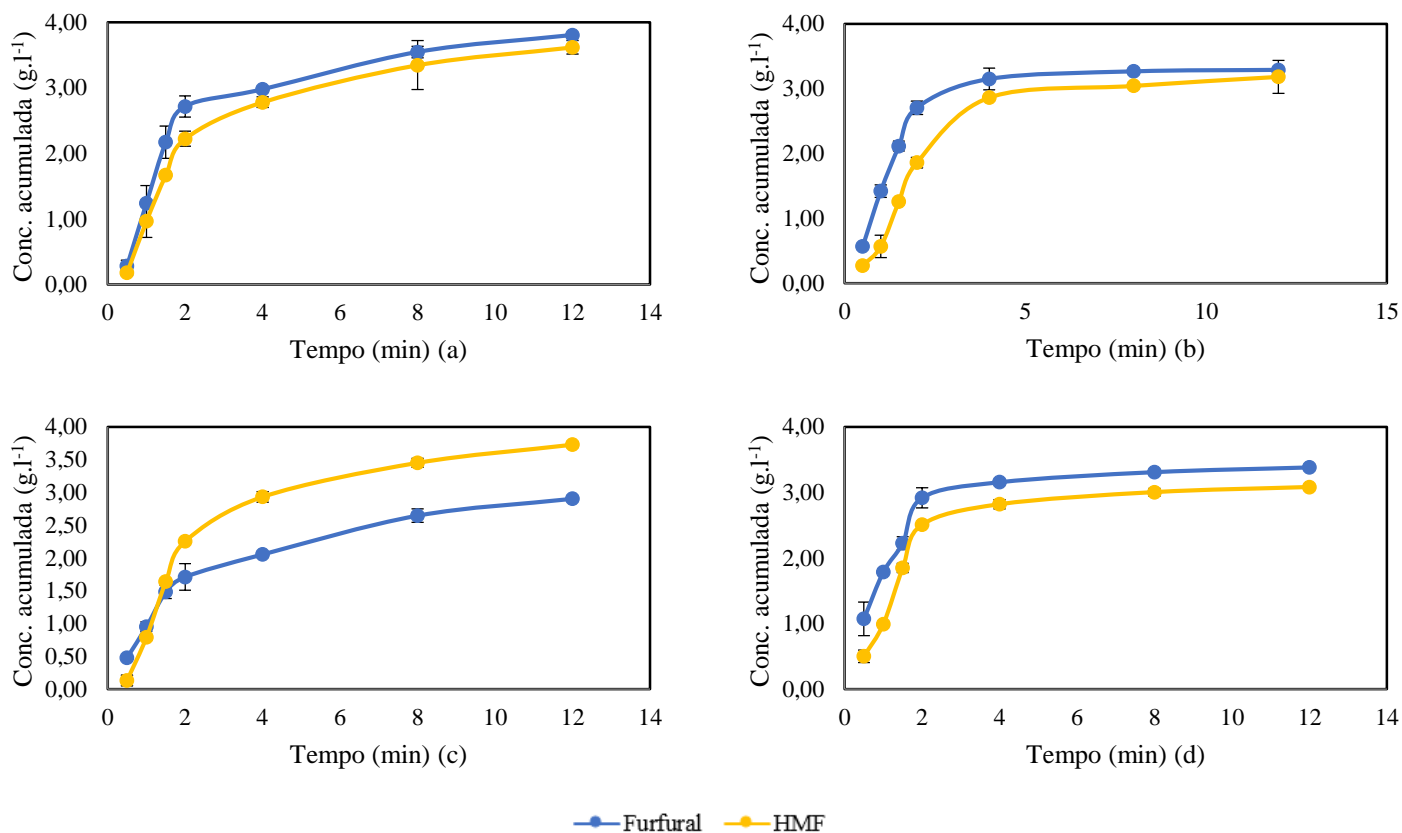
Na seção 3.4.2.2, discute-se sobre a formação de HMF e furfural, produtos da desidratação da glicose, arabinose e xilose provenientes da degradação térmica da hemicelulose e celulose presentes na biomassa. Comparando as cinéticas das Figuras 18.a,b,d com as de 19.a,b,d, nota-se que as taxas de geração de monômeros são semelhantes às de formação de inibidores por meio de reações de desidratação dos açúcares liberados anteriormente; HMF surge como produto da degradação térmica da glicose, enquanto furfural é formado por meio da conversão térmica das pentoses xilose e arabinose presentes. Nas Figuras 18-19.c, no entanto, observam-se as únicas condições em que houve maior concentração de HMF durante a etapa de hidrólise; as condições reacionais utilizadas não apenas promovem a desidratação dos monossacarídeos, como também a conversão do furfural em HMF; a vazão de 10 mL.min⁻¹ promove um menor tempo de residência do produto no sistema, inibindo esta reação secundária (KARINEN; VILONEN; NIEMELÄ, 2011).

Sobre o efeito das condições operacionais na formação de inibidores neste estudo, observa-se que em uma temperatura menor, de 230 °C, favoreceu-se a formação dos inibidores ao fornecer um sistema mais brando para decomposição térmica que a temperatura de 260 °C; quanto à vazão volumétrica, o menor valor de vazão trabalhado, 5 mL.min⁻¹, promoveu maior degradação de monossacarídeos por aumentar o tempo de residência dos substratos no sistema este comportamento é verificado em outros trabalhos com biomassas lignocelulósicas: na

pesquisa de Abaide et al. (2019), investigando a hidrólise em água subcrítica da casca de arroz, os pesquisadores obtiveram o maior rendimento de açúcares e inibidores na temperatura de 220 °C em condições de menor vazão volumétrica; Lachos-Perez et al. (2017), durante o estudo na formação de açúcares e *char* a partir da hidrólise da cana de açúcar em água subcrítica, determinaram valores totais de açúcares e inibidores muito próximos aos registrados nesta dissertação em processos com temperatura de 225 °C e tempo médio de reação de 8 minutos; em procedimentos visando a produção de açúcares fermentescíveis a partir da palha e casca da soja, Vedovatto et al. (2021) registraram as maiores concentrações de inibidores e açúcares na temperatura de 220 °C e, além disto, verificaram picos de concentrações em tempos similares ao obtidos neste estudo com o sabugo de milho.

Os perfis cinéticos da concentração acumulada dos inibidores, HMF e furfural, nas condições de temperatura de hidrólise e vazão volumétricas trabalhadas estão representadas na Figura 19. Nas Figuras 19.a e 19.b, na temperatura de 230 °C e vazão volumétrica de 5 mL.min⁻¹ (a) e 10 mL.min⁻¹ (b), verificam-se perfis cinéticos similares. No procedimento em 5 mL.min⁻¹, observa-se um aumento expressivo da concentração até o tempo de quatro minutos, seguido de incrementos menores até às concentrações de $3,71 \pm 0,25$ e $3,93 \pm 0,32$ g.L⁻¹ de HMF e furfural, respectivamente; para a vazão volumétrica de 10 mL.min⁻¹, $3,60 \pm 0,31$ e $3,32 \pm 0,32$ g.L⁻¹ de HMF e furfural foram registrados. Cineticamente, as curvas de HMF e furfural exibiram comportamentos similares até o quarto minuto do experimento, momento em que não houveram incrementos significativos na concentração de furfural durante o procedimento. Nas Figuras 19.c e 19.d, na temperatura de 260 °C e vazão volumétrica de 5 e 10 mL.min⁻¹, respectivamente, os perfis cinéticos exibiram sucessivos incrementos conforme a passagem do tempo experimental. Para a vazão de 5 mL.min⁻¹, verificaram-se concentrações finais de $3,22 \pm 0,27$ e $3,04 \pm 0,16$ g.L⁻¹ de HMF e furfural, ambos com comportamentos cinéticos similares durante todo o procedimento. Na vazão de 10 mL.min⁻¹, nota-se que a partir do segundo minuto de procedimento, os perfis cinéticos dos inibidores permaneceram praticamente inalterados até o último tempo estudado; registraram-se concentrações de $3,43 \pm 0,37$ g.L⁻¹ de HMF e $3,10 \pm 0,29$ g.L⁻¹ de furfural, um indício que uma menor vazão volumétrica se traduz em maior degradação dos açúcares.

Figura 19 - Perfis cinéticos de HMF e furfural para temperaturas de hidrólise e vazão volumétrica de (a) 230°C, 5 mL.min⁻¹, (b) 230 °C, 10 mL.min⁻¹, (c) 260 °C, 5 mL.min⁻¹ e (d) 260 °C, 10 mL.min⁻¹



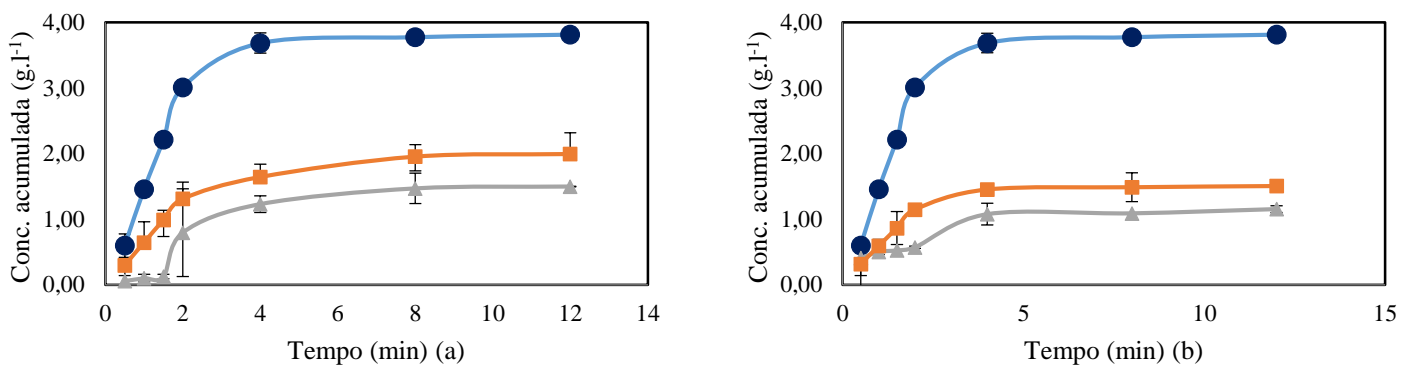
Fonte: do Autor.

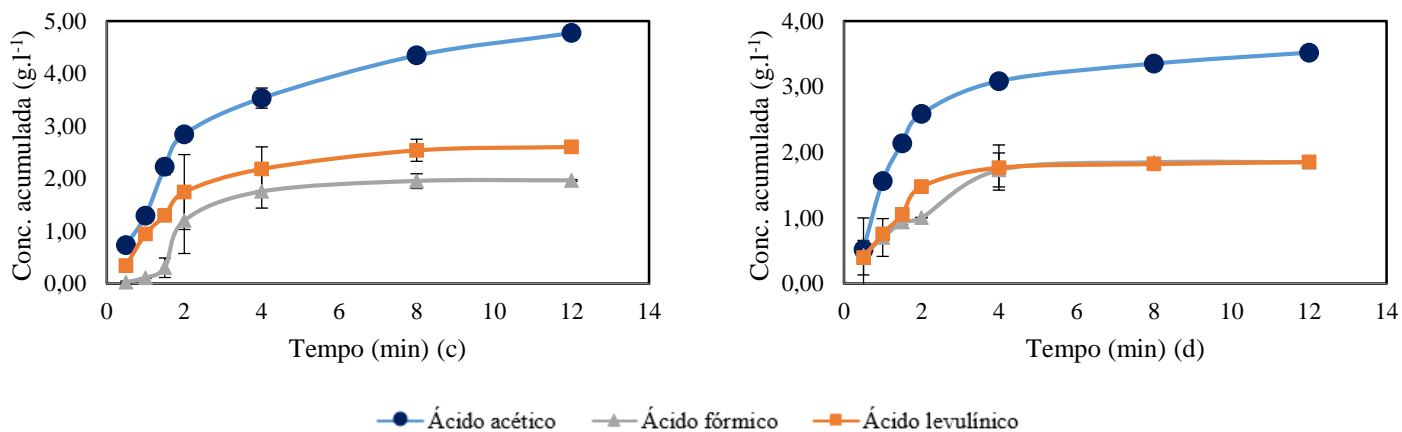
Na Figura 20, estão representados os perfis cinéticos de concentração acumulada de ácido acético, fórmico e levulínico nas diversas temperaturas de hidrólise e vazões volumétricas adotadas. Para a temperatura de hidrólise de 230 °C e vazões volumétricas de 5 e 10 mL.min⁻¹, nas Figuras 20.a e 20.b respectivamente, verificou-se similaridade no comportamento cinético entre as vazões. Decorridos quatro minutos de cinética, os incrementos de concentração tornam-se reduzidos; aproximando-se de valores de concentrações finais, registraram-se $4,45 \pm 0,49$, $1,50 \pm 0,25$ e $1,99 \pm 0,11$ g.L⁻¹ de ácidos acético, fórmico e levulínico, respectivamente, para a vazão de 5 mL.min⁻¹; em 10 mL.min⁻¹, $3,81 \pm 0,34$ g.L⁻¹ de ácido acético, $1,15 \pm 0,20$ g.L⁻¹ de ácido fórmico e $1,50 \pm 0,13$ g.L⁻¹ de ácido levulínico. Nas Figuras 20.c e 20.d, na temperatura de 260 °C, o perfil cinético de (c) exibiu um crescimento gradativo para concentrações de ácido acético ao longo do tempo experimental, enquanto os incrementos para as concentrações de ácido fórmico e levulínico diminuem a partir de quatro minutos de experimento, atingindo concentrações de $4,77 \pm 0,17$ g.L⁻¹ de ácido acético, $1,97 \pm 0,33$ g.L⁻¹ de ácido fórmico e 2,61

$\pm 0,16 \text{ g.L}^{-1}$ de ácido levulínico; em (d), o perfil cinético indica que transcorridos quatro minutos de execução do procedimento, as concentrações de ácidos exibem mudanças significativas até o final do tempo do experimento, atingindo as concentrações finais de $3,52 \pm 0,28 \text{ g.L}^{-1}$ de ácido acético, $1,85 \pm 0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de ácido fórmico e $1,85 \pm 0,16 \text{ g.L}^{-1}$ de ácido levulínico.

Diferentemente dos ácidos levulínico e fórmico, produtos da degradação dos açúcares hidrolisados, o ácido acético é gerado a partir da hidrólise de grupos acetila presentes na lignina, concentrando muito antes do que os outros ácidos (JÖNSSON; MARTÍN, 2016). Neste estudo, notou-se tal comportamento e verificou-se que temperaturas mais altas, em $260 \text{ }^\circ\text{C}$, e vazões volumétricas menores, de 5 mL.min^{-1} , contribuíram para a formação de maiores concentrações não apenas de ácido acético, como também dos ácidos fórmico e levulínico; no caso destes, a baixa concentração é indicativo de baixa degradação de açúcares em celulose. Na literatura, o trabalho de Abaide et al. (2019) previamente mencionado também verificou as concentrações de ácido orgânico, encontrando maior produção em na temperatura de $260 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão volumétrica de 10 mL.min^{-1} ; Zhu et al. (2015), ao realizar a HTL da palha de cevada, determinaram a dominante presença de ácido acético na fase aquosa do produto, bem como concentrações menores de ácidos fórmico e levulínico, na temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. O aumento de temperatura, então, contribuiu para maiores concentrações de ácidos orgânicos, quando associada a menores vazões volumétricas, permitindo maior degradação e hidrólise da biomassa lignocelulósica.

Figura 20 - Perfis cinéticos de ácido acético, fórmico e levulínico na temperaturas de hidrólise e vazão volumétrica de (a) 230°C , 5 mL.min^{-1} , (b) $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 mL.min^{-1} , (c) $260 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 mL.min^{-1} e (d) $260 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 mL.min^{-1} .





Fonte: do Autor.

Com os resultados obtidos neste trabalho, verificou-se que na condição de 230 °C e 5 mL.min⁻¹ foram apresentadas as maiores concentrações de xilose e glicose; acima desta temperatura, há indícios de que ocorra degradação sequencial da glicose em ácido fórmico (COCERO et al., 2018; MATSUMURA; YANACHI; YOSHIDA, 2006) e da xilose em ácido acético e fórmico (HUANG et al., 2016). O perfil cinético da celobiose aponta indícios de que, sem realização de pré-tratamento da biomassa, existe um intervalo de até dois minutos para a ocorrência da degradação da celobiose em glicose. A análise dos perfis cinéticos dos inibidores encontrados no hidrolisado revela a condição de 230 °C e 5 mL.min⁻¹ como propícia para a obtenção das maiores concentrações simultâneas de HMF e furfural; a concentração de furfural é derivada da degradação de pentoses (VERMERRIS; NICHOLSON, 2006), enquanto o HMF tem direta relação com o conteúdo de xilose e arabinose. Em relação aos ácidos orgânicos, a condição de 260 °C e 5 mL.min⁻¹ forneceu as maiores concentrações, sendo possível correlacionar com a baixa concentração de glicose encontrada na mesma temperatura.

Na literatura, para a hidrólise de biomassa lignocelulósica utilizando água subcrítica, Draszewski et al. (2021) utilizaram casca de arroz pré-tratada com solvente eutético profundo em temperaturas similares a deste trabalho, obtendo concentrações maiores de celobiose e menores de glicose e xilose para as mesmas temperaturas. Nos trabalhos de Torres-Mayanga et al. (2019) e Cabeza et al. (2016), similares correlações entre maiores tempos de residência e maiores rendimentos foram observados, sugerindo que a hidrólise de biopolímeros para formação de oligômeros é mais rápida que a hidrólise subsequente para formação de açúcares simples, dado que a temperatura seja suficientemente alta para ocorrer degradação da biomassa. Makishima et al. (2009) relatam grande concentração de xilose na recuperação de fração hemicelulósica de sabugo de milho utilizando reator contínuo.

5.3 LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

5.3.1 Bio-óleo

Os resultados para rendimento do bio-óleo no processo sequencial e da HTL de sabugo de milho encontram-se dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 — Médias dos rendimentos de bio-óleo (%) para a liquefação e processo sequencial de sabugo de milho em condições subcríticas.

<i>HTL</i>			<i>Processo Sequencial</i>			
T_{liq} (°C)	Q (mL.min ⁻¹)	Bio-óleo (%)	T_{hid} (°C)	T_{liq} (°C)	Q (mL.min ⁻¹)	Bio-óleo (%)
300	5	9,60 ± 0,37	230	300	5	2,11 ± 0,41
					10	2,62 ± 0,16
300	10	10,43 ± 0,09	230	350	5	3,41 ± 0,12
					10	3,62 ± 0,08
350	5	8,66 ± 1,18	260	300	5	2,79 ± 0,17
					10	2,13 ± 0,53
350	10	10,35 ± 1,44	260	350	5	3,12 ± 0,04
					10	2,60 ± 0,08

Fonte: do Autor.

5.3.1.1 Processo HTL

Para as condições de temperatura e vazão volumétrica estudadas durante a HTL do sabugo de milho, o maior rendimento (10,43%) registrado de produção de bio-óleo foi determinado na temperatura de HTL de 300 °C e vazão volumétrica de 10 mL.min⁻¹. No processo de HTL estudado, os rendimentos médios de bio-óleo foram similares e apresentaram decaimento com o aumento da temperatura para 350 °C. A influência observada da temperatura no rendimento é consistente com os dados na literatura tratando de outras biomassas: no

trabalho de Yin et al. (2010), realizando HTL com adubo bovino, identificaram o decréscimo no rendimento de bio-óleo com a passagem da temperatura de 310 °C para 355 °C; Zhou et al. (2010) também reportaram menores rendimentos na passagem da temperatura de 300 °C para 320 °C durante a HTL de *Enteromorpha prolifera*. e, no trabalho de Zhu et al. (2015) também identificaram maior obtenção de bio-óleo na temperatura de 300 °C ao realizar a HTL da palha de cevada entre 280 °C e 400 °C.

Durante a HTL, observou-se menor rendimento global de bio-óleo com o aumento da temperatura, enquanto o aumento na vazão volumétrica contribuiu positivamente para formação do produto. O aumento da temperatura a partir de 280 °C fornece a energia necessária para a cisão das ligações e, assim promove-se a despolimerização da biomassa nos estágios iniciais do processo hidrotérmico; a re-polimerização, no entanto, é mais proeminente com o aumento da temperatura e, durante o estudo, nota-se que maiores vazões volumétricas diminuem o tempo de residência do bio-óleo e previnem a decomposição e re-polimerização deste em outros compostos (ZHANG et al., 2021). Na literatura, Qu, Wei e Zhong (2003) observaram o aumento do tempo de residência levando à diminuição do rendimento do bio-óleo produzido; nos estudos de Demirbaş (2000) com nove diferentes biomassas lignocelulósicas, evidenciou-se que aumentos no tempo de residência levam a menores rendimentos; este comportamento também foi notado no trabalho de HTL de serragem de bétula para a faixa de temperatura de 200 °C a 340°C durante a pesquisa de Malins (2017). Explica-se este comportamento por conta de reações secundárias e terciárias no meio hidrotérmico, levando ao aparecimento de novos compostos por degradação dos compostos intermediários; além disto, o efeito do tempo de residência na composição do bio-óleo gera perfis químicos diferentes para a mesma temperatura em experimentos com diferentes tempos (AKHTAR; AMIN, 2011; KARAGÖZ et al., 2004). A variação de rendimento de bio-óleo com a temperatura por uma análise dos três passos de formação de produto: hidrólise da biomassa, formação de bio-óleo e re-polimerização do bio-óleo. Inicialmente, ocorre a hidrólise de polímeros (celulose, hemicelulose e lignina) em monômeros (glicose, xilose). A partir de 250 °C, celulose e hemicelulose são degradadas e convertidas em bio-óleo, enquanto lignina degrada a partir de 300 °C (BOOCOCK; PORRETTA, 1986; OSADA et al., 2006). No entanto, a despolimerização da lignina para produção de bio-óleo é acompanhada de reações de autocondensação (BOOCOCK; PORRETTA, 1986; KOMATSU; YOKOYAMA, 2021), impactando negativamente no rendimento; verifica-se tal comportamento na Tabela 3, em que menores temperaturas e maiores vazões volumétricas exibiram maiores rendimentos médios de bio-óleo, utilizando menores tempos de residência para evitar adicional degradação dos açúcares presentes.

5.3.1.2 Processo sequencial

A temperatura de hidrólise de 230 °C levou, em grande parte, a maiores rendimentos globais e, no ensaio com a temperatura de liquefação de 350 °C e vazão de 10 mL.min⁻¹, registrou-se o maior rendimento global em 3,62 ± 0,08%. Na temperatura de hidrólise em 230 °C, é possível observar que a liquefação a 350 °C promove maiores valores de conversão da biomassa nas duas vazões volumétricas estudadas; na temperatura de hidrólise de 260 °C, ambas temperaturas de liquefação estudadas não resultaram em mudanças estatisticamente significativas no rendimento de bio-óleo produzido.

Ao promover a coleta de amostras durante a etapa de hidrólise, notou-se uma queda nos rendimentos de bio-óleo do processo sequencial, em comparação à etapa de apenas HTL. Delibera-se que, ao ocorrer a remoção total do conteúdo hemicelulósico da biomassa utilizada e remoção parcial do conteúdo celulósico (MOK; ANTAL, 1992), diversos compostos intermediários que seriam convertidos em bio-óleo a partir de reações secundárias e terciárias para compor os rendimentos globais entre os dois processos hidrotérmicos, a HTL e o processo sequencial, sejam diferentes. Teores de celulose, hemicelulose e lignina estão diretamente ligados ao rendimento do bio-óleo produzido, pois cada componente exibe um comportamento ímpar às temperaturas do processo. De forma geral, maiores teores de celulose e hemicelulose na biomassa traduzem-se em maiores rendimentos de bio-óleo (AKHTAR; AMIN, 2011). Demirbaş (2000) aponta que menores concentrações de lignina na biomassa liquefeita retornam maiores rendimentos de bio-óleo, tanto em rota catalítica quanto em rota não-catalítica, porém o comportamento é inversamente proporcional para a produção de sólidos (DEMIRBAŞ, 2000). Na Tabela 3, observa-se o efeito da coleta de amostras durante a hidrólise na diferença entre as condições ótimas de temperaturas e vazão volumétrica entre a HTL e o processo sequencial: enquanto a conversão durante a HTL foi favorecida em procedimentos com a maior vazão volumétrica e menor temperatura de liquefação, o processo sequencial obteve maiores rendimentos em procedimentos realizados na menor temperatura de hidrólise e maiores temperatura de liquefação e vazão volumétrica.

5.3.2 Hidro-char

Similarmente, foram registrados na Tabela 4 e analisados os rendimentos de hidro-char ao final dos processos hidrotérmicos realizados neste estudo.

Tabela 4 — Médias dos rendimentos de hidro-char (%) para a liquefação e processo sequencial de sabugo de milho em condições subcríticas.

<i>HTL</i>			<i>Processo Sequencial</i>			
T_{liq} (°C)	Q (mL.min ⁻¹)	Hidro-char (%)	T_{hid} (°C)	T_{liq} (°C)	Q (mL.min ⁻¹)	Hidro-char (%)
300	5	5,06 ± 0,77	230	300	5	2,81 ± 1,44
					10	0,69 ± 0,50
300	10	6,84 ± 3,44	230	350	5	1,60 ± 0,11
					10	1,07 ± 0,25
350	5	5,16 ± 1,94	260	300	5	2,18 ± 0,87
					10	1,22 ± 0,32
350	10	4,47 ± 0,02	260	350	5	1,87 ± 1,14
					10	1,93 ± 1,67

Fonte: do Autor.

Nas condições de temperatura e vazão volumétrica estudadas durante a HTL do sabugo de milho, observou-se o maior rendimento (6,84 ± 3,44%) de hidro-char nas condições de temperatura de HTL de 300 °C e vazão volumétrica de 10 mL.min⁻¹. Nos experimentos de HTL realizados nas condições descritas na Tabela 4, rendimentos médios do hidro-char foram similares, com visível decaimento com o aumento da temperatura; os efeitos da vazão volumétrica no rendimento, contudo, exibem comportamentos opostos. Observou-se no hidro-char formado no processo sequencial de sabugo de milho que, nas condições de temperatura de hidrólise de 230 °C e vazão volumétrica de 5 mL.min⁻¹, obteve-se um maior rendimento de hidro-char ao final do processo, enquanto os processos realizados a 10 mL.min⁻¹ geraram pouco sólido; a realização de hidrólise a 260 °C exibiu o mesmo padrão de comportamento nos processos sequenciais com HTL a 300 °C, enquanto a HTL na temperatura de 350 °C exibiu maior rendimento médio em uma maior vazão volumétrica.

O valor de rendimento encontrado para a HTL em 300 °C é consistente com o trabalho de Cantero-Tubilla et al. (2018) em que relataram o impacto negativo do aumento da temperatura e tempo de residência da biomassa na produção de hidro-char. De maneira similar,

Li et al. (2013) observaram a redução de sólidos em quase 50% com o aumento da temperatura durante a HTL de *Salix psammophila*. A formação de hidro-char está ligada à formação de compostos fenólicos através da hidrólise e desalquilação, seguida de uma reação de polimerização, sendo a vazão volumétrica, por meio do tempo de residência, um parâmetro importante para conversão (LACHOS-PEREZ et al., 2022); conforme observado neste trabalho, maiores vazões volumétricas favoreceram a formação de hidro-char durante a HTL do sabugo de milho. A formação de hidro-char é fortemente influenciada pela quebra do complexo lignocelulósico e os mecanismos de reação durante a degradação das macromoléculas liberadas como hemicelulose, celulose e lignina. Similarmente ao efeito da coleta de amostras durante a etapa de hidrólise discutida na conversão da biomassa em bio-óleo, observou-se que uma alta vazão volumétrica contribuiu para a formação de hidro-char durante a HTL, enquanto o processo sequencial exibiu maiores concentrações do sólido em procedimentos com uma menor vazão volumétrica, independente da temperatura de hidrólise utilizada na primeira etapa.

5.3.3 Composição dos produtos obtidos

5.3.3.1 Hidrochar

A determinação da composição química elementar dos produtos é fundamental para entender o potencial energético do produto formado, pois variações nos teores de carbono e cinzas alteram o poder calorífico significativamente (MARAFON et al., 2016). A composição elementar, razões atômicas e poder calorífico superior (PCS) do hidro-char formado durante a HTL e o processo sequencial estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 — Composição elementar, razões atômicas e PCS do hidro-char produzido pelo processo sequencial (temperatura de hidrólise de 230 °C, temperatura de HTL de 350 °C e vazão volumétrica de 5 mL.min⁻¹) e a HTL (temperatura de HTL 300 °C, 10 mL.min⁻¹).

	C(%)	H(%)	N(%)	O ¹ (%)	Razão atômica		PCS (MJ/kg)
					H/C	O/C	
Sabugo de milho <i>in natura</i>	42,21	5,57	0,54	51,68	1,58	0,92	13,01
Hidro-char – HTL	71,83	4,19	0,85	23,13	0,70	0,24	26,15
Hidro-char – Processo Sequencial	74,52	3,29	0,66	21,53	0,53	0,22	26,06

Fonte: do autor.

¹ Teor de oxigênio obtido pela subtração = 100 – [(C+H+N), %m]

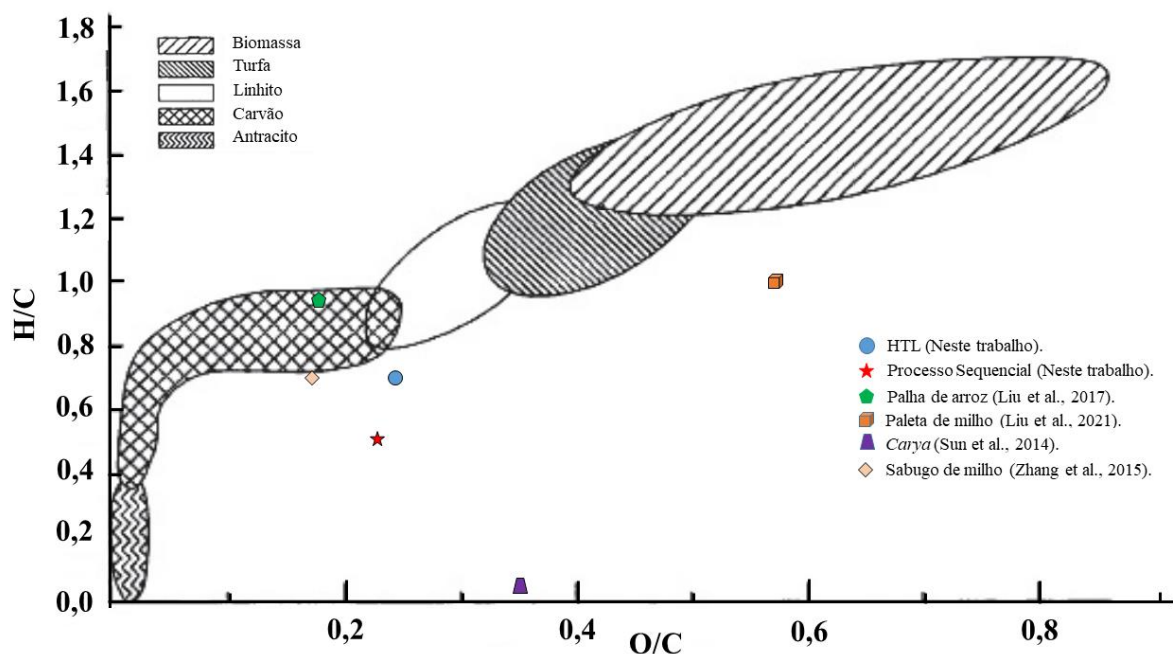
O hidro-char produzido pelo processo sequencial apresenta o maior teor de carbono e o menor teor de oxigênio, preferíveis em combustíveis de boa qualidade (ZULKORNAIN et al., 2022). O PCS do hidro-char produzido através da liquefação hidrotérmica e pelo processo sequencial é o dobro do produto *in natura* representado na Tabela 2. No trabalho de Protássio et al (2011), observam-se relações diretamente proporcionais entre o PCS e a razão C/H e inversamente proporcionais entre O/C e PCS, pois o oxigênio presente não participa da combustão, evidenciada neste trabalho com o hidro-char formado tanto na HTL quanto no processo sequencial terem dobrado seus valores de PCS, sendo comparável ao do carvão betuminoso (GRAMMELIS; MARGARITIS; KARAMPINIS, 2016) e aos valores de PCS documentados na literatura para hidro-chars produzidos através da HTL de biomassa lignocelulósica (ANASTASAKIS; ROSS, 2011; JADHAV et al., 2021; LIU et al., 2021; SHARMA et al., 2021; ZHU et al., 2015).

Comparado com os valores registrados para as razões atômicas da biomassa *in natura*, houve diminuição das razões atômicas H/C e O/C, resultantes das reações de desidratação e descarboxilação simultâneas (FUNKE; ZIEGLER, 2010). As reações de desidratação ocorrem nos grupos hidroxila presentes, degradando-as em furfurais, ácidos e aldeídos; as reações de descarboxilação, por outro lado, ocorrem na remoção parcial de grupos carboxila presentes nos ácidos orgânicos, resultando na formação de CO₂ (LACHOS-PEREZ et al., 2022). Menores razões H/C e O/C implicam em menores perdas de energia, vapor d'água, fumaça, corrosão e instabilidade térmica durante o processo de combustão (NIZAMUDDIN et al., 2015).

O diagrama de Van Krevelen, na Figura 21, foi construído a partir das razões atômicas determinadas na Tabela 5 para avaliar o produto sólido; normalmente, razões H/C e O/C menores indicam maior efeito de carbonização na formação do hidro-char e, no estudo

apresentado, o hidro-char formado ao final do processo sequencial obteve melhor resultado. No entanto, ambos hidro-chars analisados foram determinados fora das regiões de carvão tradicionais, sugerindo que não foi atingindo um grau de carbonização suficientemente alto para aplicação do hidro-char derivado da HTL, bem como do processo sequencial, como fonte combustível. A comparação com os trabalhos de Liu et al. (2017), com o processamento hidrotérmico de palha de arroz; Sun et al. (2014), em seu trabalho com *Carya*; Liu et al. (2021), valorizando a paleta de milho e Zhang et al. (2015) investigando o hidro-char do sabugo de milho em diferentes temperaturas e tempos de residência encontra-se representada na Figura 21.

Figura 21 - Diagrama de Van Krevelen.



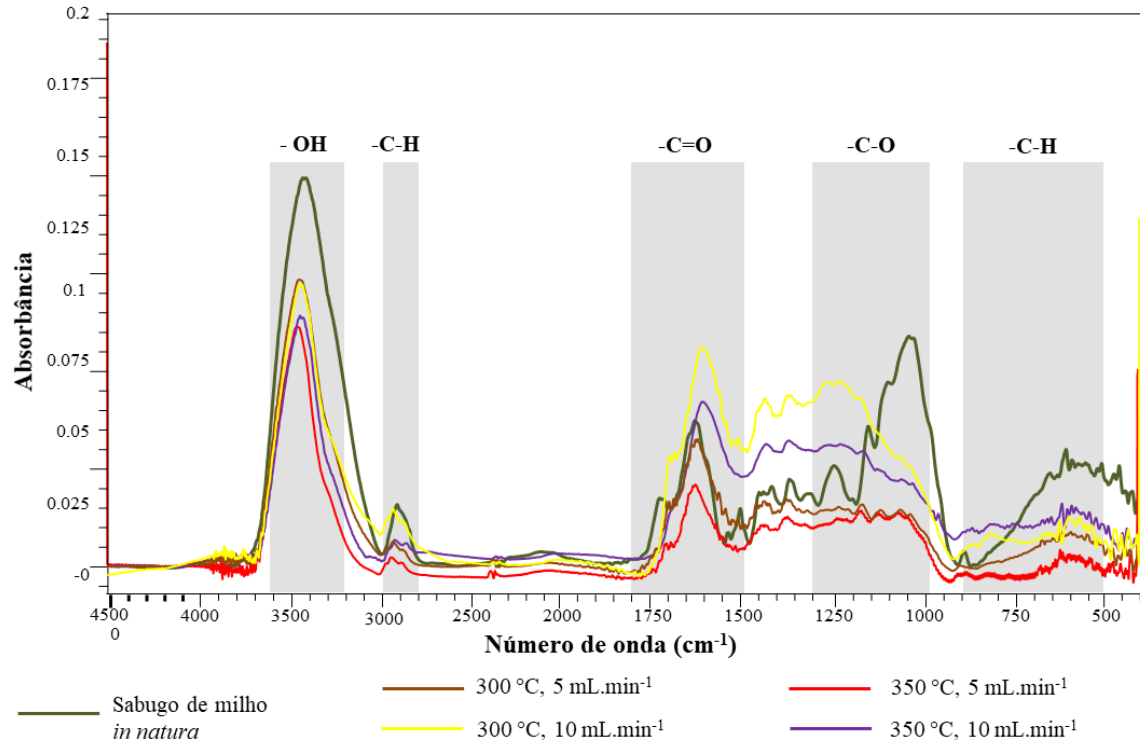
Fonte: Chaula, Said & John (2014)(Adaptado).

As análises de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas para caracterizar os hidro-chars obtidos em todas as condições estudadas no processo de HTL. A Figura 22 apresenta os espectros dos hidro-chars e do sabugo de milho *in natura* para comparação. O aumento da temperatura no processo de HTL resultou na redução da intensidade do pico –OH comparado com a matéria prima *in-natura*, indicando o aumento da decomposição da celulose e da hemicelulose no sabugo de milho (LACHOS-PEREZ et al., 2016, 2017). Além disso, a intensidade da banda correspondente ao grupo –C=O tornou-se mais distinta para todas as condições do processo hidrotérmico (vazão e temperatura) provavelmente

devido à decomposição promovida pela lignina, onde as condições estudadas se tornaram mais severas (MATHANKER et al., 2020). Particularmente, a queda na intensidade de banda correspondente ao grupo -C-O, comparado com a matéria prima *in-natura*, indica que a polimerização e aromatização foram aprimoradas nas condições hidrotérmicas de temperatura, assim como também um maior grau de carbonização e desoxigenação da matéria prima *in-natura* para todas as condições estudadas (LIU et al., 2021). Por fim, observa-se queda na intensidade ao final do espectro, correspondente às vibrações de ligações -C-H deformadas em grupos aromáticos presentes no bio-óleo produzido (ZHOU et al., 2012). No estudo da HTL da palha de cevada conduzido por Zhu et al. (2015), foram observadas produções de ácidos carboxílicos, álcoois, compostos fenólicos e alquibenzenos em picos semelhantes ao deste trabalho; na pesquisa de Liu e Zhang (2008) com a liquefação de amostras de pinheiro em diferentes solventes, incluindo água, foram observados espectros semelhantes aos representados neste trabalho.

O grupo carboxila tem grande influência na estrutura química do hidro-char formado, e a utilização de água subcrítica durante o processo de HTL promove a hidrólise de ligações ésteres e éteres, possibilitando a regeneração de grupos carboxila e compostos oxigenados (HUANG et al., 2022). No trabalho apresentado, observou-se que menores vazões volumétricas e maiores temperaturas aumentaram a eficiência da descarboxilação da HTL, e determinou-se no hidro-char formado ao final da HTL do sabugo de milho na temperatura de 350 °C e 5 mL.min⁻¹, dentre todos os hidro-chars formados nas diferentes HTL realizadas, as menores intensidades de picos nas bandas correspondentes à presença de compostos oxigenados.

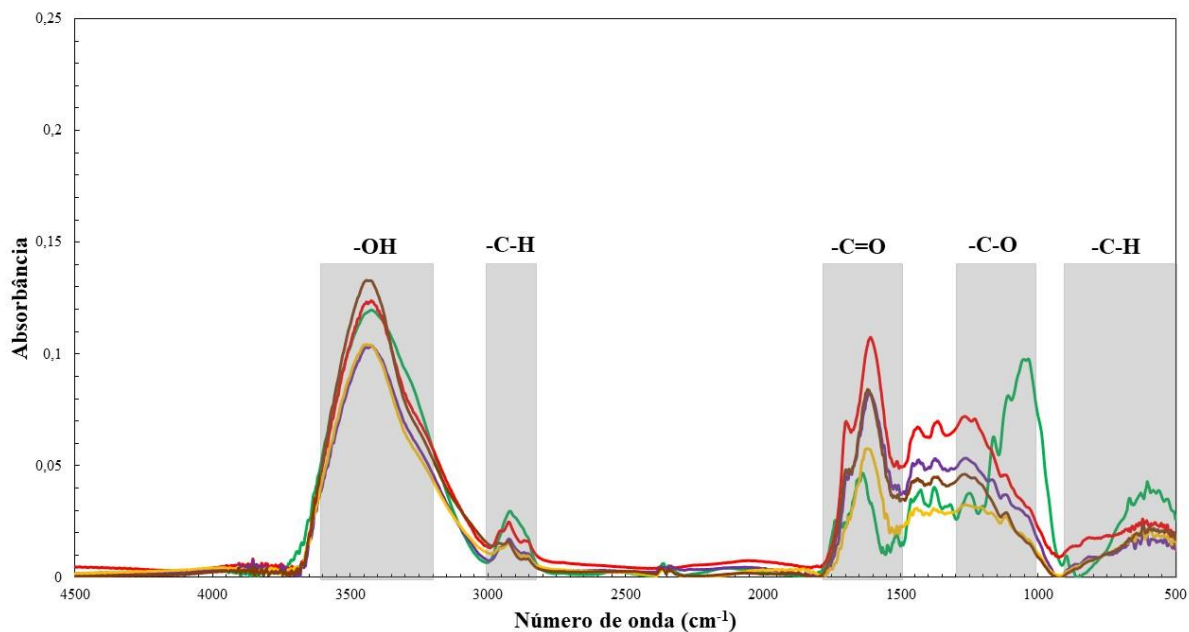
Figura 22 - Espectros de FT-IR do sabugo de milho *in natura* e dos hidro-chars produzidos na HTL em todas as condições estudadas.



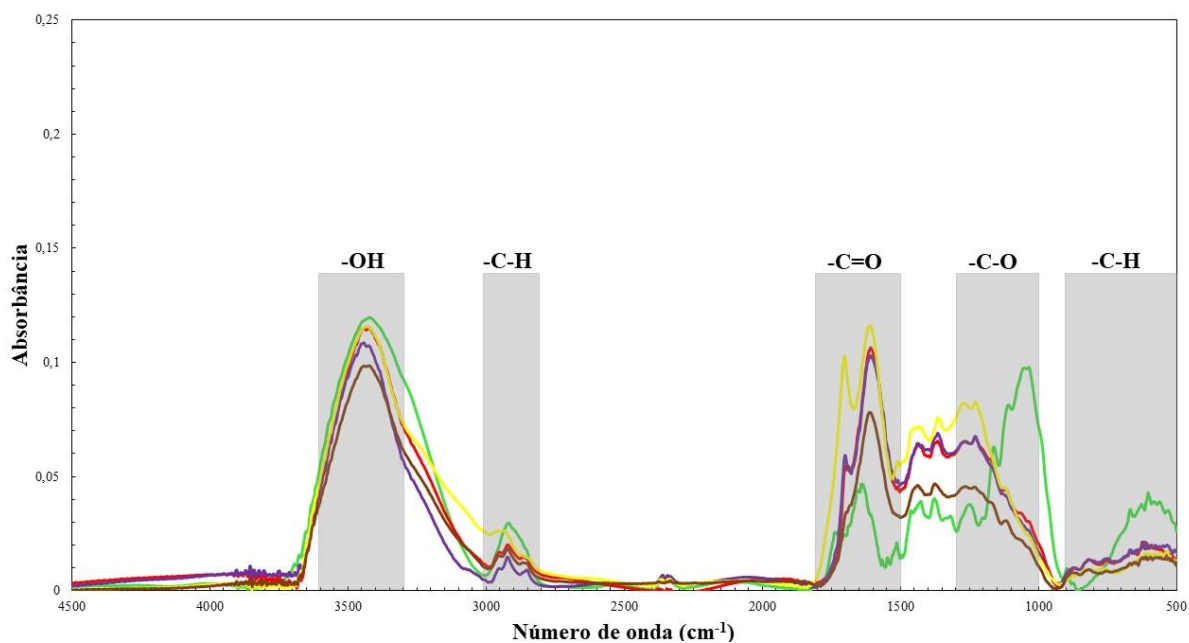
Fonte: do Autor.

Foram realizadas análises de FT-IR para caracterização do hidro-char obtido nas condições estudadas durante o processo sequencial proposto neste estudo. Os espectros dos hidro-chars foram comparados ao obtido pela análise do sabugo de milho *in natura*, conforme mostram as Figuras 23.a e 23.b.

Figura 23 - Espectros de FT-IR dos hidro-chars produzidos no processo sequencial do sabugo de milho nas condições de temperatura de liquefação de (a) 300 °C e (b) 350 °C.



(a)



(b)

Fonte: do Autor.

Observam-se variações nos espectros nos hidro-chars produzidos pelo processo sequencial em diferentes temperaturas e vazões volumétricas. Na banda entre 3600 e 3200 cm^{-1} , referente às ligações -OH , os picos de hidro-chars de procedimentos na temperatura de

liquefação em 350 °C na Figura 24.b foram semelhantes ao da biomassa *in natura*, consistente com a redução dos teores de hidrogênio e oxigênio no hidro-char, em comparação com a biomassa *in natura* (Tabela 2), bem como a degradação de proteínas e carboidratos presentes (MATHANKER et al., 2020). Na Figura 24.a, alguns procedimentos retornaram picos ainda mais intensos, pois a água subcrítica hidrolisa ligações éster e éter presentes no complexo lignocelulósico e permite ligações –OH. Entre 3000 e 2800 cm^{-1} , temperaturas de 230 °C retornaram picos mais intensos do que os procedimentos realizados em 260 °C nas duas temperaturas de HTL estudadas; de forma geral, observa-se a diminuição nos picos entre 2920 e 2850 cm^{-1} , referente às ligações simétricas e assimétricas de C—H para certos compostos alifáticos, característico de hidro-chars (CANTERO-TUBILLA et al., 2018; STREZOV, 2012).

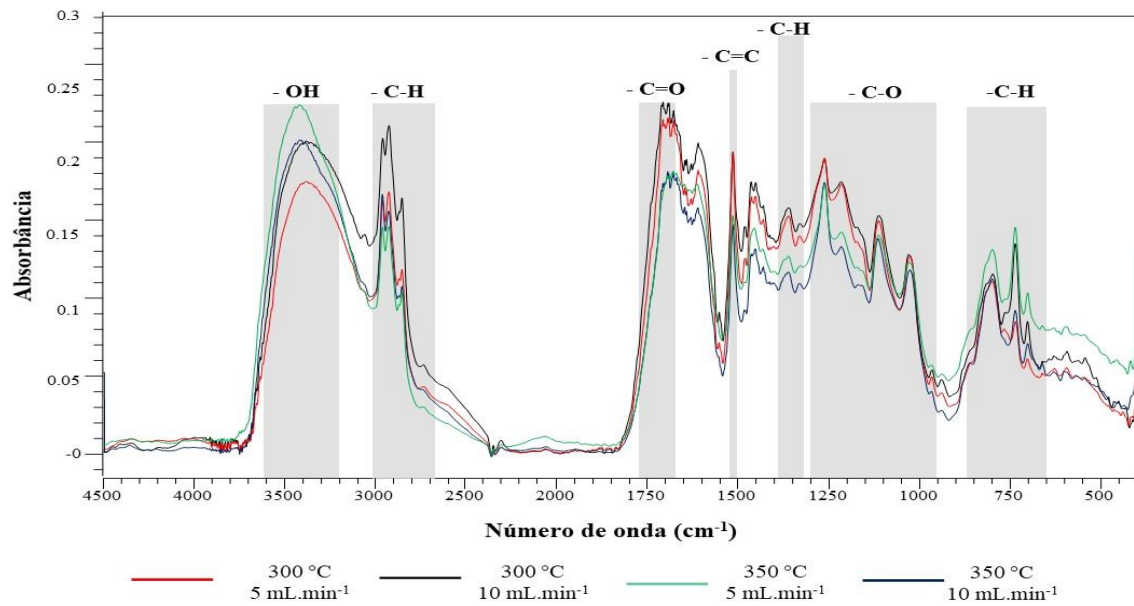
Na faixa entre 1600 a 1500 cm^{-1} , observa-se o efeito de regeneração de carbonilas devido à água subcrítica. Temperaturas brandas e menores vazões volumétricas forneceram picos de maior intensidade na banda –C=O ao realizar a HTL a 300 °C, conforme representado na Figura 24.a; na HTL a 350 °C, foram registrados picos ainda mais intensos para a temperatura de hidrólise de 230 °C. Na região de 1250 cm^{-1} , representando a ligação –C-O de grupos arila, procedimentos sequenciais com HTL realizada em 350 °C produziram picos de maior intensidade, evidenciando maior concentração restante de lignina ao final do processo por conta das reações de desoxigenação e aromatização nos processos sequenciais com HTL a 300 °C (ZHANG et al., 2022), sendo os picos menos intensos registrados na vazão volumétrica mais alta. Na faixa entre 900 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , normalmente associada às ligações –C-H presentes nas estruturas de celulose e hemicelulose, observam-se picos de semelhante intensidade, indicando que a estrutura lignocelulósica foi deslignificada em todas as temperaturas e vazões volumétricas de forma semelhante (MOHAN; BANERJEE; GOUD, 2015).

Os hidro-chars formados neste trabalho, tanto pela HTL quanto pelo processo sequencial, exibiram espectros FT-IR e picos em bandas semelhantes, denotando parecida composição entre eles. No entanto, observa-se que os picos produzidos pelos hidro-chars de processos sequenciais são mais intensos, representando maior concentração de grupos funcionais oxigenados no produto sólido. Entre os hidro-chars formados nas diferentes condições de temperatura e vazão volumétrica estudadas, determinou-se na vazão volumétrica de 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperaturas de hidrólise e HTL de 230 °C e 300 °C, respectivamente, condições ótimas para obtenção de um produto sólido com baixa concentrações de grupos funcionais oxigenados através do processo sequencial; para o procedimento comum da HTL, 350 °C e 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.3.3.2 Bio-óleo

As análises de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) também foram realizadas para caracterizar o bio-óleo para todas as condições estudadas no processo de liquefação hidrotérmica, com os espectros representados na Figura 24. De modo geral, os picos mais longos encontram-se entre a faixa de onda de 3400 a 3200 cm^{-1} sendo atribuídos principalmente às ligações de hidrogênio e grupos -OH de álcoois, ácidos orgânicos e fenóis, juntamente com ligações H em grupos -N-H (AMIR et al., 2010; LACHOS-PEREZ et al., 2022; LIU et al., 2021). Os picos entre a faixa de onda de 3000 a 2850 cm^{-1} revelaram o alongamento dos grupos C-H em estruturas alifáticas (BISWAS et al., 2018; LIU et al., 2021). Uma banda forte é observada nos picos na faixa de onda de 1750 a 1650 cm^{-1} que pode ser explicado devido às vibrações -C=O, sugerindo a presença de diferentes grupos como aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas (GONG et al., 2017; LIU et al., 2021). Os grupos aromáticos -C=C foram indicados de acordo com os picos no comprimento de onda 1550 cm^{-1} e os picos entre a faixa de onda de 1458–1373 cm^{-1} revelaram a presença de grupos -C-H, sugerindo a existência de hidrocarbonetos. Os picos entre a faixa de onda de 1300–950 cm^{-1} foram atribuídas as ligações -C-O de diferentes grupos como éteres, ácidos e álcoois; finalmente os grupos aromáticos =C-H foram relacionados com os picos na faixa de onda de 650–900 cm^{-1} (LIU et al., 2021; ZHOU et al., 2012).

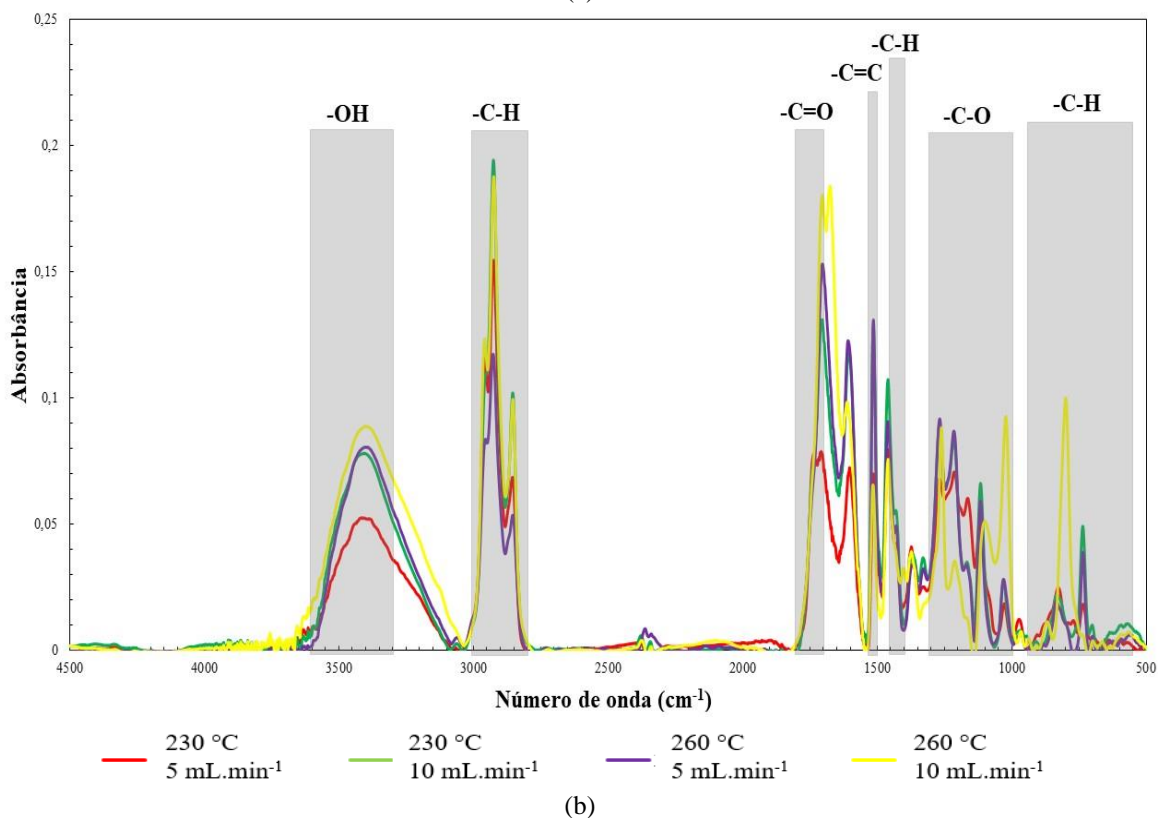
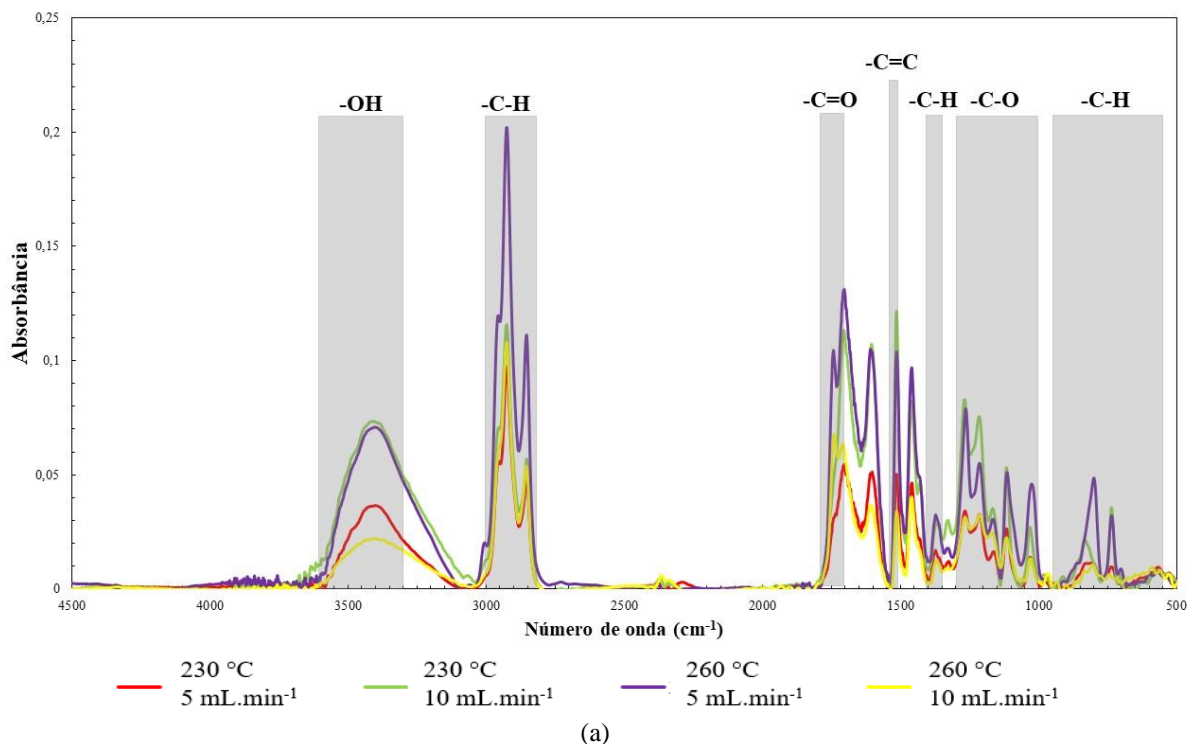
Figura 24 - Espectros de FT-IR do bio-óleo produzido na HTL nas condições estudadas.



Fonte: do Autor.

Análises de FT-IR para caracterização dos bio-óleos obtidos nas condições estudadas durante o processo sequencial proposto neste estudo foram realizadas; os espectros estão dispostos nas Figuras 25.a e 25.b.

Figura 25 - Espectros de FT-IR do bio-óleo produzido no processo sequencial do sabugo de milho nas condições de temperatura de liquefação de (a) 300 °C e (b) 350 °C.



Fonte: do Autor.

Diferentes espectros foram formados nas diversas condições de temperatura e vazão volumétrica estudadas neste trabalho. Nas faixas atribuídas aos poliálcoois e grupos

nitrogenados (3600 a 3200 cm^{-1}), provenientes da celulose, hemicelulose e seus diversos produtos de degradação, condições com maior temperatura de hidrólise e/ou vazão volumétrica exibiram picos de maior intensidade; entre as temperaturas de HTL de 300 e 350 °C estudadas, a condição de temperatura de hidrólise em 230 °C e vazão volumétrica de $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, indicando que a regeneração de hidroxilas como consequência da hidrólise foi mais branda, contribuindo para maior estabilidade e menor corrosividade do óleo (ZHANG et al., 2014). Picos em faixas características de ácidos carboxílicos entre 3000 a 2500 , 1780 e $1440\text{-}1305\text{ cm}^{-1}$ (YIN et al., 2010) indicam a presença do grupo orgânico em todos os bio-óleos oriundos do processo sequencial. Na faixa entre 1750 e 1650 cm^{-1} , indicativa de ligações $\text{C}=\text{O}$, as condições de temperatura de 260 °C e 350 °C (hidrólise e liquefação, respectivamente) produziram picos de maior intensidade, evidenciando maior concentração de grupos aldeído e cetonas (ZHU et al., 2015); em contraste, temperaturas mais brandas de hidrólise levaram a menor formação destes produtos oxigenados em ambas as temperaturas de HTL, enquanto vazões volumétricas maiores favoreceram os produtos oxigenados. Através da análise dos picos formados em bandas entre 1550 a 1300 cm^{-1} , sugere-se a presença de hidrocarbonetos aromáticos $\text{-C}=\text{C}$ e derivados especialmente em condições de 260 °C de hidrólise e $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de vazão volumétrica. A presença de picos entre $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ em ambos os espectros, por sua vez, alude às ligações de grupos oxigenados como ésteres, éteres, ácidos e álcoois primários e terciários (ZHOU et al., 2012; ZHU et al., 2015), mais prevalentes nos procedimentos realizados com maiores temperaturas de hidrólise e HTL (260 e 350 °C , respectivamente). Entre 950 a 550 cm^{-1} , faixa indicativa de grupos aromáticos -C-H , observa-se uma possível predileção por maiores temperaturas de hidrólise durante ambas HTL estudadas neste trabalho, independente da vazão volumétrica trabalhada.

Através da análise do FT-IR do bio-óleo produzido pelo processo sequencial proposto neste trabalho, verifica-se que maior temperatura de hidrólise e menor vazão volumétrica promoveram picos mais intensos nas faixas destacadas, enquanto sugere-se a presença de grupos funcionais similares no produto formado ao final do processo sequencial e na HTL. A coleta de amostras durante o processo de hidrólise impactou a intensidade dos picos formados no FT-IR do processo sequencial, bem como os produtos formados neste processo estudado.

Os produtos da análise por GC-MS do bio-óleo obtido pela HTL nas condições de 300 °C e $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e o processamento sequencial de sabugo de milho, realizado na temperatura de hidrólise de 230 °C , liquefação a 350 °C em vazão volumétrica de $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ estão dispostos na Figura 26; justificam-se as variáveis escolhidas para análise pois retornaram rendimentos globais máximos ao fim da HTL e do processamento sequencial. O bio-óleo produzido pela

HTL exibiu 21 picos no cromatograma, identificados de acordo com seu tempo de retenção, sendo constituído principalmente por fenóis, álcoois, cetonas, compostos aromáticos, furanos, ésteres e hidrocarbonetos. 4-etilfenol (14,44%) foi identificado como produto químico majoritário, seguido por 2,6-dimetoxifenol (9,54%), desaspidinol (4,87%) e 1-Octen-3-ol, dimetil éter (4,16%). O bio-óleo produzido pelo processo sequencial exibiu 30 picos no cromatograma correspondente e sua composição envolve furanos, cetonas, fenóis, compostos aromáticos, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, compostos nitrogenados e esteróis. A análise revelou 2,3-dihidrobenzofurano (14,35%) como componente majoritário, seguido por etanona (8,99%), vanilina (7,50%) e 2,6-dimetoxi-4-2-propenilfenol (5,39%). Do total de compostos identificados, 5 são comuns aos bio-óleos produzidos a partir de biomassa: 2,3-dihidrobenzofurano; 4-etilfenol; 2-metoxifenol; 2,6-dimetoxi-4-2-propenilfenol e 3-alila-6-metoxifenol (SILVA et al.,2017).

Figura 26 - Composição química dos bio-óleos produzidos pela HTL nas condições de 300 °C e 10 mL.min⁻¹, e pelo processo sequencial de sabugo de milho na temperatura de hidrólise de 230 °C, liquefação a 350 °C em vazão volumétrica de 5 mL.min⁻¹.

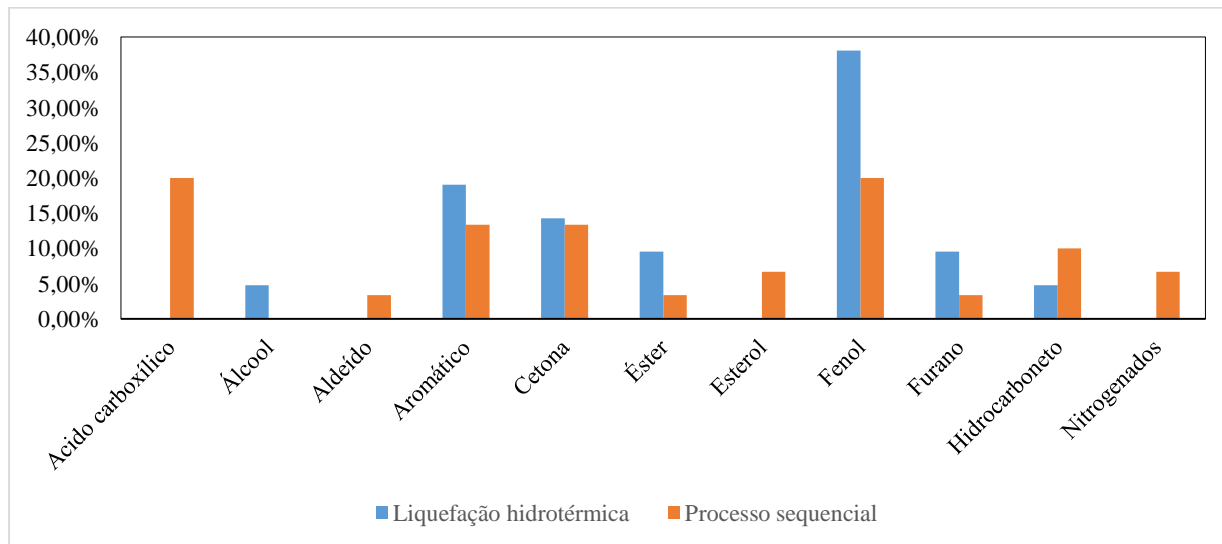


Figura: do Autor.

Durante o processo de HTL, a biomassa lignocelulósica é primeiramente hidrolisada e degradada a compostos com baixo peso molecular. A decomposição de hemicelulose e celulose formam compostos solúveis em água (hidroximetilfurfural, di-hidroxiacetona, gliceraldeído); no entanto, alguns destes e outros produtos secundários são instáveis e participam de reações de condensação produzindo compostos insolúveis em água (SCARSELLA et al., 2020).

A composição química do bio-óleo deste trabalho é consistente com os trabalhos encontrados na literatura. Mathanker et al., (2020) investigaram a HTL da palha de milho e obtiveram um bio-óleo majoritariamente composto por derivados fenólicos com presença de cetonas; na investigação de Sun et al. (2010) da influência dos catalisadores na liquefação direta de *Pawlonia* por água quente, foram identificados derivados fenólicos, ácidos carboxílicos e cetonas nos estudos sem utilização de catalisadores, em especial eugenol, vanilina e 5-metil-1,2,3-trimetoxibenzeno. A presença de compostos fenólicos está ligada a degradação térmica da lignina através de reações de hidrólise, quebra de ligações C-C e reações de ciclização, enquanto cetonas, álcoois, ésteres, ácidos, furanos e outros compostos oxigenados são produtos da desidratação e condensação aldólica da celulose e hemicelulose contidas na biomassa; a acilação entre ácidos e aminas formam os compostos nitrogenados, enquanto hidrocarbonetos presentes derivam da desidratação de álcoois ou descarboxilação de ácidos (NUNES et al., 2021; SHARMA et al., 2021).

Verificou-se, neste trabalho, a presença de vanilina, agente aromatizante nos alimentos e produto da oxidação da lignina (CRESTINI et al., 2010; SRINIVAS et al., 2016); o eugenol, também detectado, é de grande interesse para a indústria de resinas, também agindo como precursor de certas reações químicas (BARROS et al., 2018). O 2,3-dihidro-benzofurano está presente na análise do cromatograma dos dois processos, produto da decomposição da lignina e da celulose (MELLIGAN et al., 2012). A literatura registra a presença de furanos no bio-óleo como 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural, que também foram encontrados neste trabalho (HU et al., 2016; YAN; CHEN, 2014). As altas concentrações de ácido palmítico verificadas no processo sequencial são consideradas uma desvantagem para a aplicação como biocombustíveis, por tornar o bio-óleo corrosivo e viscoso (YANG; WU; WU, 2014). A presença de compostos oxigenados como *p*-cresol e derivados, bem como acetonas e aldeídos, reduzem o potencial energético do bio-óleo (NGO; KIM; KIM, 2015; YANG; WU; WU, 2014), enquanto a presença de nitrogênio em bio-óleo está diretamente relacionada à liberação de poluentes (CAPPELLI FONTANIVE et al., 2016).

Com base nos resultados, ambos bio-óleos são caracterizados pela presença de compostos aromáticos, cetonas, ésteres, fenóis, furanos e hidrocarbonetos em sua composição. A presença de ácidos carboxílicos e compostos nitrogenados no bio-óleo obtido pelo processo sequencial desestimula o seu uso, pois contribui para a instabilidade térmica do bio-óleo e corrosão (CHENG et al., 2017). Por outro lado, o bio-óleo formado na HTL exibiu maiores teores de éster e cetonas e menores teores de hidrocarboneto, possível resultado de um maior número de reações de descarboxilação no processo sequencial. A principal limitação do bio-

óleo do processo sequencial é seu teor de oxigênio e presença de compostos oxigenados e nitrogenados, tornando-o mais polar que o combustível fóssil e, assim, demandando etapas de melhoria através de diferentes métodos como craqueamento catalítico e emulsificação; no caso do bio-óleo do processo sequencial, determina-se que uma etapa que promova sua desnitração se faz necessária para sua melhoria e, possivelmente, uso.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram avaliados com sucesso os processos de liquefação hidrotérmica (HTL) e sequencial (hidrólise seguida de HTL) do sabugo de milho em um sistema semi-contínuo. As reações foram conduzidas a 15 MPa para avaliação da influência da vazão volumétrica (5 e 10 mL.min⁻¹) e das temperaturas de hidrólise (230 e 260 °C) e HTL (300 e 350 °C). Através dos resultados obtidos, podem ser delineadas as seguintes conclusões:

- Com base nos resultados obtidos pelos experimentos realizados, o sabugo de milho pode ser convertido em bio-óleo e hidro-char através da HTL e do processo sequencial. Para a HTL, as condições ótimas para maximizar o rendimento de bio-óleo e hidro-char foram assim determinadas: temperatura de HTL de 300 °C e vazão volumétrica de 10 mL.min⁻¹ atingindo 10,43% e 6,84%, respectivamente. No processo sequencial, determinou-se as condições ótimas para produção de bio-óleo em: temperatura de hidrólise de 230 °C, temperatura de HTL de 350 °C e vazão volumétrica de 10 mL.min⁻¹ produzindo 3,62%; para o hidro-char, temperatura de hidrólise de 230 °C, temperatura de HTL de 300 °C e vazão volumétrica de 5 mL.min⁻¹ produzindo 2,81%;
- A partir da análise do hidrolisado através do CLAE, determinaram-se diferentes concentrações de monossacarídeos, inibidores e ácidos orgânicos com alto valor agregado. Hidrólises a 230 °C formaram preferencialmente glicose e furfural, enquanto procedimentos a 260 °C produziram mais xilose e HMF, um possível efeito da cinética de degradação térmica e transferência de calor; para os ácidos orgânicos determinados, a vazão volumétrica foi inversamente proporcional às concentrações obtidas;
- Com a metodologia utilizada para a etapa de hidrólise no processo sequencial, identificou-se que decorridos quatro minutos de procedimento, a concentração acumulada de açúcares, inibidores e ácidos orgânicos tem incrementos diminutos até o tempo final do procedimento (15 minutos);
- Observou-se mínima diferença entre a composição elementar e o PCS dos hidro-chars formados ao final dos dois processos realizados. De acordo com a análise FT-IR realizada, a etapa de coleta de hidrolisado alterou o perfil de grupos funcionais do produto sólido, com o espectro do hidro-char do processo sequencial apresentando picos em conhecidas bandas de compostos oxigenados, como ácido

carboxílico, traduzindo-se em detrimento à estrutura física do hidro-char. A vazão volumétrica e as temperaturas do processo influenciaram na taxa de regeneração das hidroxilas;

- Entre os bio-óleos formados ao final da HTL e do processo sequencial, determinou-se a influência da temperatura e vazão volumétrica no perfil dos grupos funcionais que compõem o produto. Ambos processos são influenciados de semelhante forma, com predileção por temperaturas mais brandas de hidrólise e liquefação hidrotérmica e maiores vazões volumétricas; o processo sequencial manteve esta influência do processo original, porém a coleta de hidrolisados durante o procedimento promoveu reações colaterais e favorecendo a formação de compostos oxigenados como aldeídos e ácido carboxílico, produzindo um bio-óleo mais corrosivo e instável;
- Conforme analisado pelo GC-MS, a composição do bio-óleo produzido pelo processo sequencial, ao mesmo tempo em que apresenta compostos similares aos bio-óleos de boa qualidade, apresenta diversos compostos nitro e oxigenados, um ponto desestimulante para seu uso. Para o produto formado pela HTL, sua principal limitação é o baixo grau de descarboxilação ocorrido, sendo polar demais e necessitando de processos adicionais para seu refino.

Pelos resultados obtidos e analisados, o processo sequencial é uma alternativa em potencial para obtenção de produtos de alto valor agregado, como inibidores e ácidos orgânicos, através de resíduo lignocelulósico, além da produção de bio-óleo e hidro-char, visando a produção sustentável de biocombustíveis renováveis. No entanto, esforços devem ser concentrados no refino do bio-óleo e hidro-char produzidos, a fim que possam competir diretamente com combustíveis fósseis.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de se dar continuidade ao estudo do processo sequencial, sugere-se aos futuros trabalhos:

- Realizar os procedimentos em um reator com maior capacidade de carga, para que a influência da razão massa/vazão seja levada em consideração;

- Alterar variáveis do processo como temperatura, vazões volumétricas, solventes, dentre outros;
- Empregar pré-tratamentos para quebra do complexo lignocelulósico e melhor acessibilidade aos monômeros;
- Coletar e analisar o produto gasoso formado durante a HTL para identificar possíveis produtos de interesse;
- Realizar uma análise econômica de implementação do processo hidrotérmico para verificar a viabilidade econômica da tecnologia.

REFERÊNCIAS

ABAIDE, Ederson R.; UGALDE, Gustavo; DI LUCCIO, Marco; MOREIRA, Regina de F. P. M.; TRES, Marcus V.; ZABOT, Giovani L.; MAZUTTI, Marcio A. Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 272, n. October 2018, p. 510–520, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.10.075.

AKHTAR, Javaid; AMIN, Nor Aishah Saidina. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 1615–1624, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.054.

AMARASEKARA, Ananda S.; REYES, Cristian D. Gutierrez. Acidic ionic liquid catalyzed liquefactions of corn cobs and switchgrass in acetone: Analysis of bio-oils using LC-MS and GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 145, p. 104752, 2020. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104752.

AMIR, Soumia; JOURAIPHY, Abdelmajid; MEDDICH, Abdelilah; EL GHAROUS, Mohamed; WINTERTON, Peter; HAFIDI, Mohamed. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 177, n. 1–3, p. 524–529, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.064.

ANASTASAKIS, Konstantinos; ROSS, A. B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 102, n. 7, p. 4876–4883, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.01.031.

BAI, Yanfu; GUO, Cancan; LI, Shanshan; DEGEN, A. Allan; AHMAD, Anum Ali; WANG, Wenying; ZHANG, Tao; HUANG, Mei; SHANG, Zhanhuan. Instability of decoupling livestock greenhouse gas emissions from economic growth in livestock products in the Tibetan highland. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 287, n. March, p. 112334, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112334.

BARROS, Jamilly A. S.; KRAUSE, Maurício C.; LAZZARI, Eliane; BJERK, Thiago R.; DO AMARAL, Adriane L.; CARAMÃO, Elina B.; KRAUSE, Laiza C. Chromatographic characterization of bio-oils from fast pyrolysis of sugar cane residues (straw and bagasse) from four genotypes of the *Saccharum* Complex. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 137, p. 30–36, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2017.09.015.

BASAR, Ibrahim Alper; LIU, Huan; CARRERE, Helene; TRABLY, Eric;

ESKICIOGLU, Cigdem. A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 23, n. 4, p. 1404–1446, 2021. DOI: 10.1039/d0gc04092d.

BASU, Prabir. **Biomass gasification and pyrolysis**. [s.L.: s.n.]. v. 5 DOI: 10.1016/B978-0-08-087872-0.00514-X.

BELLISSIMI, Eleonora; VAN DIJKEN, Johannes P.; PRONK, Jack T.; VAN MARIS, Antonius J. A. Effects of acetic acid on the kinetics of xylose fermentation by an engineered, xylose-isomerase-based *Saccharomyces cerevisiae* strain. **FEMS Yeast Research**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 358–364, 2009. DOI: 10.1111/j.1567-1364.2009.00487.x.

BILLER, P.; ROSS, A. B. Production of biofuels via hydrothermal conversion. *In: Handbook of Biofuels Production*, 2e. [s.L.] : Elsevier Ltd, 2016. p. 509–547. DOI: 10.1016/B978-0-08-100455-5.00017-5.

BISWAS, Bijoy; FERNANDES, Alisha C.; KUMAR, Jitendra; MURALEEDHARAN, Usha D.; BHASKAR, Thallada. Valorization of *Sargassum tenerrimum*: Value addition using hydrothermal liquefaction. **Fuel**, [S. l.], v. 222, n. February, p. 394–401, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.153.

BOOCOCK, David G. B.; PORRETTA, F. Physical aspects of the liquefaction of poplar chips by rapid aqueous thermolysis. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 127–144, 1986. DOI: 10.1080/02773818608085219.

BOZELL, Joseph J.; MOENS, L.; ELLIOTT, D. C.; WANG, Y.; NEUENSWANDER, G. G.; FITZPATRICK, S. W.; BILSKI, R. J.; JARNEFELD, J. L. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 28, n. 3–4, p. 227–239, 2000. DOI: 10.1016/S0921-3449(99)00047-6.

BREBU, Mihai; VASILE, Cornelia. Thermal degradation of lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, [S. l.], v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

CABEZA, A.; PIQUERAS, C. M.; SOBRÓN, F.; GARCÍA-SERNA, J. Modeling of biomass fractionation in a lab-scale biorefinery: Solubilization of hemicellulose and cellulose from holm oak wood using subcritical water. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 200, p. 90–102, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.09.063.

CANTERO-TUBILLA, Borja; CANTERO, Danilo A.; MARTINEZ, Celia M.; TESTER, Jefferson W.; WALKER, Larry P.; POSMANIK, Roy. Characterization of the solid products from hydrothermal liquefaction of waste feedstocks from food and agricultural industries. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 133, n. April 2017, p. 665–673, 2018.

DOI: 10.1016/j.supflu.2017.07.009.

CANTERO, Danilo A.; BERMEJO, M. Dolores; COCERO, M. José. High glucose selectivity in pressurized water hydrolysis of cellulose using ultra-fast reactors. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 135, p. 697–703, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.035.

CAO, Leichang; ZHANG, Cheng; CHEN, Huihui; TSANG, Daniel C. W.; LUO, Gang; ZHANG, Shicheng; CHEN, Jianmin. Bioresource Technology Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes : state-of-the- art review and future prospects. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 245, n. June, p. 1184–1193, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.196.

CAPPELLI FONTANIVE, Fernando; SOUZA-SILVA, Érica Aparecida; MACEDO DA SILVA, Juliana; BASTOS CARAMÃO, Elina; ALCARAZ ZINI, Claudia. Characterization of sulfur and nitrogen compounds in Brazilian petroleum derivatives using ionic liquid capillary columns in comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, [S. l.], v. 1461, p. 131–143, 2016. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.07.025.

CARDENAS-TORO, Fiorella P.; ALCAZAR-ALAY, Sylvia C.; FORSTER-CARNEIRO, Tânia; MEIRELES, M. Angela A. Obtaining Oligo- and Monosaccharides from Agroindustrial and Agricultural Residues Using Hydrothermal Treatments. **Food and Public Health**, [S. l.], v. 4, n. 3, p. 123–139, 2014. DOI: 10.5923/j.fph.20140403.08.

CARPENTER, Daniel; WESTOVER, Tyler L.; CZERNIK, Stefan; JABLONSKI, Whitney. Biomass feedstocks for renewable fuel production: A review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 16, n. 2, p. 384–406, 2014. DOI: 10.1039/c3gc41631c.

CARRIER, Marion; JOUBERT, Jan-erns; DANJE, Stephen; HUGO, Thomas; GÖRGENS, Johann; KNOETZE, Johannes Hansie. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, [S. l.], v. 150, p. 129–138, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.09.134.

CEPEA. **PIB do agro cresce 8,36% em 2021; participação no PIB brasileiro chega a 27,4% - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA-Esalq/USP.** 2022.

CHAKRABORTY, Snehasis; SHAIK, Lubna; GOKHALE, Jyoti S.; ENGINEERING, Food. Subcritical Water : An Innovative Processing Technology. *In: Innovative Food Processing Technologies: A Comprehensive Review.* [s.L.] : Elsevier, 2020. p. 1–15. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.22966-1.

CHAULA, Zephania; SAID, Mahir; JOHN, Geoffrey. Thermal characterization of pine

sawdust as energy source feedstock. **Journal of Energy Technologies and Policies**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 57–64, 2014.

CHEN, Hongzhang. **Biotechnology of Lignocellulose**. [s.L: s.n.]. DOI: 10.1007/978-94-007-6898-7.

CHENG, Feng; CUI, Zheng; CHEN, Lin; JARVIS, Jacqueline; PAZ, Neil; SCHAUB, Tanner; NIRMALAKHANDAN, Nagamany; BREWER, Catherine E. Hydrothermal liquefaction of high- and low-lipid algae: Bio-crude oil chemistry. **Applied Energy**, [S. l.], v. 206, n. May, p. 278–292, 2017. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.08.105.

CHEREMISINOFF, Nicholas P.; REZAIAYAN, John. **Gasification Technologies - A Primer for Engineers and Scientists**. [s.L.] : Taylor & Francis, 2005.

COCERO, María José; CABEZA, Álvaro; ABAD, Nerea; ADAMOVIC, Tijana; VAQUERIZO, Luis; MARTÍNEZ, Celia M.; PAZO-CEPEDA, María Victoria. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 133, n. May 2017, p. 550–565, 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.08.012.

CONAB. **Acompanhamento da Safra Brasileira Boletim da Safra 2021**. [s.L: s.n.]. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/cafes>.

CRESTINI, Claudia; CRUCIANELLI, Marcello; ORLANDI, Marco; SALADINO, Raffaele. Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 156, n. 1–2, p. 8–22, 2010. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.057.

DA ROSA, Fábio Severo. **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL DE ISOLAMENTO TÉRMICO COMPÓSITO À BASE DE SABUGO DE MILHO**. 2019. Universidade Federal de Santa Maria, [S. l.], 2019.

DE CAPRARIIS, Benedetta; DE FILIPPIS, Paolo; PETRULLO, Antonietta; SCARSELLA, Marco. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, [S. l.], v. 208, p. 618–625, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.07.054.

DEFRIES, Ruth; ACHARD, Frédéric; BROWN, Sandra; HEROLD, Martin; MURDIYARSO, Daniel; SCHLAMADINGER, Bernhard; DE SOUZA, Carlos. Earth observations for estimating greenhouse gas emissions from deforestation in developing countries. **Environmental Science and Policy**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 385–394, 2007. DOI: 10.1016/j.envsci.2007.01.010.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 41, n. 15, p. 1601–1607, 2000.

DOI: 10.1016/S0196-8904(00)00013-3.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Relationships between heating value and lignin, moisture, ash and extractive contents of biomass fuels. **Energy Exploration and Exploitation**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 105–111, 2002. DOI: 10.1260/014459802760170420.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 72, n. 2, p. 243–248, 2004. DOI: 10.1016/j.jaap.2004.07.003.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Hazardous Emissions from Combustion of Biomass. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [S. l.], n. February 2015, p. 37–41, 2007. DOI: 10.1080/00908310600712406.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 50, n. 9, p. 2239–2249, 2009. a. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.05.010.

DEMIRBAŞ, Ayhan. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 50, n. 11, p. 2782–2801, 2009. b. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.06.035.

DESSIE, Wubliker; XIN, Fengxue; ZHANG, Wenming; ZHOU, Jie; WU, Hao; MA, Jiangfeng; JIANG, Min. Inhibitory effects of lignocellulose pretreatment degradation products (hydroxymethylfurfural and furfural) on succinic acid producing *Actinobacillus succinogenes*. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 150, n. November 2018, p. 107263, 2019. DOI: 10.1016/j.bej.2019.107263.

DOASSANS-CARRÈRE, Nicolas; FERRASSE, Jean-henry; BOUTIN, Olivier; MAUVIEL, Guillain; LÉDÉ, Jacques. Comparative Study of Biomass Fast Pyrolysis and Direct Liquefaction for Bio-Oils Production: Products Yield and Characterizations. **Energy and Fuels**, [S. l.], 2014.

DRASZEWSKI, Crisleine P. et al. Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 178, n. July, 2021. DOI: 10.1016/j.supflu.2021.105355.

DU, Shenglei; YANG, Haiping; QIAN, Kezhen; WANG, Xianhua; CHEN, Hanping. Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash. **Fuel**, [S. l.], v. 117, p. 1281–1287, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.085.

DUARAH, Prangan; HALDAR, Dibyajyoti; YADAV, V. S. K.; PURKAIT, Mihir Kumar. Progress in the electrochemical reduction of CO₂ to formic acid: A review on current trends and future prospects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9,

n. 6, p. 106394, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106394.

ELBASIOUNY, Heba; ELBANNA, Bodor A.; AL-NAJOLI, Esraa; ALSHERIEF, Amal; NEGM, Shimaa; ABOU EL-NOUR, Esraa; NOFAL, Aya; SHARABASH, Sara. Agricultural Waste Management for Climate Change Mitigation: Some Implications to Egypt. *In: Waste Management in MENA Regions*. [s.L: s.n.]. p. 149–169. DOI: 10.1007/978-3-030-18350-9_8.

ELLIOTT, Douglas C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 1792–1815, 2007. DOI: 10.1021/ef070044u.

ELLIOTT, Douglas C. Chemical from biomass. *In: Encyclopedia of Energy*. [s.L: s.n.]. v. 1p. 53–54.

EVSTAFEV, S. N.; CHECHIKOVA, E. V. Transformation of wheat straw polysaccharides under dynamic conditions of subcritical autohydrolysis. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**, [S. l.], v. 42, n. 7, p. 700–706, 2016. DOI: 10.1134/S1068162016070050.

FANTINI, M. Biomass Availability , Potential and Characteristics. *In:* [s.L: s.n.]. DOI: 10.1007/978-3-319-48288-0.

FAO. **Food and Agriculture of the United Nations**. 2022. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>. Acesso em: 4 ago. 2022.

FERREIRA, Cristina; ROBERTO, Luis; MAGALHA, Lucas; SCHWAN, Rosane Freitas. Succession of bacterial and fungal communities during natural coffee (*Coffea arabica*) fermentation. [S. l.], v. 25, p. 951–957, 2008. DOI: 10.1016/j.fm.2008.07.003.

FERREIRA, Edson Aparecido. **Avaliação das propriedades mecânicas e térmicas de um compósito polimérico reforçado por particulados de sabugo de milho triturado**. 2018. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [S. l.], 2018.

FERREIRA, Evandro Francisco; SOUZA, Silva; FERREIRA, Ewerton; DUARTE BATISTA DA SILVA, Leonardo; GUEDES, Carolina; RESENDE, Fioravante; NASCENTES, Alexandre Lioi. Avaliação da capacidade adsortiva do sabugo de milho triturado. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research Braz. J. Anim. Environ. Res**, [S. l.], n. 4, p. 1174–1190, 2019.

FUNKE, Axel; ZIEGLER, Felix. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 160–177, 2010. DOI: 10.1002/bbb.

GAN, Jing; YUAN, Wenqiao. Operating condition optimization of corncob hydrothermal conversion for bio-oil production. **Applied Energy**, [S. l.], v. 103, p. 350–357,

2013. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.09.053.

GAO, Yuefang; WANG, Haitao; GUO, Junhong; PENG, Pai; ZHAI, Meizhi; SHE, Diao. Hydrothermal degradation of hemicelluloses from triploid poplar in hot compressed water at 180–340 °C. **Polymer Degradation and Stability**, [*S. l.*], v. 126, p. 179–187, 2016. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.003.

GLOBAL FOOTPRINT NETWORK. **Earth Overshoot Day 2021 Home - #MoveTheDate**. 2021.

GO, Alchris; LIU, Ying Tsung; JU, Yi Hsu. Applicability of Subcritical Water Treatment on Oil Seeds to Enhance Extractable Lipid. **Bioenergy Research**, [*S. l.*], v. 7, n. 2, p. 711–719, 2014. DOI: 10.1007/s12155-013-9397-1.

GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, Nanda; GU, Sai. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [*S. l.*], v. 81, n. May, p. 1378–1392, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.178.

GONG, Youning; LI, Delong; LUO, Chengzhi; FU, Qiang; PAN, Chunxu. Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors. **Green Chemistry**, [*S. l.*], v. 19, n. 17, p. 4132–4140, 2017. DOI: 10.1039/c7gc01681f.

GRAMMELIS, Panagiotis; MARGARITIS, Nikolaos; KARAMPINIS, Emmanouil. Solid fuel types for energy generation: Coal and fossil carbon-derivative solid fuels. *In: Fuel Flexible Energy Generation: Solid, Liquid and Gaseous Fuels*. [s.L.] : Elsevier Ltd, 2016. p. 29–58. DOI: 10.1016/B978-1-78242-378-2.00002-X.

GUPTA, Ram B.; DEMIRBAS, Ayhan. Biocrude from Biomass Hydrothermal Liquefaction. *In: Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*. [s.L.: s.n.]. p. 158–174. DOI: 10.1017/cbo9780511779152.011.

HAARLEMMER, Geert; GUIZANI, Chamseddine; ANOUTI, Suzanne; DÉNIEL, Maxime; ROUBAUD, Anne. Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction and fast pyrolysis of beech wood. **FUEL**, [*S. l.*], v. 174, p. 180–188, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.082.

HE, Sirong; WANG, Jinglan; CHENG, Zhanjun; DONG, Hongyu; YAN, Beibei; CHEN, Guanyi. Synergetic effect and primary reaction network of corn cob and cattle manure in single and mixed hydrothermal liquefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [*S. l.*], v. 155, n. January, p. 105076, 2021. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105076.

HU, Xun; JIANG, Shengjuan; KADARWATI, Sri; DONG, Dehua; LI, Chun Zhu. Effects of water and alcohols on the polymerization of furan during its acid-catalyzed conversion into benzofuran. **RSC Advances**, [*S. l.*], v. 6, n. 46, p. 40489–40501, 2016. DOI:

10.1039/c6ra04745a.

HUANG, Chunchao; YU, Chunmei; WANG, Guangwei; ZHANG, Jianliang; NING, Xiaojun; WANG, Chuan. Comparison of structural characteristics and combustibility analysis about hydrochar and pyrochar. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [*S. l.*], n. 0123456789, 2022. DOI: 10.1007/s10973-022-11221-x.

HUANG, Jinbao; HE, Chao; WU, Longqin; TONG, Hong. Thermal degradation reaction mechanism of xylose: A DFT study. **Chemical Physics Letters**, [*S. l.*], v. 658, p. 114–124, 2016. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.06.025.

JADHAV, Ankit; AHMED, Israr; BALOCH, A. G.; JADHAV, Harshit; NIZAMUDDIN, Sabzoi; SIDDIQUI, M. T. H.; BALOCH, Humair Ahmed; QURESHI, Sundus Saeed; MUBARAK, Nabisab Mujawar. Utilization of oil palm fronds for bio-oil and bio-char production using hydrothermal liquefaction technology. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [*S. l.*], v. 11, n. 5, p. 1465–1473, 2021. DOI: 10.1007/s13399-019-00517-y.

JEEVAN, P.; NELSON, R.; RENA, A Edith. Optimization studies on acid hydrolysis of Corn cob hemicellulosic hydrolysate for Microbial production of xylitol. **Journal of Microbiology and Biotechnology Research**, [*S. l.*], v. 1, n. 4, p. 114–123, 2011.

JEFFRY, Luqman; ONG, Mei Yin; NOMANBHAY, Saifuddin; MOFIJUR, M.; MUBASHIR, Muhammad; SHOW, Pau Loke. Greenhouse gases utilization: A review. **Fuel**, [*S. l.*], v. 301, n. January, p. 121017, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121017.

JINDAL, Manoj Kumar; JHA, Mithilesh K. Hydrothermal liquefaction of wood: A critical review. **Reviews in Chemical Engineering**, [*S. l.*], v. 32, n. 4, p. 459–488, 2016. DOI: 10.1515/revce-2015-0055.

JÖNSSON, Leif J.; MARTÍN, Carlos. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. **Bioresource Technology**, [*S. l.*], v. 199, p. 103–112, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.10.009.

KAMM, B.; GERHARDT, M.; DAUTZENBERG, G. **Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid, and Formic Acid-Based Fuel Components**. [s.L.] : Elsevier B.V., 2013. DOI: 10.1016/B978-0-444-53878-9.00005-9.

KANG, Shimin; LI, Xianglan; FAN, Juan; CHANG, Jie. Hydrothermal conversion of lignin : A review. [*S. l.*], v. 27, p. 546–558, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.07.013.

KARAGÖZ, Selhan; BHASKAR, Thallada; MUTO, Akinori; SAKATA, Yusaku; UDDIN, Md Azhar. Low-temperature hydrothermal treatment of biomass: Effect of reaction parameters on products and boiling point distributions. **Energy and Fuels**, [*S. l.*], v. 18, n. 1,

p. 234–241, 2004. DOI: 10.1021/ef030133g.

KARINEN, Reetta; VILONEN, Kati; NIEMELÄ, Marita. Biorefining: Heterogeneously Catalyzed Reactions of Carbohydrates for the Production of Furfural and Hydroxymethylfurfural. [*S. l.*], p. 1002–1016, 2011. DOI: 10.1002/cssc.201000375.

KHAMPUANG, Kobchok; BORERIBOON, Nuttakorn; PRASASSARAKICH, Pattarapan. Alkali catalyzed liquefaction of corncob in supercritical ethanol-water. **Biomass and Bioenergy**, [*S. l.*], v. 83, p. 460–466, 2015. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.10.022.

KLEINERT, Mike; BARTH, Tanja. Phenols from Lignin. [*S. l.*], n. 5, p. 736–745, 2008. DOI: 10.1002/ceat.200800073.

KOHANSAL, Komeil; TOOR, Saqib; SHARMA, Kamaldeep; CHAND, Rupa; ROSENDAHL, Lasse; PEDERSEN, Thomas Helmer. Hydrothermal liquefaction of pre-treated municipal solid waste (biopulp) with recirculation of concentrated aqueous phase. **Biomass and Bioenergy**, [*S. l.*], v. 148, n. September 2020, p. 106032, 2021. DOI: 10.1016/j.biombioe.2021.106032.

KOMATSU, Toshihiro; YOKOYAMA, Tomoya. Revisiting the condensation reaction of lignin in alkaline pulping with quantitativity part I: the simplest condensation between vanillyl alcohol and creosol under soda cooking conditions. **Journal of Wood Science**, [*S. l.*], v. 67, n. 1, 2021. DOI: 10.1186/s10086-021-01978-4.

KRANICH, Wilmer L.; ERALP, Atal E. **Conversion of Sewage Sludge to Oil by Hydroliquefaction**, 1984.

LACHOS-PEREZ, D.; BASEGGIO, Andressa Mara; MAYANGA-TORRES, P. C.; MARÓSTICA, Mário Roberto; ROSTAGNO, M. A.; MARTÍNEZ, Julian; FORSTER-CARNEIRO, T. Subcritical water extraction of flavanones from defatted orange peel. **Journal of Supercritical Fluids**, [*S. l.*], v. 138, n. January, p. 7–16, 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.03.015.

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**, [*S. l.*], v. 108, p. 69–78, 2016. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.10.019.

LACHOS-PEREZ, D.; TOMPSETT, G. A.; GUERRA, P.; TIMKO, M. T.; ROSTAGNO, M. A.; MARTÍNEZ, Julian; FORSTER-CARNEIRO, T. Sugars and char formation on subcritical water hydrolysis of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, [*S. l.*], v. 243, p. 1069–1077, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.080.

LACHOS-PEREZ, Daniel; CÉSAR TORRES-MAYANGA, Paulo; ABAIDE, Ederson

R.; ZABOT, Giovani L.; DE CASTILHOS, Fernanda. Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 343, n. October 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126084.

LAM, Man Kee; KHOO, Choon Gek; LEE, Keat Teong. **Scale-up and commercialization of algal cultivation and biofuels production**. Second Edi ed. [s.L.] : Elsevier B.V., 2019. DOI: 10.1016/b978-0-444-64192-2.00019-6.

LENZ, L. W. Comparative Histology of the Female Inflorescence of Zea Mays L. **Annals of the Missouri Botanical Garden**, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 341–351, 1948.

LI, Changjun; YANG, Xiao; ZHANG, Zhe; ZHOU, Dong; ZHANG, Liang; ZHANG, Shicheng; CHEN, Jianmin. Hydrothermal liquefaction of desert shrub salix psammophila to high value-added chemicals and hydrochar with recycled processing water. **BioResources**, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 2981–2997, 2013. DOI: 10.15376/biores.8.2.2981-2997.

LIN, Richen; CHENG, Jun; DING, Lingkan; SONG, Wenlu; QI, Feng; ZHOU, Junhu; CEN, Kefa. Subcritical water hydrolysis of rice straw for reducing sugar production with focus on degradation by-products and kinetic analysis. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 186, p. 8–14, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.03.047.

LIU, Quan; XU, Ruolan; YAN, Cuiqiang; HAN, Lujia; LEI, Hanwu; RUAN, Roger; ZHANG, Xuesong. Fast hydrothermal co-liquefaction of corn stover and cow manure for biocrude and hydrochar production. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 340, n. July, p. 125630, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125630.

LIU, Xuan; ZHANG, Yang; LI, Zifu; FENG, Rui; ZHANG, Yaozhong. Characterization of corncob-derived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 170, p. 76–82, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.07.077.

LIU, Yuxue; YAO, Shuai; WANG, Yuying; LU, Haohao; BRAR, Satinder Kaur; YANG, Shengmao. Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 235, p. 332–337, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.03.103.

LIU, Zhengang; ZHANG, Fu Shen. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 49, n. 12, p. 3498–3504, 2008. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.08.009.

LOUIS, Antony Catherine Flora; VENKATACHALAM, Sivakumar. Energy efficient process for valorization of corn cob as a source for nanocrystalline cellulose and hemicellulose production. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 163, p. 260–269,

2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.276.

LÜ, Huisheng; REN, Miaomiao; ZHANG, Minhua; CHEN, Ying. Pretreatment of corn stover using supercritical CO₂ with water-ethanol as co-solvent. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 21, n. 5, p. 551–557, 2013. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60508-X.

LÜ, Xin; SAKA, Shiro. New insights on monosaccharides' isomerization, dehydration and fragmentation in hot-compressed water. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 61, p. 146–156, 2012. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.09.005.

LUCHIARI, Costa. **Imobilização de amilase comercial em pó de sabugo de milho visando à hidrólise de amido**. 2019. Universidade Estadual Paulista, [S. l.], 2019.

MACHADO, N. T.; DE CASTRO, D. A. R.; QUEIROZ, L. S.; SANTOS, M. C.; DA COSTA, C. E. F. Production and Characterization of Energy Materials with Adsorbent Properties by Hydrothermal Processing of Corn Stover with Subcritical H₂O. **Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 117–130, 2016. DOI: 10.6000/1929-5030.2016.05.03.2.

MÄKELÄ, Mikko; BENAVENTE, Verónica; FULLANA, Andrés. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. **Applied Energy**, [S. l.], v. 155, p. 576–584, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.06.022.

MAKISHIMA, Satoshi; MIZUNO, Masahiro; SATO, Nobuaki; SHINJI, Kazunori; SUZUKI, Masayuki; NOZAKI, Kouichi; TAKAHASHI, Fumihiro; KANDA, Takahisa; AMANO, Yoshihiko. Development of continuous flow type hydrothermal reactor for hemicellulose fraction recovery from corncob. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 100, n. 11, p. 2842–2848, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.12.023.

MALINS, Kristaps. Production of bio-oil via hydrothermal liquefaction of birch sawdust. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 144, p. 243–251, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.04.053.

MARAFON, Anderson Carlos; SANTIAGO, Antônio Dias; AMARAL, André Felipe Câmara; BIERHALS, Adriana Neutzling; PAIVA, Hugo Leôncio; GUIMARÃES, Victor dos Santos. **Uso da Biomassa para a Geração de Energia Embrapa**, 2016.

MARCELINO, Nayara Valéria Assis; CUBA, Renata Medici Frayne; TERAN, Francisco Javier Cuba. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 26, n. 4, p. 669–681, 2021. DOI: 10.1590/s1413-415220200088.

MARIOTTI, François; TOMÉ, Daniel; MIRAND, Philippe Patureau. Converting

nitrogen into protein - Beyond 6.25 and Jones' factors. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [S. l.], v. 48, n. 2, p. 177–184, 2008. DOI: 10.1080/10408390701279749.

MATHANKER, Ankit; PUDASAINEE, Deepak; KUMAR, Amit; GUPTA, Rajender. Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: Parametric study and products characterization. **Fuel**, [S. l.], v. 271, n. January, p. 117534, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117534.

MATHEW, Anil K.; ABRAHAM, Amith; MALLAPUREDDY, Kiran Kumar; SUKUMARAN, Rajeev K. Lignocellulosic Biorefinery Wastes , or Resources ? *In: Waste Biorefinery*. [s.L.] : Elsevier B.V., 2018. p. 267–297. DOI: 10.1016/B978-0-444-63992-9.00009-4.

MATSUMURA, Yukihiro. Hydrothermal Gasification of Biomass. *In: Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. [s.L: s.n.]. p. 251–267. DOI: 10.1016/B978-0-444-63289-0.00009-0.

MATSUMURA, Yukihiro; YANACHI, Satoru; YOSHIDA, Takuya. Glucose decomposition kinetics in water at 25 MPa in the temperature range of 448–673 K. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 45, n. 6, p. 1875–1879, 2006. DOI: 10.1021/ie050830r.

MCKENDRY, Peter. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.

MEDEIROS, Vitor Cataldo Andrade De. **Liquefação hidrotérmica da biomassa de bagaço de malte para a produção de bio-óleo e biocarvão**. 2019. [S. l.], 2019.

MEHLBERG, Robert Lester. **Low liquid hydrolysis of corn cob hemicellulose by hydrochloric acid**. 1979. [S. l.], 1979.

MELLIGAN, F.; HAYES, M. H. B.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J. Hydro-pyrolysis of biomass and online catalytic vapor upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 26, n. 10, p. 6080–6090, 2012. DOI: 10.1021/ef301244h.

MILLÁN, Gerardo Gómez; HELLSTEN, Sanna; KING, Alistair W. T.; POKKI, Juha-pekka; LLORCA, Jordi; SIXTA, Herbert. A comparative study of water-immiscible organic solvents in the production of furfural from xylose and birch hydrolysate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 72, p. 354–363, 2019. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.12.037.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Inventário Energético de Resíduos Rurais**. [s.L: s.n.].

MINOWA, Tomoaki; ZHEN, Fang; OGI, Tomoko. Cellulose decomposition in hot-

compressed water with alkali or nickel catalyst. *[S. l.]*, v. 13, p. 253–259, 1998.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U.; STEELE, Philip H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review. **Energy and Fuels**, *[S. l.]*, n. 4, p. 848–889, 2006.

MOHAN, Mood; BANERJEE, Tamal; GOUD, Vaibhav V. Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 191, n. June 2018, p. 244–252, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.05.010.

MOHANTY, Sujit K.; SWAIN, Manas R. **Bioethanol Production From Corn and Wheat: Food, Fuel, and Future**. [s.L.] : Elsevier Inc., 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-813766-6.00003-5.

MOK, William Shu Lai; ANTAL, Michael Jerry. Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, *[S. l.]*, v. 31, n. 4, p. 1157–1161, 1992. DOI: 10.1021/ie00004a026.

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. “**Applied Catalysis A, General**”, *[S. l.]*, v. 407, n. 1–2, p. 1–19, 2011. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.08.046.

MUJAHID, Rana; RIAZ, Asim; INSYANI, Rizki; KIM, Jaehoon. A centrifugation-first approach for recovering high-yield bio-oil with high calorific values in biomass liquefaction: A case study of sewage sludge. **Fuel**, *[S. l.]*, v. 262, n. May 2019, p. 116628, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116628.

MUMME, Jan; ECKERVOGT, Lion; PIELERT, Judith; DIAKITÉ, Mamadou; RUPP, Fabian; KERN, Jürgen. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. **Bioresource Technology**, *[S. l.]*, v. 102, n. 19, p. 9255–9260, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.06.099.

NGO, T. A.; KIM, J.; KIM, S. S. Fast pyrolysis of spent coffee waste and oak wood chips in a micro-tubular reactor. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, *[S. l.]*, v. 37, n. 11, p. 1186–1194, 2015. DOI: 10.1080/15567036.2011.608779.

NIZAMUDDIN, Sabzoi; JAYAKUMAR, Natesan Subramanian; SAHU, Jaya Narayan; GANESAN, Poobalan; BHUTTO, Abdul Waheed; MUBARAK, Nabisab Mujawar. Hydrothermal carbonization of oil palm shell. **Korean Journal of Chemical Engineering**, *[S. l.]*, v. 32, n. 9, p. 1789–1797, 2015. DOI: 10.1007/s11814-014-0376-9.

NUNES, Vanessa O.; FRAGA, Adriano C.; SILVA, Raquel V. S.; PONTES, Nathália S.; PINHO, Andrea R.; SOUSA-AGUIAR, Eduardo F.; AZEVEDO, Débora A. Chemical characterisation of sugarcane bagasse bio-oils from hydrothermal liquefaction: Effect of

reaction conditions on products distribution and composition. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 6, p. 0–3, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106513.

OSADA, Mitsumasa; SATO, Takafumi; WATANABE, Masaru; SHIRAI, Masayuki; ARAI, Kunio. Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water. **Combustion Science and Technology**, [S. l.], v. 178, n. 1–3, p. 537–552, 2006. DOI: 10.1080/00102200500290807.

ÖZEL, Mustafa Zafer; GÖĞÜŞ, Fahrettin. Subcritical Water as a Green Solvent for Plant Extraction. *In: Alternative Solvents for Natural Products Extraction*. [s.L: s.n.]. p. 73–89. DOI: 10.1007/978-3-662-43628-8_4.

PANDEY, Ashok; SOCCOL, Carlos R.; NIGAM, Poonam; SOCCOL, Vanete T.; VANDENBERGHE, Luciana P. S.; MOHAN, Radjiskumar. Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassavabagasse. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 74, p. 81–87, 2000.

PANISKO, Ellen; WIETSMA, Thomas; LEMMON, Teresa; ALBRECHT, Karl; HOWE, Daniel. Characterization of the aqueous fractions from hydrotreatment and hydrothermal liquefaction of lignocellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 74, p. 162–171, 2015. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.01.011.

PATTNAIK, Falguni; NANDA, Sonil; KUMAR, Vivek; NAIK, Satyanarayan; DALAI, Ajay K. Subcritical water hydrolysis of Phragmites for sugar extraction and catalytic conversion to platform chemicals. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 145, n. December 2020, p. 105965, 2021. DOI: 10.1016/j.biombioe.2021.105965.

PENNINGTON, Dennis. **Bioenergy crops**. Second Edi ed. [s.L.] : Elsevier, 2020. DOI: 10.1016/b978-0-12-815497-7.00007-5.

PEREIRA, Beatriz Salustiano; CASTRISANA, Raíssa Nobre; DE FREITAS, Caroline; CONTIERO, Jonas; BRIENZO, Michel. Chemical composition determines the bioenergy potential of food waste from pre- and post-production. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [S. l.], n. 0123456789, 2021. DOI: 10.1007/s10163-021-01215-6.

PETERSON, Andrew A.; VOGEL, Frédéric; LACHANCE, Russell P.; FRÖLING, Morgan; ANTAL, Michael J.; TESTER, Jefferson W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy and Environmental Science**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 32–65, 2008. DOI: 10.1039/b810100k.

PIRES, Adriana M. M.; MATTIAZZO, M. E. Avaliação da Viabilidade do Uso de Resíduos na Agricultura. *In: Circular Técnica*. [s.L: s.n.]. v. 1p. 9.

PRADO, Juliana M.; FORSTER-CARNEIRO, Tânia; ROSTAGNO, Mauricio A.;

FOLLEGATTI-ROMERO, Luis A.; MAUGERI FILHO, Francisco; MEIRELES, M. Angela A. Obtaining sugars from coconut husk, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 89, p. 89–98, 2014. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.02.017.

PRADO, Juliana M.; LACHOS-PEREZ, Daniel; FORSTER-CARNEIRO, Tânia; ROSTAGNO, Mauricio A. Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review. **Food and Bioprocess Processing**, [S. l.], v. 98, p. 95–123, 2016. DOI: 10.1016/j.fbp.2015.11.004.

PROTÁSIO, Thiago de Paula; BUFALINO, Lina; TONOLI, Gustavo Henrique Denzin; COUTO, Allan Motta; TRUGILHO, Paulo Fernando; GUIMARÃES JÚNIOR, Mário. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, [S. l.], v. 31, n. 66, p. 113–122, 2011. DOI: 10.4336/2011.pfb.31.66.113.

QU, Yixin; WEI, Xiaomin; ZHONG, Chongli. Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water. **Energy**, [S. l.], v. 28, n. 7, p. 597–606, 2003. DOI: 10.1016/S0360-5442(02)00178-0.

RANTUCH, Peter; CHREBET, Tomáš. Thermal decomposition of cellulose insulation. **Cellulose Chemistry and Technology**, [S. l.], v. 48, n. 5–6, p. 461–467, 2014.

RIBEIRO, Jéssica S.; CELANTE, Dian; BRONDANI, Leoni N.; TROJAHN, Débora O.; DA SILVA, Camila; DE CASTILHOS, Fernanda. Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over γ -alumina. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 124, n. July, p. 84–90, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.07.062.

RIEGEL, Emil Raymond; KENT, James Albert. **Riegel's Handbook of Industrial Chemistry**. [s.L.: s.n.].

ROGALINSKI, Tim; HERRMANN, Sonja; BRUNNER, Gerd. Production of amino acids from bovine serum albumin by continuous sub-critical water hydrolysis. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 36, n. 1, p. 49–58, 2005. DOI: 10.1016/j.supflu.2005.03.001.

ROJAS-ANDRADE, M. D.; CHEN, S. Structural Engineering of Nanoparticle Catalysts for Electrochemical Oxidation of Formic Acid. In: **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**. [s.L.]: Elsevier, 2018. p. 863–880. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13319-0.

ROQUE, Laerti Reis; MORGADO, Grazielle Patrícia; NASCIMENTO, Viviane Marcos; IENCZAK, Jaciane Lutz; RABELO, Sarita Cândida. Liquid-liquid extraction: A promising alternative for inhibitors removing of pentoses fermentation. **Fuel**, [S. l.], v. 242, n. January, p. 775–787, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.12.130.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. **Valorização de Resíduos da Agroindústria**. [s.L: s.n.]

SANTANA, Hortência Elucielly Pereira; SANTANA, Tammires Lorena Costa; LIMA, Rafael Mota de Aragão; SILVA, Daniel Pereira; SILVA, Isabelly Pereira; RUZENE, Denise Santos. Caracterização E Avaliação Do Talo De Girassol E Sabugo De Milho Para Produção De Gás De Síntese. **Recursos Naturais: Energia de Biomassa Florestal**, [S. l.], p. 35–48, 2021. DOI: 10.37885/201202666.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H. De; COLODETTE, Jorge L.; FERNANDES, Sergio A.; GUIMARÃES, Valéria M.; REZENDE, Sebastião T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012. DOI: 10.1590/s0100-40422012000500025.

SARKER, Tumpa R.; PATTNAIK, Falguni; NANDA, Sonil; DALAI, Ajay K.; MEDA, Venkatesh; NAIK, Satyanarayan. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis. **Chemosphere**, [S. l.], v. 284, n. June, p. 131372, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131372.

SATER, Osmir; DE SOUZA, Natalia Dias; GONÇALVES DE OLIVEIRA, Eva Adriana; DE FELICE DIAS, Tatiana; TAVARES, Rafael. Estudo comparativo da carbonização de resíduos agrícolas e florestais visando à substituição da lenha no processo de secagem de grãos de café¹. **Revista Ceres**, [S. l.], 2011.

SATO, Nobuaki; QUITAIN, Armando T.; KANG, Kilyoon; DAIMON, Hiroyuki; FUJIE, Koichi. Reaction kinetics of amino acid decomposition in high-temperature and high-pressure water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 43, n. 13, p. 3217–3222, 2004. DOI: 10.1021/ie020733n.

SCARSELLA, Marco; DE CAPRARIIS, Benedetta; DAMIZIA, Martina; DE FILIPPIS, Paolo. Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 140, n. February, p. 105662, 2020. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105662.

SCHENA, Tiago. **Pirólise da fibra da casca de coco : caracterização do bio-óleo antes e após a aplicação de dois processos de melhoramento**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2015.

SCOTT, Stuart A.; DAVEY, Matthew P.; DENNIS, John S.; HORST, Irmtraud; HOWE, Christopher J.; LEA-SMITH, David J.; SMITH, Alison G. Biodiesel from algae: Challenges and prospects. **Current Opinion in Biotechnology**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 277–286, 2010. DOI: 10.1016/j.copbio.2010.03.005.

SEIBOTH, Bernhard; METZ, Benjamin. Fungal arabinan and L-arabinose metabolism. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 89, n. 6, p. 1665–1673, 2011. DOI: 10.1007/s00253-010-3071-8.

SHARIFF, Adilah; AZIZ, Nur Syairah Mohamad; ISMAIL, Nur Ismiza; ABDULLAH, Nurhayati. Corn cob as a potential feedstock for slow pyrolysis of biomass. **Journal of Physical Science**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 123–137, 2016. DOI: 10.21315/jps2016.27.2.9.

SHARMA, Kamaldeep; SHAH, Ayaz A.; TOOR, Saqib S.; SEEHAR, Tahir H.; PEDERSEN, Thomas H.; ROSENDAHL, Lasse A. Co-hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass in supercritical water. **Energies**, [S. l.], v. 14, n. 6, 2021. DOI: 10.3390/en14061708.

SHENG, Changdong; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 28, n. 5, p. 499–507, 2005. DOI: 10.1016/j.biombioe.2004.11.008.

SILVEIRA, Raniere Fagundes de Melo. **Atividades biológicas de xilana de sabugo de milho**. 2010. [S. l.], 2010.

SIMONEIT, Bernd R. T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, [S. l.], v. 17, p. 129–162, 2002.

SIVAMANI, Selvaraju; BINNAL, Prema; CUENTO, Azucena; AL-SHAHRI, Atsloom; AL-MAHRI, Maryam; RAFEET, Muna; SHAMAS, Muna; AL-AWAID, Abdullah. **A comprehensive review of experimental studies on aerobic digestion of wastewater sludge**. [s.L.] : Elsevier B.V., 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-821014-7.00007-1.

SJÖSTRÖM, Eero; ALÉN, Raimo. **Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking**. [s.L.: s.n.].

SMITH, A. D.; LANDOLL, M.; FALLS, M.; HOLTZAPPLE, M. T. Chemical production from lignocellulosic biomass: thermochemical, sugar and carboxylate platforms. *In: Bioalcohol Production - Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass*. [s.L.: s.n.]. DOI: 10.1533/9781845699611.5.391.

SOCCOL, Carlos Ricardo; FARACO, Vincenza; KARP, Susan; VANDENBERGHE, Luciana P. S.; THOMAZ-SOCCOL, Vanete; WOICIECHOWSKI, Adenise; PANDEY, Ashok. **Lignocellulosic bioethanol: Current status and future perspectives**. 1. ed. [s.L.] : Elsevier Inc., 2011. DOI: 10.1016/B978-0-12-385099-7.00005-X.

SPEIGHT, James G. Chapter 3 - Industrial Organic Chemistry. *In: Environmental Organic Chemistry for Engineers*. [s.L.: s.n.]. DOI: 10.1016/B978-0-12-804492-6.00003-4.

SRINIVAS, Keerthi; DE CARVALHO OLIVEIRA, Fernanda; TELLER, Philip Johan;

GONÇALVES, Adilson Roberto; HELMS, Gregory L.; AHRING, Birgitte Kaer. Oxidative degradation of biorefinery lignin obtained after pretreatment of forest residues of Douglas Fir. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 221, p. 394–404, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.09.040.

STREZOV, Vladimir. System Approach to Biomass Pyrolysis: Product Characterisation. [S. l.], n. c, p. 7–11, 2012.

SUN, Peiqin; HENG, Mingxing; SUN, Shaohui; CHEN, Junwu. Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: Influence of catalysts. **Energy**, [S. l.], v. 35, n. 12, p. 5421–5429, 2010. DOI: 10.1016/j.energy.2010.07.005.

SUN, Yining; GAO, Bin; YAO, Ying; FANG, June; ZHANG, Ming; ZHOU, Yanmei; CHEN, Hao; YANG, Liuyan. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 240, p. 574–578, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2013.10.081.

THOMAZ, Daniel Tonial; MAGALHÃES, Washington Luis Estevez; DE LIMA, Edson; DA SILVA, Helton. Poder calorífico da madeira e do carvão vegetal: lignina e carbono fixo como determinantes. *In*: VI EVENTO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA FLORESTAS 2007, **Anais [...]**. [s.L: s.n.] p. 35.

TOOR, Saqib Sohail; ROSENDAHL, Lasse; RUDOLF, Andreas. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**, [S. l.], v. 36, n. 5, p. 2328–2342, 2011. DOI: 10.1016/j.energy.2011.03.013.

TORRES-MAYANGA, P. C.; AZAMBUJA, S. P. H.; TYUFEKCHIEV, M.; TOMPSETT, G. A.; TIMKO, M. T.; GOLDBECK, R.; ROSTAGNO, M. A.; FORSTER-CARNEIRO, T. Subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains: Selective production of hemicellulosic sugars (C-5 sugars). **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 145, n. November 2018, p. 19–30, 2019. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.11.019.

TURSI, Antonio. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel Research Journal**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 962–979, 2019. DOI: 10.18331/BRJ2019.6.2.3.

VALLEJOS, María Evangelina; ZAMBON, Marcia Dib; AREA, María Cristina; CURVELO, Antonio Aprigio da Silva. Low liquid-solid ratio fractionation of sugarcane bagasse by hot water autohydrolysis and organosolv delignification. **Industrial Crops & Products**, [S. l.], v. 65, p. 349–353, 2015. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.11.018.

VAN PUTTEN, Robert Jan; VAN DER WAAL, Jan C.; DE JONG, Ed; RASRENDRA, Carolus B.; HEERES, Hero J.; DE VRIES, Johannes G. Hydroxymethylfurfural, a versatile

platform chemical made from renewable resources. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 113, n. 3, p. 1499–1597, 2013. DOI: 10.1021/cr300182k.

VEDOVATTO, Felipe; UGALDE, Gustavo; BONATTO, Charline; BAZOTI, Suzana F.; TREICHEL, Helen; MAZUTTI, Marcio A.; ZABOT, Giovanni L.; TRES, Marcus V. Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars. **Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 167, p. 105043, 2021. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105043.

VERMERRIS, Wilfred; NICHOLSON, Ralph. **Phenolic compound biochemistry**. [s.L: s.n.]. DOI: 10.1007/978-1-4020-5164-7.

WALTENBERGER, R.; PRÖLL, T.; SCHUMERGRUBER, A.; KIRCHMAYR, R.; BRAUN, R.; BOCHMANN, G. Optimized internal energy supply of a slaughterhouse by the enhanced use of biogas from waste materials. *In: IWA - INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION, 12TH WORLD CONGRESS ON ANAEROBIC DIGESTION 2010*, **Anais** [...]. [s.L: s.n.] p. 2010.

WANG, Lulin; XIE, Junqing; HU, Yonghua; TIAN, Yaohua. Air pollution and risk of chronic obstructed pulmonary disease: The modifying effect of genetic susceptibility and lifestyle. **eBioMedicine**, [S. l.], v. 79, p. 103994, 2022. DOI: 10.1016/j.ebiom.2022.103994.

WIKBERG, Hanne; GRÖNQVIST, Stina; NIEMI, Piritta; MIKKELSON, Atte; SIIKA-AHO, Matti; KANERVA, Heimo; KÄSPER, Andres; TAMMINEN, Tarja. Hydrothermal treatment followed by enzymatic hydrolysis and hydrothermal carbonization as means to valorise agro- and forest-based biomass residues. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 235, p. 70–78, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.03.095.

XU, Chunbao; LANCASTER, Jody. Conversion of secondary pulp/paper sludge powder to liquid oil products for energy recovery by direct liquefaction in hot-compressed water. **Water Research**, [S. l.], v. 42, n. 6–7, p. 1571–1582, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2007.11.007.

XU, Chunbao; SHAO, Yuanyuan; YUAN, Zhongshun; CHENG, Shuna; FENG, Shanghuang; NAZARI, Laleh; TYMCHYSHYN, And Matthew. Hydrothermal Liquefaction of Biomass in Hot-Compressed Water, Alcohols, and Alcohol-Water Co-solvents for Biocrude Production. *In: Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. [s.L: s.n.]. p. 109–138. DOI: 10.1007/978-3-642-54458-3.

XU, Qin Qin; ZHAO, Meng Jiao; YU, Zhen Zi; YIN, Jian Zhong; LI, Guo Min; ZHEN, Meng Yuan; ZHANG, Qiao Zhi. Enhancing enzymatic hydrolysis of corn cob, corn stover and sorghum stalk by dilute aqueous ammonia combined with ultrasonic pretreatment. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 109, n. May, p. 220–226, 2017. DOI:

10.1016/j.indcrop.2017.08.038.

XU, Ying Hong; LI, Ming Fei. Hydrothermal liquefaction of lignocellulose for value-added products: Mechanism, parameter and production application. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 342, n. July, p. 126035, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126035.

YAN, Kai; CHEN, Aicheng. Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst. **Fuel**, [S. l.], v. 115, p. 101–108, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.06.042.

YANG, Jie; HE, Quan (Sophia); CORSCADDEN, Kenneth; NIU, Haibo; LIN, Jianan; ASTATKIE, Tess. Advanced models for the prediction of product yield in hydrothermal liquefaction via a mixture design of biomass model components coupled with process variables. **Applied Energy**, [S. l.], v. 233–234, n. September 2018, p. 906–915, 2019. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.10.035.

YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, [S. l.], v. 66, p. 162–171, 2014. DOI: 10.1016/j.energy.2013.12.063.

YEDRO, Florencia M.; CANTERO, Danilo A.; PASCUAL, Marcos; GARCÍA-SERNA, Juan; COCERO, M. José. Hydrothermal fractionation of woody biomass: Lignin effect on sugars recovery. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 191, p. 124–132, 2015. a. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.05.004.

YEDRO, Florencia M.; GARCÍA-SERNA, Juan; CANTERO, Danilo A.; SOBRÓN, Francisco; COCERO, M. José. Hydrothermal fractionation of grape seeds in subcritical water to produce oil extract, sugars and lignin. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 257, n. Part 2, p. 160–168, 2015. b. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.07.053.

YIN, Sudong; DOLAN, Ryan; HARRIS, Matt; TAN, Zhongchao. Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 10, p. 3657–3664, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.058.

YU, Yong Ho; KIM, Sang Done; LEE, Jong Min; LEE, Keun Hoo. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. **Energy**, [S. l.], v. 27, p. 457–469, 2002.

ZACCARIELLO, Lucio; MASTELLONE, Maria Laura. Fluidized-Bed Gasification of Plastic Waste, Wood, and Their Blends with Coal. [S. l.], p. 8052–8068, 2015. DOI: 10.3390/en8088052.

ZHANG, Jixian; WEN, Chaoting; ZHANG, Haihui; DUAN, Yuqing; MA, Haile.

Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review. **Trends in Food Science and Technology**, [*S. l.*], v. 95, n. September 2019, p. 183–195, 2020. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.11.018.

ZHANG, Lei; WANG, Qiang; WANG, Baobin; YANG, Guihua; LUCIA, Lucian A.; CHEN, Jiachuan. Hydrothermal carbonization of corncob residues for hydrochar production. **Energy and Fuels**, [*S. l.*], v. 29, n. 2, p. 872–876, 2015. DOI: 10.1021/ef502462p.

ZHANG, Libo; DOU, Xintong; YANG, Zhilin; YANG, Xiao; GUO, Xuqiang. Advance in Hydrothermal Bio-Oil Preparation from Lignocellulose: Effect of Raw Materials and Their Tissue Structures. **Biomass**, [*S. l.*], v. 1, n. 2, p. 74–93, 2021. DOI: 10.3390/biomass1020006.

ZHANG, Linghong; CHAMPAGNE, Pascale; (CHARLES) XU, Chunbao. Bio-crude production from secondary pulp/paper-mill sludge and waste newspaper via co-liquefaction in hot-compressed water. **Energy**, [*S. l.*], v. 36, n. 4, p. 2142–2150, 2011. DOI: 10.1016/j.energy.2010.05.029.

ZHANG, Qi; CHANG, Jie; WANG, Tiejun; XU, Ying. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. [*S. l.*], v. 48, p. 87–92, 2007. DOI: 10.1016/j.enconman.2006.05.010.

ZHANG, Qing; ZHANG, Limin; WANG, Tiejun; XU, Ying; ZHENG, Qi; MA, Longlong; HE, Minghong; LI, Kai. Upgrading of bio-oil by removing carboxylic acids in supercritical ethanol. **Energy Procedia**, [*S. l.*], v. 61, p. 1033–1036, 2014. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1018.

ZHANG, Tianle; KANG, Kang; NANDA, Sonil; DALAI, Ajay K.; XIE, Teng; ZHAO, Yongchun. Comparative study on fuel characteristics and pyrolysis kinetics of corn residue-based hydrochar produced via microwave hydrothermal carbonization. **Chemosphere**, [*S. l.*], v. 291, n. P2, p. 132787, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132787.

ZHANG, Xuesong; LEI, Hanwu; CHEN, Shulin; WU, Joan. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: A critical review. **Green Chemistry**, [*S. l.*], v. 18, n. 15, p. 4145–4169, 2016. DOI: 10.1039/c6gc00911e.

ZHOU, Dong; ZHANG, Liang; ZHANG, Shicheng; FU, Hongbo; CHEN, Jianmin. Hydrothermal liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* to bio-oil. **Energy and Fuels**, [*S. l.*], v. 24, n. 7, p. 4054–4061, 2010. DOI: 10.1021/ef100151h.

ZHOU, Dong; ZHANG, Shicheng; FU, Hongbo; CHEN, Jianmin. Liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* in sub-/supercritical alcohols: Direct production of ester compounds. **Energy and Fuels**, [*S. l.*], v. 26, n. 4, p. 2342–2351, 2012. DOI: 10.1021/ef201966w.

ZHU, Zhe; ROSENDAHL, Lasse; TOOR, Saqib Sohail; YU, Donghong; CHEN, Guanyi. Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation. **Applied Energy**, [S. l.], v. 137, p. 183–192, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.10.005.

ZULKORNAIN, Muhammad Fikri; SHAMSUDDIN, Abd Halim; NORMANBHAY, Saifuddin; MD SAAD, Juniza; AHMAD ZAMRI, Mohd Faiz Muaz. Optimization of rice husk hydrochar via microwave-assisted hydrothermal carbonization: Fuel properties and combustion kinetics. **Bioresource Technology Reports**, [S. l.], v. 17, n. November 2021, p. 100888, 2022. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100888.