



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**UTILIZAÇÃO DE SOLVENTE EUTÉTICO NA CARBONIZAÇÃO
HIDROTÉRMICA DE RESÍDUO DE ACEROLA**

JOÃO PAULO GONÇALVES MARTINS

Uberlândia – MG

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**UTILIZAÇÃO DE SOLVENTE EUTÉTICO NA CARBONIZAÇÃO
HIDROTÉRMICA DE RESÍDUO DE ACEROLA**

JOÃO PAULO GONÇALVES MARTINS

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M386 Martins, João Paulo Gonçalves, 1994-
2021 UTILIZAÇÃO DE SOLVENTE EUTÉTICO NA CARBONIZAÇÃO
HIDROTÉRMICA DE RESÍDUO DE ACEROLA [recurso eletrônico]
/ João Paulo Gonçalves Martins. - 2021.

Orientador: Marcos Antônio de Souza Barrozo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.668>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Barrozo, Marcos Antônio de
Souza, 1961-, (Orient.). II. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III.
Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 20/2021, PPGEQ				
Data:	10 de dezembro de 2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	09:50
Matrícula do Discente:	11922EQU007				
Nome do Discente:	João Paulo Gonçalves Martins				
Título do Trabalho:	Utilização de solventes eutéticos na carbonização hidrotérmica de resíduo de acerola				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento do processo de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado em leito de jorro				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Tiago José Pires de Oliveira - DEG/UFLA; Ricardo Corrêa de Santana - FEQUI/UFU e Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/12/2021, às 09:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tiago José Pires de Oliveira, Usuário Externo**, em 10/12/2021, às 09:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Correa de Santana, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/12/2021, às 09:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3246941** e o código CRC **13E18204**.

AGRADECIMENTOS

Gratidão define este momento e a tantos sou grato.

A Deus por ser meu sustento e fortaleza, à Nossa Senhora Aparecida, minha advogada e protetora.

À minha família por todo apoio, cuidado e esforço para realização deste sonho.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo acolhimento e oportunidade e, em especial, aos mestres, com quem aprendi lições que levarei para toda a vida.

Ao meu orientador, professor Marquinhos, pelos ensinamentos, confiança, atenção, amizade e paciência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro.

Aos Laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela realização das análises e, principalmente, ao Laboratório de Sistemas Particulados (LSP), onde o trabalho foi desenvolvido.

Aos colegas de laboratório pelo auxílio, convivência e amizade e, particularmente, à Grazielle, que sempre esteve comigo, auxiliando e contribuindo para a conclusão desta pesquisa.

É pouco o espaço para o tanto que tenho a agradecer. Enfim, fica aqui o meu muito obrigado a cada um que fez parte de minha vida. Suas orações e torcida foram fundamentais!

*"Olho nenhum viu, ouvido nenhum ouviu,
mente nenhuma imaginou, o que Deus
preparou para aqueles que o amam!"*

(1 Coríntios 2:9)

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	I
Lista de Tabelas	II
Lista de Abreviaturas e Siglas	III
Lista de Símbolos	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
CAPÍTULO 1	14
INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Objetivos.....	15
CAPÍTULO 2	16
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Potencialidade de biomassas lignocelulósicas para matriz energética mundial	16
2.1.1 Resíduo de acerola	17
2.2 Processos termoquímicos para aproveitamento de biomassas lignocelulósicas	18
2.2.1 Processos hidrotérmicos	18
2.2.1.1 Carbonização Hidrotérmica (HTC).....	20
2.3 Aplicação de líquidos iônicos e solventes eutéticos no processamento de biomassa lignocelulósica.....	23
2.3.1 Solvente eutético formado à base de cloreto de colina e ureia.....	24
2.4 Estudos sobre processos hidrotérmicos de conversão de biomassa lignocelulósica assistidos por líquidos iônicos e solventes eutéticos	25
CAPÍTULO 3	28
MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Biomassa	28
3.2 Solvente Eutético – Cloreto de Colina:Ureia	29
3.3 Carbonização Hidrotérmica – HTC.....	30
3.4 Caracterização da biomassa e do carvão.....	32
3.5 Caracterização do bio-óleo.....	34
3.6 Análise Estatística e Otimização.....	34
CAPÍTULO 4	35
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35

4.1	Carbonização Hidrotérmica – HTC	35
4.1.1	Análise do rendimento de hidrocarvão (SY)	37
4.1.2	Análise do valor do poder calorífico (PCS)	40
4.2	Caracterização dos hidrocarvões dos pontos axiais e central do PCC	43
4.3	Caracterização dos bio-óleos dos pontos axiais e central do PCC	48
4.4	Estudo de Otimização da HTC com DES	51
	CAPÍTULO 5	53
	CONCLUSÕES	53
	CAPÍTULO 6	54
	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	54
	REFERÊNCIAS	55

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Esquema de reator pressurizado para processos hidrotérmicos	19
Figura 2.2 – Classificação dos processos de conversão hidrotérmicos	20
Figura 2.3 – Ponto de fusão do DES ChCl:Ureia em função da composição da mistura.....	25
Figura 3.1 – Resíduo de acerola (a) antes e (b) depois da trituração.....	28
Figura 3.2 – DES à base de ChCl:Ureia (a) antes e (b) depois da síntese.....	29
Figura 3.3a – Esquema do aparato experimental para HTC	30
Figura 3.3b – Reator utilizado no processo de HTC	30
Figura 4.1a – Superfície resposta do rendimento de hidrocarvão em função das variáveis significativas: (i) T vs t e (ii) T vs %SE	39
Figura 4.1b – Superfície resposta do poder calorífico dos hidrocarvões em função das variáveis significativas: (i) T vs t e (ii) T vs %SE	42
Figura 4.2a – Gráficos de TGA (a) e DTG (b) da biomassa e dos hidrocarvões dos pontos axiais e central	43
Figura 4.2b – FTIR da biomassa e dos hidrocarvões dos pontos axiais e central ...	44
Figura 4.2c – Microscopia eletrônica de varredura: (i) biomassa resíduo de acerola e (ii) hidrocarvão do ponto central.....	48
Figura 4.3 – Cromatogramas dos compostos identificados na fase líquido do bio-óleo da carbonização hidrotérmica do ponto central.....	49
Figura 4.4 – Otimização da HTC de resíduo de acerola por Desejabilidade para maximização simultânea do rendimento (SY%) e poder calorífico (PCS)	51

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Tipos e características dos processos hidrotérmicos	19
Tabela 3.3 – Planejamento Composto Central	32
Tabela 4.1 – Planejamento Experimental para HTC.....	35
Tabela 4.2a – Atribuições das bandas vibracionais presentes nos espectros de FTIR dos hidrocarbônios e biomassa do resíduo de acerola	45
Tabela 4.2b – Análise imediata e OFG's da biomassa e dos hidrocarbônios dos pontos axiais e central	46
Tabela 4.3 – Identificação dos compostos da fase líquida do bio-óleo do ponto central	50
Tabela 4.4 – Comparação entre valores experimental e predito das variáveis resposta %SY e PCS após otimização	52

Lista de Abreviaturas e Siglas

HTC	Carbonização Hidrotérmica
DES	Solvente Eutético Profundo ou Solvente Eutético
LI	Líquido Iônico
ChCl	Cloreto de Colina
CG/MS	Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de Massas
FT-IR	Espectrofotometria no Infravermelho com transformada de Fourier
TGA	Análise Termogravimétrica
PCC	Planejamento Composto Central
MV	Materiais Voláteis
CZ	Cinzas
CF	Carbono Fixo
ANOVA	Análise de Variância
PID	Proporcional-Integral-Derivativo

Lista de Símbolos

SY	Rendimento de Sólidos	%
T	Temperatura	°C
t	Tempo	h
P	Pressão	bar
pH	Potencial Hidrogeniônico	-
OFG	Grupos Funcionais Oxigenados	mmol/g
PCS	Poder Calorífico Superior	MJ/kg

RESUMO

A carbonização hidrotérmica (HTC), além de ser um método conveniente onde utiliza-se materiais com alta umidade e condições brandas de temperatura e pressão para o pré-tratamento da biomassa bruta e uso posterior como combustível sólido, é uma solução para os resíduos lignocelulósicos, os quais muitas vezes não são aproveitados de forma eficiente. O ponto crítico do processo de HTC é alta pressão. Dessa forma, a utilização de sais iônicos (solventes eutéticos) pode reduzir a pressão de vapor do sistema e melhorar as propriedades do hidrocarvão. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi empregar o solvente eutético – cloreto de colina:ureia – na HTC de resíduo de acerola, a fim de compreender sua influência neste processo, por meio da caracterização do produto principal – sólido (*hydrochar*). As condições operacionais de cada teste experimental foram determinadas por meio do Planejamento Composto Central (PCC) com 3 variáveis: temperatura (T), tempo de residência (t) e porcentagem de solvente eutético (DES). As variáveis respostas consideradas neste trabalho foram o rendimento de sólidos (SY) e o poder calorífico superior dos hidrocarbões (PCS). Já o produto secundário – líquido (bio-óleo) foi analisado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) para identificação dos compostos. A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA) e técnicas de regressão múltipla. O estudo de otimização multi-resposta da HTC foi realizado por meio da Função Desejabilidade. A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que a pressão do sistema foi menor que a pressão do vapor de água saturado (HTC convencional) na respectiva temperatura do teste. O máximo rendimento de carvão (68,52%) foi obtido nas condições operacionais de 160 °C – 1,2 h – 60% DES. O maior valor de PCS foi 20,66 MJ/Kg. Dessa forma, o poder calorífico foi melhorado em, no máximo, 10%. As condições ótimas encontradas foram T= 160 °C, t= 4 h e DES= 6%. Sendo assim, conclui-se que o uso deste solvente eutético proporcionou redução da pressão operacional, além de melhoria no PCS do sólido.

Palavras-chaves: processos hidrotérmicos, hidrocarvão, reator *Parr*

ABSTRACT

Hydrothermal carbonization (HTC), in addition to being a convenient method where materials with high humidity and mild conditions of temperature and pressure are used for the pre-treatment of crude biomass and subsequent use as solid fuel, it is a solution for lignocellulosic residues, which are often not used efficiently. The critical point in HTC's process is high pressure. Thus, the use of ionic salts (eutectic solvents) can reduce the system's vapor pressure and improve the properties of hydrochar. Therefore, the objective of this work was to employ the eutectic solvent – choline chloride: urea – in HTC of acerola residue, in order to understand its influence in this process, through the characterization of the main product – solid (hydrochar). The operational conditions of each experimental test were determined using the Central Composite Planning (PCC) with 3 variables: temperature (T), residence time (t) and percentage of eutectic solvent (DES). The response variables considered in this work were the solids yield (SY) and the higher calorific value of hydrocarbons (PCS). The secondary product – liquid (bio-oil) was analyzed by gas chromatography coupled with a mass spectrometer (GC-MS) to identify the compounds. Statistical analysis of the results obtained was performed using analysis of variance (ANOVA) and multiple regression techniques. HTC's multi-response optimization study was performed using the Desirability Function. From the results obtained, it can be said that the system pressure was lower than the pressure of saturated water vapor (conventional HTC) at the respective test temperature. The maximum charcoal yield (68.52%) was obtained under operating conditions of 160 °C – 1.2 h – 60% DES. The highest PCS value was 20.66 MJ/Kg. In this way, the calorific value was improved by a maximum of 10%. The optimal conditions found were T= 160 °C, t= 4 h and DES= 6%. Therefore, it is concluded that the use of this eutectic solvent provided a reduction in the operating pressure, in addition to an improvement in the PCS of the solid.

Keywords: hydrothermal processes, hydrochar, *Parr* reactor

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O uso de resíduos lignocelulósicos como fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis têm sido recorrente, uma vez que os combustíveis fósseis são fontes não renováveis de energia e sua utilização leva a sérios problemas ambientais, tal como o aquecimento global (Gollakota, Kishore, & Gu, 2018; Sekoai et al., 2019). Simultaneamente, os resíduos agrícolas são gerados em grande escala e, quando não aproveitados, apresentam-se como poluentes ambientais. Uma forma de aproveitamento desses resíduos é por meio da combustão direta, entretanto a biomassa bruta apresenta alguns obstáculos para essa técnica: alta umidade, composição heterogênea e baixa densidade energética (Bach & Skreiberg, 2016). Neste sentido, uma solução para o melhor aproveitamento desses resíduos é a aplicação de pré-tratamento na biomassa bruta, de forma a aumentar o seu valor agregado.

A carbonização hidrotérmica (HTC) é um método conveniente de pré-tratamento da biomassa bruta para uso posterior, apresentando as seguintes vantagens: menor temperatura comparada a outros processos de termo-conversão de biomassa, obtenção de sólido carbonáceo com baixo teor de oxigênio, utilização de materiais com alta umidade e baixa produção de gases (Tekin, Karagöz, & Bektaş, 2014). O material de interesse resultante da HTC é o carvão, denominado “*hydrochar*”. Este, por sua vez, apresenta características desejáveis de um combustível sólido, tais como aumento da densidade energética, hidrofobicidade e alto poder calorífico (Volpe & Fiori, 2017).

O ponto crítico do processo de HTC é alta pressão. Assim sendo, a utilização de sais iônicos na HTC reduz a pressão de vapor do sistema e aumenta o poder calorífico do hidrocarvão. Além disso, constitui uma estratégia para reduzir o custo, uma vez que este processo, devido às elevadas pressões de operação, requer paredes espessas do reator e procedimentos de segurança (Lynam, Coronella, Yan, Reza, & Vasquez, 2011).

O Brasil é o maior produtor de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) do mundo (Embrapa, 2020; Ramadan, Duarte, & Barrozo, 2019) e a geração de resíduos de acerola por meio da indústria alimentícia representa 40% do volume total processado (Lousada Junior, Neiva, Rodriguez, Pimentel, & Lôbo, 2005). Estes resíduos agroindustriais podem

se tornar poluentes ambientais quando descartados de forma inadequada, além de caracterizar perda de matéria-prima e energia (Nóbrega, Oliveira, Genovese, & Correia, 2015).

Em trabalhos prévios desenvolvidos no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU) foram realizados experimentos de HTC com resíduo de acerola, usando a técnica na forma convencional, sem a utilização de líquidos iônicos ou qualquer outro aditivo (Nogueira, Duarte, & Barrozo, 2019). Com o intuito de estudar a influência da adição de sais iônicos na HTC de biomassas lignocelulósicas, principalmente no que tange à redução da pressão operacional e, por conseguinte, tornar o processo de HTC mais seguro, o presente trabalho traz como inovação a utilização de um solvente eutético econômico a fim de diversificar o modo convencional da HTC.

1.1 Objetivos

Diante do exposto e tendo em vista a carência de trabalhos de HTC utilizando subclasse dos líquidos iônicos, esta dissertação tem como objetivo geral empregar um solvente eutético na HTC de resíduo de acerola, a fim de compreender a sua influência sobre a pressão do sistema e o poder calorífico do hidrocarvão, por meio da caracterização dos produtos e do uso de ferramentas estatísticas para o tratamento dos dados. Os objetivos específicos são:

- sintetizar o solvente eutético (DES) para utilização na HTC de resíduo de acerola;
- compreender a influência do DES na pressão do sistema;
- estudar o efeito das variáveis temperatura, tempo e porcentagem de DES no rendimento e propriedades do hidrocarvão;
- determinar o poder calorífico superior (PCS) do hidrocarvão e os principais constituintes do bio-óleo, e
- encontrar condições que otimizem o processo de HTC na presença de DES.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordadas algumas definições fundamentais de termos relacionados ao presente trabalho, bem como a contextualização e associação dos mesmos. Além disso, são apresentadas as principais contribuições de trabalhos relevantes da literatura correlatos ao presente estudo e algumas considerações.

2.1 Potencialidade de biomassas lignocelulósicas para matriz energética mundial

O termo biomassa lignocelulósica é empregado para designar todo material orgânico não fossilizado e biodegradável de origem vegetal, incluindo subprodutos e resíduos, constituído majoritariamente por celulose (40–60%), hemiceluloses (15–30%) e lignina (10–25%) (UNFCCC, 2005; S. Wang, Dai, Yang, & Luo, 2017). Estes três componentes estão interligados quimicamente e fortemente entrelaçados, conferindo uma estrutura rígida ao vegetal (Kambo & Dutta, 2015).

A biomassa lignocelulósica é uma fonte de energia renovável e produz baixas emissões líquidas de dióxido de carbono (CO₂) durante sua queima, uma vez que o CO₂ liberado é absorvido pelas plantas no processo de fotossíntese. Além disso, está disponível abundantemente em todo território e é facilmente de ser explorada (Román et al., 2018).

Os resíduos lignocelulósicos, provenientes dos mais variados processos produtivos agroindustriais, caracterizam-se como fonte promissora para diminuir ou até mesmo substituir o uso de produtos de origem fóssil como matéria-prima na produção de combustíveis (sólidos, líquidos e gasosos) e de produtos de valor agregado (insumos químicos).

Além de serem utilizadas na produção de biocombustíveis, diversos tipos de biomassas são relatadas na literatura com diferentes aplicações, tal como bioadsorventes de contaminantes (Choudhary, Paul, Borse, & Garole, 2017; Naeem, Bhatti, Sadaf, & Iqbal, 2017) e aditivos na fabricação de materiais para construção civil (Guimarães et al., 2019; Teixeira et al., 2020).

No grupo de pesquisa do Laboratório de Sistemas Particulados (LSP) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU) já foram desenvolvidos trabalhos visando o aproveitamento energético de biomassas lignocelulósicas: (i) produção de biocombustíveis por meio da pirólise de resíduos de malte, coco, macadâmia e manga (Andrade, Barrozo, & Vieira, 2016; Borel, Lira, Ribeiro, Ataíde, & Barrozo, 2018); (ii) obtenção de biocarvão por meio da carbonização hidrotérmica de resíduo de acerola (Nogueira et al., 2019).

A proposta de utilizar biomassas, principalmente os resíduos lignocelulósicos da agroindústria, na geração de energia não é algo novo, mas nas últimas décadas estes estudos têm recebido grande atenção devido à crescente preocupação mundial com a sustentabilidade ambiental, tanto no que tange à diminuição das emissões dos gases do efeito estufa, quanto ao gerenciamento de resíduos visando o reaproveitamento.

2.1.1 Resíduo de acerola

O Brasil produz cerca de 45 milhões de toneladas de frutas por ano, sendo o terceiro maior produtor mundial. Nesta produção, as frutas tropicais destacam-se devido a boa adaptação ao clima brasileiro. Por exemplo, o Brasil é o maior produtor de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) do mundo (Embrapa, 2020; Ramadan et al., 2019).

A indústria alimentícia é a responsável por processar grande parte da produção frutífera, afim de diversificar o comércio de frutas e aproveitar ao máximo aquelas que são mais perecíveis, tal como a acerola. Os resíduos gerados por meio do processamento industrial de frutas, na produção de sucos e polpas, representam cerca de 40% do volume total processado (Lousada Junior et al., 2005).

Esta atividade industrial potencializa a geração de resíduos agroindustriais, que podem se tornar poluentes ambientais quando descartados de forma inadequada, além de caracterizar perda de matéria-prima e energia (Nóbrega et al., 2015).

Desta forma, estudos científicos são necessários para apresentar possíveis alternativas para o aproveitamento de resíduos, além de ser uma forma de minimizar os impactos ambientais e maximizar os benefícios econômicos e sociais (Garcia-Garcia et al., 2017).

2.2 Processos termoquímicos para aproveitamento de biomassas lignocelulósicas

Os processos termoquímicos têm sido amplamente aplicados à conversão de biomassas lignocelulósicas em produtos de valor agregado. Estes processos compreendem a decomposição termoquímica dos componentes da biomassa, resultando em produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (carvão) e gasosos (gases combustíveis) (Bridgwater, 2012). O rendimento de cada produto, bem como suas propriedades, dependem diretamente da matéria-prima e das condições de processo (Cao et al., 2013).

Estes processos podem ser divididos em processos secos e úmidos. A principal diferença entre eles é a existência da água no meio reacional. Os processos secos (pirólise, gaseificação e combustão) são adequados quando a biomassa apresenta baixo teor de água (< 10%), e, na maioria das vezes, este teor é atingido por meio de secagem prévia do material (Basso et al., 2016).

Dessa forma, os processos úmidos, também conhecidos como processos hidrotérmicos, são mais apropriados e vantajosos, uma vez que se utiliza a biomassa sem a necessidade da etapa de secagem, não gerando custo adicional ao final do processo.

2.2.1 Processos hidrotérmicos

Nos processos hidrotérmicos utiliza-se água quente pressurizada por um tempo suficiente para decompor estruturas biopoliméricas, convertendo-as em produtos de interesse (Elliott, Biller, Ross, Schmidt, & Jones, 2015). A pressão do sistema de reação, que pode ser apenas autógena ou acrescida por fonte de pressurização externa, deve ser suficientemente alta para manter a água no estado líquido (Basso et al., 2016).

O uso da água nos processos hidrotérmicos é outro destaque deste tipo de reação, uma vez que este solvente é não tóxico, ecológico, de baixo custo e de fácil acesso (Knez, Markočič, Hrnčič, Ravber, & Škerget, 2015). Os processos hidrotérmicos são realizados em reatores hermeticamente fechados do tipo batelada, a fim de assegurar que o sistema se mantenha pressurizado. A representação esquemática de um reator típico para estes processos encontra-se na Figura 2.1.

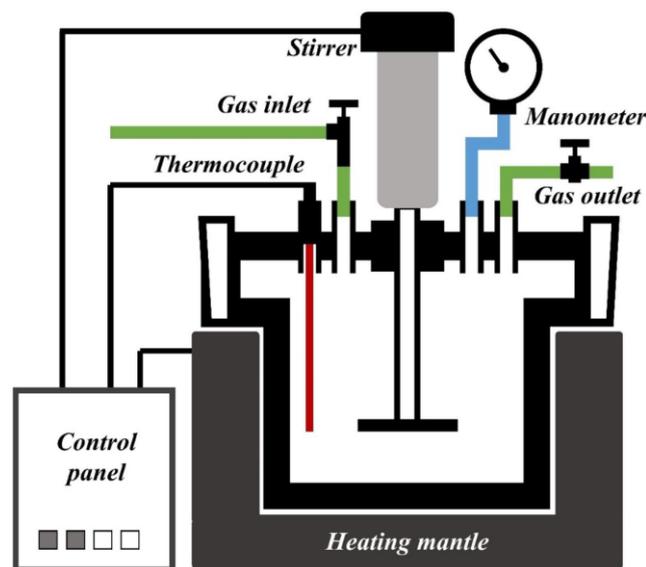


Figura 2.1 – Esquema de reator pressurizado para processos hidrotérmicos.

Fonte: Santos Santana et al. (2020).

A categorização dos tipos de processos hidrotérmicos é realizada de acordo com a temperatura de reação e o tipo de produto principal obtido. A Tabela 2.1 sintetiza as características dos 3 tipos de processos.

Tabela 2.1 – Tipos e características dos processos hidrotérmicos.

Tipos	Temp. (°C)	Produto principal
Carbonização Hidrotérmica (do inglês <i>Hydrothermal Carbonization</i> – HTC)	180 – 250	Sólido – Hidrocarvão (do inglês <i>Hydrochar</i>)
Liquefação Hidrotérmica (do inglês <i>Hydrothermal Liquefaction</i> – HTL)	250 – 374	Líquido – Bio-óleo
Gaseificação Hidrotérmica (do inglês <i>Hydrothermal Gasification</i> – HTG)	> 374	Gasoso – Gases combustíveis

Fonte: Elliott et al. (2015).

No caso da HTG, a água encontra-se em seu estado supercrítico, ou seja, acima dos valores críticos de pressão e temperatura (aproximadamente 374°C e 22 MPa), fazendo com que este processo seja designado também por Gaseificação Supercrítica da Água (do inglês *SuperCritical Water Gasification* – SCWG) (Castello, Kruse, & Fiori, 2014).

Os três processos hidrotérmicos correlacionados com as regiões de estado termodinâmico da água (temperatura e pressão) estão elucidados na Figura 2.2.

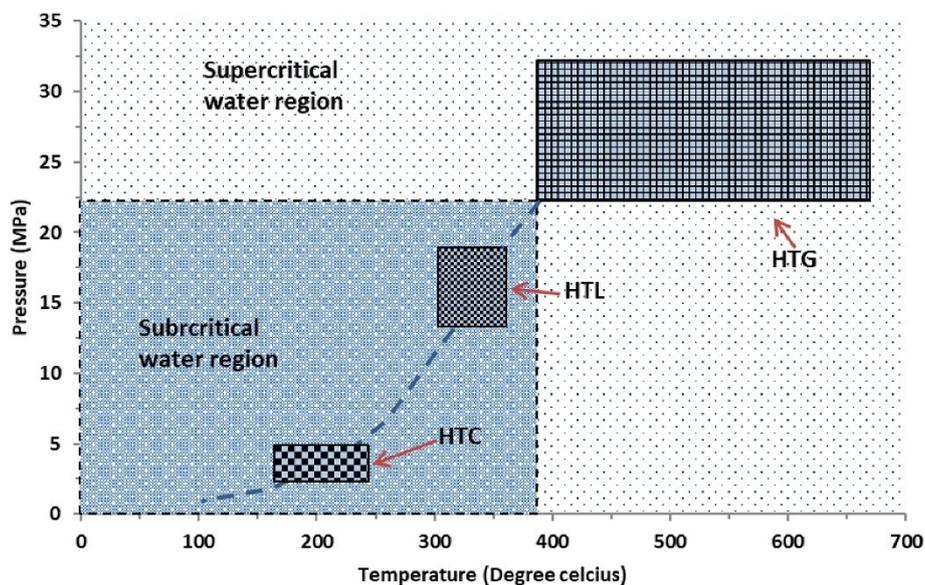


Figura 2.2 – Classificação dos processos de conversão hidrotérmicos.

Fonte: Khan et al. (2019).

As propriedades físico-químicas da água (tal como constante dielétrica e constante de ionização) mudam drasticamente em função do seu estado termodinâmico (estado subcrítico ou supercrítico). Desta forma, a depender do tipo de processo hidrotérmico, a água assume características catalíticas, ocasionando na biomassa reações excepcionais, além da sua atuação de solvente e reagente destes processos (Khan et al., 2019; Libra et al., 2011).

2.2.1.1 Carbonização Hidrotérmica (HTC)

Dentre os processos hidrotérmicos, a carbonização é o processo no qual as condições operacionais de temperatura e pressão são as mais brandas, sendo uma das justificativas para seu emprego na valorização de resíduos lignocelulósicos, permitindo sintetizar materiais à base de carbono de forma prática e eficaz (Khan et al., 2019).

A HTC é um processo exotérmico que reduz o conteúdo de oxigênio e hidrogênio da biomassa, principalmente por meio das reações de desidratação e descarboxilação, aumentando o percentual de carbono no produto sólido (Funke & Ziegler, 2010).

O hidrocarvão obtido pela HTC é altamente hidrofóbico e quebradiço e, portanto, sua separação do meio reacional (líquido) é mais fácil, enquanto que o produto secundário (bio-óleo) requer um processo de separação por meio de extração com solventes. O hidrocarvão tem sido amplamente utilizado na indústria química, captura de CO₂, agricultura, produção de bioenergia e outros usos (Khan et al., 2019).

Desde 2009 houve um rápido crescimento na pesquisa de HTC de biomassa e o número de publicações relacionadas à produção e aplicação de hidrocarvão aumentou significativamente (Khan et al., 2019). Desde então, estudiosos buscaram aprimorar o processo de HTC por meio da associação entre a água e outras substâncias, tais como ácidos, bases e sais.

Em 2011, a HTC da biomassa de pinus foi conduzida na presença de ácido acético e cloreto de lítio (Lynam et al., 2011). Neste estudo, 1 g de cloreto de lítio e 0,4 g de ácido acético foram adicionados por g de biomassa à solução de reação inicial e um aumento de 30% no poder calorífico foi encontrado em comparação com o pré-tratamento sem aditivos. A adição de LiCl também reduziu a pressão da reação e a adição de ácido acético e/ou LiCl à carbonização hidrotérmica contribuiu para aumentar o PCS e reduzir o rendimento de massa do produto sólido.

Lynam et al. (2012) estudaram o efeito da adição de diferentes sais na HTC de biomassa lignocelulósica e descobriu-se que o cloreto de cálcio e o lactato de cálcio são sais de Ca cuja adição aumenta o PCS e diminui a pressão de pré-tratamento. A biomassa pré-tratada com adição química de sais selecionados pode ter propriedades desejáveis quando co-queimada em caldeiras de carvão.

No trabalho de Xiao et al. (2012), utilizou-se talo de milho e resíduo florestal como matérias-primas para HTC. Os hidrocarvões resultantes apresentaram poder calorífico igual a 29,2 e 28,4 MJ/kg, correspondendo ao aumento de 66,8% e 58,3% em relação ao talo de milho e resíduo florestal, respectivamente. Os produtos sólidos, semelhantes a linhita, continham, principalmente, lignina com alto grau de aromatização e uma grande quantidade de grupos contendo oxigênio. Os produtos líquidos identificados

foram compostos fenólicos e derivados de furano, que podem ser matérias-primas desejáveis para biodiesel e produção de produtos químicos.

Basso et al. (2016) realizaram a HTC do bagaço de uva e encontraram valores interessantes de PCS para o hidrocarvão (no intervalo 19,8 – 24,1 MJ/kg) e características físico-químicas que o tornam explorável como biocombustível sólido. A análise estatística dos dados permitiu afirmar que, na faixa de condições operacionais escolhida, o processo é mais influenciado pela temperatura do que pelo tempo de residência.

Além de trabalhos experimentais, também foram publicados artigos de *reviews* sobre o processamento hidrotérmico de biomassas para obtenção de bio-óleo, biocarvão e biogás (Khan et al., 2019; Tekin et al., 2014) e conhecimentos e desafios da HTC (Heidari, Dutta, Acharya, & Mahmud, 2019; F. Wang et al., 2019).

No trabalho de Nogueira; Duarte; Barrozo (2019) investigou-se os efeitos da temperatura, tempo de reação, relação biomassa/água, pH da água de alimentação e velocidade de agitação na HTC de resíduos de acerola. Os efeitos dessas variáveis sobre o rendimento de sólidos e sobre os grupos funcionais oxigenados dos hidrocarbões foram quantificados; testou-se a viabilidade dos mesmos como adsorventes. Na condição ótima da HTC, obteve-se 66,70% de sólidos e 7,57 mmol/g de grupos oxigenados. O hidrocarvão otimizado foi aplicado com sucesso na adsorção de corante em meio aquoso.

Santos Santana et al. (2020) objetivaram-se produzir e caracterizar hidrocarbões a partir de grãos de café defeituosos e avaliar sua aplicação como combustível sólido. As temperaturas de carbonização hidrotérmica de 200 e 250 °C melhoraram a composição e as estruturas da biomassa precursora, gerando materiais com características carbonáceas próximas à lignita e ao carvão. O maior valor de PCS encontrado foi de 29,10 MJ/kg.

Diante das pesquisas apresentadas anteriormente, observa-se que o processo de carbonização hidrotérmica vem sendo investigado de forma recorrente para o aproveitamento energético de diversos tipos de biomassa. Entretanto, novas investigações utilizando aditivos ao processo podem levar a resultados ainda melhores do que aqueles obtidos na técnica convencional.

2.3 Aplicação de líquidos iônicos e solventes eutéticos no processamento de biomassa lignocelulósica

A busca por substâncias que possam ser adicionadas à água, a fim de melhorar tanto a solubilidade dos componentes orgânicos da biomassa, quanto as propriedades dos produtos, é de extrema importância para aperfeiçoar os processos hidrotérmicos.

Além dos reagentes químicos mais comuns – ácidos, bases, sais inorgânicos e solventes orgânicos, um reagente inovador que têm recebido devida atenção nas últimas investigações científicas, para alcançar os objetivos acima citados, são os líquidos iônicos.

Os Líquidos Iônicos (LI) são sais orgânicos puros, compostos apenas de espécies iônicas, que apresentam baixo ponto de fusão ($< 100^{\circ}\text{C}$) e, geralmente, encontram-se no estado líquido a temperatura ambiente (Sant’Ana da Silva, Lee, Endo, & P.S. Bon, 2011; Vekariya, 2017). Por meio da combinação de cátions e ânions, os LI podem ser projetados para possuir um conjunto definido de propriedades adequadas às condições da reação (Vekariya, 2017).

Os LI surgiram como uma alternativa ambientalmente amigável aos solventes orgânicos tradicionais por possuírem propriedades únicas, tal como pressão de vapor desprezível (não-volatilidade quase completa), não-inflamabilidade, alta estabilidade química e térmica, além de poderem ser reciclados por evaporação instantânea (Halder et al., 2019; Sant’Ana da Silva et al., 2011).

Embora os líquidos iônicos sejam usados principalmente como solventes, ao interagir com a água do processo hidrotérmico, podem formar novos sistemas reacionais menos críticos em relação à pressão. A pressão é uma variável de processo relevante na etapa de dimensionamento dos reatores hidrotérmicos, uma vez que estes equipamentos devem apresentar resistência mecânica suficiente para suportar altas pressões, visando eliminar possíveis explosões e garantir segurança operacional (Lynam et al., 2012).

Sendo assim, o fato dos líquidos iônicos apresentarem baixa pressão de vapor os caracteriza como reagentes promissores para serem utilizados em processos hidrotérmicos, uma vez que poderão garantir processos químicos mais seguros e menor dispêndio com equipamentos.

Apesar dos LI apresentarem características atrativas para serem empregados nos processos de conversão hidrotérmica, seu alto custo e toxicidade são os maiores inconvenientes para sua utilização (Halder et al., 2019; Rieland & Love, 2020). Diante deste fato, surgem-se os solventes eutéticos como alternativa aos líquidos iônicos.

Os Solventes Eutéticos, cientificamente denominados por Solventes Eutéticos Profundos (do inglês *Deep Eutetic Solvents* – DES), configuram uma classe análoga aos líquidos iônicos, porém não são compostos unicamente identificáveis – compostos originais – mas sim, misturas entre dois ou mais compostos. A mistura é formada por sal de amônio quaternário, imidazólio ou sulfônico com um ou mais doadores de ligação de hidrogênio (Abbott, Boothby, Capper, Davies, & Rasheed, 2004).

A denominação “eutético profundo” deriva-se do fato de que a mistura formada exibe energia de rede mais baixa e, conseqüentemente, menor ponto de fusão em comparação com os compostos originais. O cloreto de colina (ChCl), sal de amônio que tem atraído a atenção de pesquisadores recentemente, tem sido amplamente utilizado na produção dos DES, devido à baixa toxicidade, baixo custo e biodegradabilidade (Smith, Abbott, & Ryder, 2014).

O primeiro relato sobre a capacidade do DES em solubilizar os constituintes da biomassa lignocelulósica foi apresentada no trabalho de Francisco; Van Den Bruinhorst; Kroon (2012), porém as misturas eutéticas podem ser datadas de 1914. O solvente eutético sintetizado por meio da combinação entre um sal de amônio quaternário e amidas é o tipo de DES mais verde entre todos e recebe maior atenção nos estudos sobre o tema, pois seus constituintes são principalmente orgânicos, biodegradáveis e alguns de qualidade alimentar (Tan, Chua, & Ngoh, 2020).

2.3.1 Solvente eutético formado à base de cloreto de colina e ureia

O DES formado por cloreto de hidroxietiltrimetilamônio (cloreto de colina – ChCl) e ureia, introduzido por Abbott et al. (2003), é um líquido homogêneo em condição ambiente. Na razão molar de 1ChCl:2Ureia (66,67% de ureia), a mistura apresenta a menor temperatura de fusão, 12 °C, que é consideravelmente menor do que o de qualquer um dos constituintes individuais (cloreto de colina = 302 °C e ureia = 133 °C), conforme Figura 2.3.

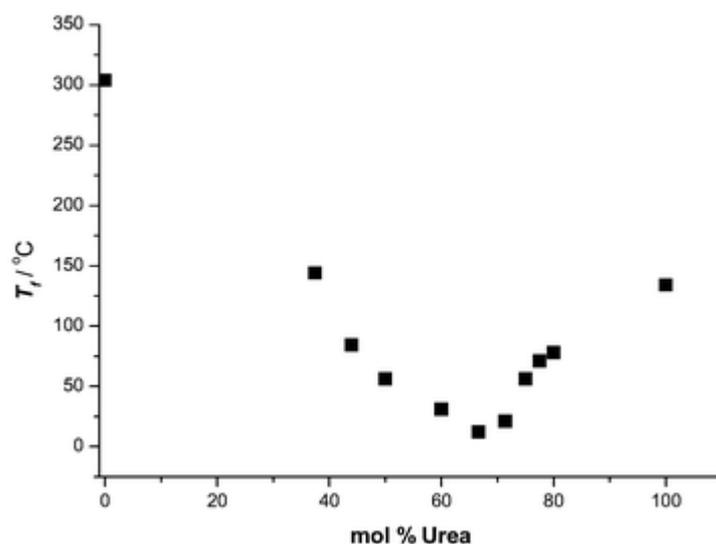


Figura 2.3 – Ponto de fusão do DES ChCl:Ureia em função da composição da mistura. Fonte: Abbott et al. (2003).

O decréscimo no ponto de fusão, observado na Figura 2.3, deve-se à interação entre as moléculas de ureia e íon cloreto por meio de ligações de hidrogênio, as quais conferem a esta mistura propriedades incomuns quando comparadas à maioria dos solventes moleculares: altas solubilidades para sais inorgânicos, ácidos aromáticos e aminoácidos, além de dissolver óxidos de metal, devido à alta concentração de ânions, conferindo a estes solventes propriedades condutoras (Abbott et al., 2003).

2.4 Estudos sobre processos hidrotérmicos de conversão de biomassa lignocelulósica assistidos por líquidos iônicos e solventes eutéticos

Os trabalhos apresentados no tópico 2.2.1.1 referem-se a pesquisas nas quais foram empregadas o processo de HTC convencional e também na presença de substâncias químicas mais comuns (ácido, base e sais).

Neste tópico são abordados estudos que envolvem processos hidrotérmicos na presença de duas substâncias químicas particulares, as quais merecem destaque: líquidos iônicos e solventes eutéticos.

A carbonização hidrotérmica de quitosana na presença de um líquido iônico (cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio) resultou em um material rico em carbono poroso, com uma estrutura em camadas, semelhante a grafitação, possuindo grupos contendo oxigênio e nitrogênio (Wu et al., 2019). O LI serviu como dispersante, agente de direção de estrutura e fonte de nitrogênio durante a reação e facilitou a formação de uma estrutura mesoporosa em camadas. No trabalho de Wu et al. (2019), os hidrocarvões foram candidatos promissores para serem utilizados com eletrodos em supercapacitores.

Um catalisador à base de paládio (Pd) em forma de bola para reação de oxidação de etanol foi preparado, pela primeira vez por Ding et al. (2020), por meio de um método hidrotérmico de duas etapas na presença de líquido iônico. Na primeira etapa hidrotérmica, esferas de carbono foram obtidas na presença de glicose, um líquido iônico (ácido 1-butil-3-metil tetrafluorobórico) e um tipo de surfactante. E no segundo processo hidrotérmico, partículas de Pd foram imobilizadas na superfície das esferas de carbono formando um catalisador composto à base de Pd em forma de bola.

Os processos ionotérmicos é uma outra denominação aos processos hidrotérmicos realizados na presença de líquidos iônicos. Huang et al. (2020) selecionou 18 tipos de líquidos iônicos baseados em imidazólio típicos para a realização da pirólise ionotérmica de celulose. Os autores observaram que a capacidade do LI para formação de carbono poroso dependeu do tipo de LI e foi razoavelmente explicada pela basicidade da ligação de hidrogênio. Entre os LI testados por estes pesquisadores, aqueles com ânions sulfonato apresentaram o melhor desempenho em termos de área superficial do carvão resultante. A área de superfície atingiu $1,067 \text{ m}^2/\text{g}$ na pirólise a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, que foi a mais alta entre os carvões de biomassa sintetizados ionotermicamente e relatados anteriormente.

Alhassan; Kumar; Bugaje (2016a) realizaram a liquefação hidrotérmica da torta de *Jatropha* usando quatro Solventes Eutéticos Profundos (DES) como catalisadores e co-solventes para extração seletiva. Os valores de PCS mais altos encontrados por estes autores variaram de 21,15 a 24,30 MJ/kg. O maior rendimento de bio-óleo (43,53% em peso) foi obtido usando o DES formado por ChCl-KOH .

Chen; Wan (2018) realizaram o fracionamento ultrarrápido de biomassa lignocelulósica (palha de milho e outras) por pré-tratamento com solvente eutético cloreto de colina e ácido láctico (ChCl:LA) assistido por micro-ondas. Neste estudo, o pré-tratamento foi desenvolvido para o fracionamento de lignocelulose. Os resultados indicaram que esse pré-tratamento foi altamente eficaz na remoção de lignina e xilano, enquanto retém a maior parte da celulose nos sólidos pré-tratados. A lignina era facilmente recuperável com pureza relativamente alta de todo o licor de pré-tratamento.

A partir do levantamento bibliográfico realizado, verificou-se que até o presente momento, o emprego de solventes eutéticos em processos hidrotérmicos não foi amplamente explorado, principalmente no que tange ao estudo da interação entre as principais variáveis operacionais (temperatura e tempo) e a quantidade de solvente eutético

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta as metodologias utilizadas na condução deste trabalho, tanto nos experimentos da carbonização hidrotérmica (HTC), quanto nas caracterizações do hidrocarvão e do bio-óleo obtidos. Também são apresentadas a Análise Estatística e o estudo de otimização usando a Função Desejabilidade, que foram empregadas no tratamento dos resultados experimentais de HTC.

3.1 Biomassa

O resíduo de acerola utilizado neste trabalho foi proveniente da indústria de polpas de frutas e sucos Fruteza, localizada no estado de São Paulo. O resíduo de acerola apresentou teor de umidade próximo a 80% (base úmida); o mesmo foi seco em estufa a 105 °C, triturado e peneirado, a fim de obter partículas com granulometria entre 0,125 e 2,00 mm, a fim de possibilitar a comparação dos resultados deste trabalho com o trabalho anterior realizado no Laboratório de Sistemas Particulados (LSP/FEQUI/UFU), em que foi utilizada a técnica convencional da HTC (NOGUEIRA, 2020) e o mesmo lote de material (resíduo de acerola).

A Figura 3.1 apresenta o resíduo de acerola antes e após os processos de redução de tamanho e separação granulométrica.



Figura 3.1 – Resíduo de acerola (a) antes e (b) depois da trituração e separação.

3.2 Solvente Eutético – Cloreto de Colina:Ureia

O solvente eutético utilizado neste trabalho foi sintetizado por meio da mistura entre Cloreto de Colina e Ureia (ChCl:Ureia), na razão molar de 1:2. A preparação do DES foi realizada em reator fechado (Figura 3.3), com agitação de 900 rpm, temperatura de 110 °C e tempo de reação de 30 minutos (Alhassan, Kumar, & Bugaje, 2016a). A escolha da razão molar foi baseada no baixo ponto de fusão (12 °C) atingida por esta mistura (Abbott et al., 2003).

A mistura formada apresentou massa específica igual a 1,22 g/cm³, bem como aspecto viscoso, sem coloração e na temperatura ambiente apresenta-se no estado líquido (Figura 3.2).

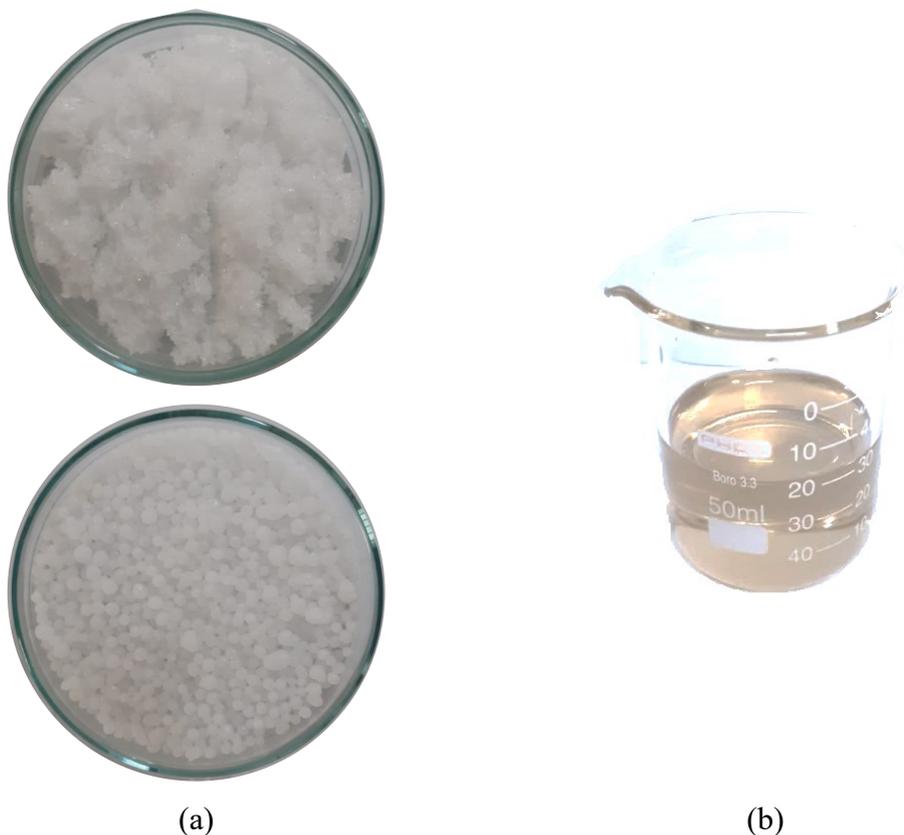


Figura 3.2 – DES à base de ChCl:Ureia (a) antes e (b) depois da síntese.

3.3 Carbonização Hidrotérmica – HTC

Na Figura 3.3a está apresentado o esquema utilizado para fabricação e montagem do aparato experimental utilizado na HTC. O reator fabricado para o processo de HTC (volume útil = 300 cm³), bem como o sistema de agitação por chapa magnética, está mostrado na Figura 3.3b.

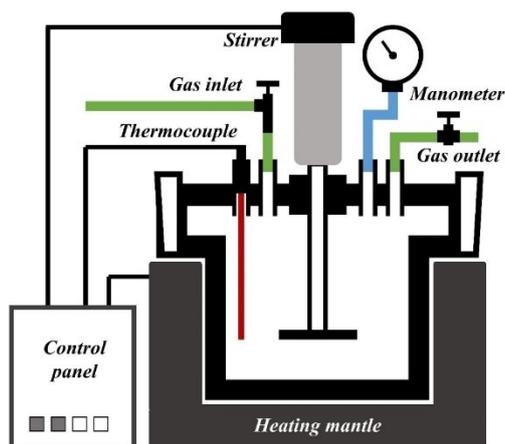


Figura 3.3a – Esquema do aparato experimental para HTC.

Fonte: (Santos Santana et al., 2020).

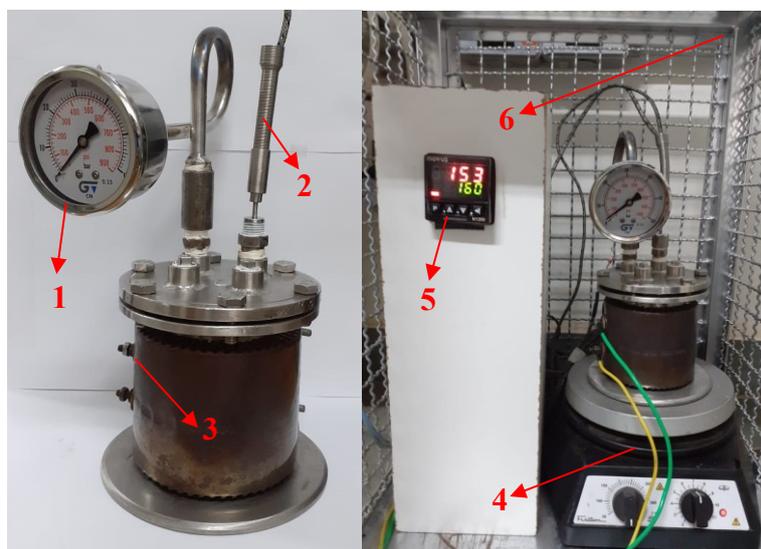


Figura 3.3b – Reator utilizado no processo de HTC.

1 – manômetro; 2 – termopar; 3 – resistência elétrica em coleira para aquecimento; 4 – agitador magnético; 5 – controlador de temperatura PID (proporcional-integral-derivativo); 6 – gaiola de proteção.

Nos testes experimentais, foram utilizados massa constante de biomassa (5 g) e o somatório das massas de água destilada e solvente eutético foram as mesmas em todos experimentos (50 g). A porcentagem de solvente eutético (DES) foi estabelecida baseando-se apenas na massa total dos reagentes líquidos (50 g). Os três precursores (resíduo de acerola + água destilada + DES) foram adicionados no interior no reator, e depois, o mesmo foi devidamente fechado e a taxa de agitação ajustada na condição ótima do trabalho anterior 1.500 rpm (NOGUEIRA, 2020).

Então, o sistema foi ligado e, ao atingir a temperatura desejada, iniciou-se a contagem do tempo de reação (temperatura e tempo de reação são variáveis investigadas e seus níveis serão informados na sequência). Ao final da reação, o sistema foi desligado, aguardou-se o resfriamento, em seguida, foi realizada a despressurização. O tempo cronometrado para reação compreendeu o momento em que a temperatura fixada para o experimento foi atingida até o instante em que a coleira de aquecimento foi desligada. A taxa de aquecimento foi fixada em 17,5 °C/min em todos os experimentos.

O produto sólido foi separado por filtração a vácuo com papel filtro (4 – 12 mm), lavado com 50 mL de água destilada, seco em estufa a 105 °C e, por fim, armazenado para posterior análise. O rendimento sólido (SY) foi determinado de acordo com a Equação 3.3a:

$$SY(\%) = \frac{m_{HC}}{m_{BIO}} \times 100 \quad (3.3a)$$

Em que: m_{HC} é a massa de hidrocarvão seco e m_{BIO} é a massa da biomassa seca.

As condições operacionais de cada teste experimental foram determinadas por meio do Planejamento Composto Central (PCC) com 3 variáveis independentes: temperatura (T), tempo de residência (t) e porcentagem de solvente eutético (DES). As faixas experimentais escolhidas para cada variável foram determinadas com base em testes preliminares, restrições operacionais e trabalhos prévios (Ding et al., 2020; Nogueira et al., 2019; Wu et al., 2019; Xu, Guo, Xiao, Zeng, & Xue, 2019).

Na Tabela 3.3 estão apresentados os níveis codificados de cada variável do PCC e seus valores reais correspondentes. Os níveis das variáveis codificadas X_1 , X_2 e X_3 estão correlacionados com as variáveis decodificadas T ($^{\circ}\text{C}$), t (h) e DES (%), respectivamente, os quais podem ser obtidos por meio das Equações 3.3b, 3.3c e 3.3d. Foi utilizado o alfa de rotabilidade = 1,68 e duas réplicas no ponto central.

Tabela 3.3 – Planejamento Composto Central.

Variáveis codificadas	Variáveis decodificadas	Níveis				
		$-\alpha = -1,68$	-1	0	+1	$+\alpha = +1,68$
X_1	T ($^{\circ}\text{C}$)	136	160	195	230	254
X_2	t (h)	0,5	1,2	2,2	3,2	4,0
X_3	DES (%)	6	20	40	60	74

$$X_1 = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 195}{35} \quad (3.3b)$$

$$X_2 = \frac{t(\text{h}) - 2,2}{1} \quad (3.3c)$$

$$X_3 = \frac{\text{DES}(\%) - 40}{20} \quad (3.3d)$$

As variáveis respostas consideradas neste trabalho foram o rendimento de sólidos (SY) e o poder calorífico superior dos hidrocarbões (PCS).

3.4 Caracterização da biomassa e do hidrocarbão

O hidrocarbão foi caracterizado neste trabalho por meio das seguintes análises: Poder Calorífico Superior (PCS), FTIR, Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Imediata e determinação do teor de Grupos Funcionais Oxigenados Totais (OFG).

O Poder Calorífico Superior (PCS) foi determinado por meio da Equação 3.4 (Parikh, Channiwala, & Ghosal, 2005) utilizando dados da análise imediata, com intuito de atestar sua potencialidade como combustível sólido.

A Análise Imediata foi realizada de acordo com a norma ASTM D3172-89 (ASTM, 2002) com o intuito de determinar os teores de materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF).

$$PCS(MJ/ Kg) = 0,3536 \cdot CF + 0,1559 \cdot MV - 0,0078 \cdot CZ \quad (3.4)$$

Análise de FTIR foi realizada a fim de identificar grupos funcionais e ligações químicas presentes nas amostras. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro IR Prestige-21 (*Shimadzu*) no intervalo de 4000 – 400 cm^{-1} com pastilhas de KBr (brometo de potássio) com o número de varreduras de 32 *scans* e a resolução de 4 cm^{-1} . A razão amostra/KBr foi mantida constante em 2,5% a fim de permitir comparação da intensidade dos espectros.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador termogravimétrico TGA/DTG-50H, marca *Shimadzu*, sob o fluxo contínuo de gás hélio (He), a uma taxa de 50 mL/min, utilizando aproximadamente 5 mg de material passante pela peneira de 100 mesh ($< 0,15$ mm). O material, previamente seco, foi aquecido a partir da temperatura ambiente (~ 25 °C) até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 15 °C/min.

A titulação de Boehm foi realizada a fim de determinar o teor de grupos funcionais oxigenados totais. Resumidamente, colocou-se 0,1 g da amostra em 30 mL de solução 0,1 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH). As misturas foram agitadas à temperatura ambiente durante 24 h. Em seguida, cada solução foi filtrada e o excesso foi titulado com ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L. Na titulação de Boehm, assume-se que NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos. O teor de grupos funcionais oxigenados totais (OFG) foi determinado como sendo a soma dos teores de grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos (NOGUEIRA, 2020).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada com a finalidade de obter informações morfológicas da biomassa e do hidrocarvão. As amostras foram fixadas em *stubs* de alumínio com fita dupla face de carbono e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (*Carl Zeiss*, modelo EVO MA10) sob 10 KV e uma distância de trabalho de 10 mm.

3.5 Caracterização do bio-óleo

A identificação dos compostos presentes no bio-óleo deu-se por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS), modelo QP2010 Plus, marca *Shimadzu*. Uma alíquota do bio-óleo foi diluída em metanol, posteriormente, filtrado com filtro seringa no processo de transferência da amostra para o *vial* de análise. A coluna utilizada foi Rtx-1701 GC 195 (60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) e o gás de arraste foi o He com fluxo de 1,56 mL/min. A temperatura do injetor foi mantida a 250 °C e a razão de *split* empregada foi de 1:30. A temperatura inicial do forno do cromatógrafo foi de 45°C até atingir a temperatura final de 280°C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, permanecendo na temperatura final por 10 minutos. Os compostos do bio-óleo foram identificados com base na biblioteca NIST versão 05 com índice de similaridade maior que 80%.

3.6 Análise Estatística e Otimização

A análise estatística dos resultados obtidos na HTC de resíduo de acerola foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA) e técnicas de regressão múltipla. As equações de predição das variáveis respostas da HTC em função das variáveis independentes foram o rendimento de sólidos e o poder calorífico do hidrocarvão, SY (%) e PCS (MJ/Kg), respectivamente.

Na análise estatística foi empregado o teste de hipótese (t de *Student*) e teste de Fisher (teste F). Um fator ou interação entre os fatores foi considerado significativo quando o valor do F calculado foi maior que o valor tabelado para os respectivos graus de liberdade e se o valor de p satisfizesse a relação $p < 0,10$ para o nível de confiança de 90%.

O estudo de otimização da HTC foi realizado por meio da Função Desejabilidade, a qual proporciona a otimização de múltiplas respostas (Derringer & Suich, 1980). A Função Desejabilidade permite a maximização ou minimização de uma resposta convertendo-a em uma função composta com valores variando de 0 a 1. O menor valor significa que a resposta é completamente indesejável e o maior valor indica um processo totalmente otimizado (Ronix et al., 2017).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais obtidos por meio da HTC do resíduo de acerola, bem como a interpretação dos mesmos por meio de ferramentas de análise estatística. Também estão apresentados os resultados das caracterizações do hidrocarvão e do bio-óleo referente aos testes dos pontos axiais e central do PCC.

4.1 Carbonização Hidrotérmica – HTC

As condições operacionais geradas pelo PCC da Tabela 3.3 para cada teste experimental, bem como os respectivos resultados obtidos na HTC do resíduo de acerola, estão apresentados na Tabela 4.1. O número de condições diferentes nos testes experimentais foi igual a 15, sendo 2 repetições no ponto central (testes 15 e 16).

Tabela 4.1 – Planejamento Experimental para HTC com solvente eutético.

Teste	Variáveis operacionais			pH -	P (bar)	Variáveis respostas	
	T (°C)	t (h)	DES (%)			SY (%)	PCS (MJ/Kg)
1	160	1,2	20	8,8	1,70	66,37	17,98
2	160	1,2	60	9,6	0,55	68,52	17,80
3	160	3,2	20	8,7	3,33	62,37	18,00
4	160	3,2	60	9,6	1,50	64,03	18,51
5	230	1,2	20	8,8	21	58,88	18,93
6	230	1,2	60	9,5	25	59,30	18,57
7	230	3,2	20	8,7	21	57,79	20,66
8	230	3,2	60	9,5	21	55,61	19,48
9	136	2,2	40	8,9	3,5	65,62	18,25
10	254	2,2	40	8,9	37	52,43	19,11
11	195	0,5	40	9,0	10	62,98	18,22
12	195	4,0	40	9,0	15	60,85	19,27
13	195	2,2	6	8,4	8	62,92	18,95
14	195	2,2	74	9,8	9	61,02	17,78
15	195	2,2	40	9,0	15	61,43	19,25
16	195	2,2	40	9,0	15	61,89	18,83

O pH da mistura água + DES foi medido antes da biomassa ser adicionada e o valor registrado foi proporcional à quantidade de DES. Observa-se na Tabela 4.1 que o valor do pH ficou entre 8 e 10, ou seja, todos os testes experimentais foram realizados em meio básico. Uma vez que a água utilizada apresentava pH neutro ($\text{pH} \approx 7$), estes resultados encontrados para o pH inicial do meio reacional comprovam que o DES utilizado possui caráter básico, pois a ureia é um composto básico (Abbott et al., 2003).

Na HTC de resíduo de acerola, com o meio reacional formado apenas por água destilada e a biomassa, registrou-se valores de pressão próximos aquele equivalente ao vapor de água saturado (NOGUEIRA, 2020). Dessa forma, consultando a tabela de propriedades termodinâmicas do vapor de água saturado, encontram-se os seguintes valores de pressão para as temperaturas utilizadas nos experimentos: 3,3 bar (136 °C); 6,2 bar (160 °C); 14,0 bar (195 °C); 28,0 bar (230 °C) e 43,0 bar (254 °C) (SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, 2007).

Analisando os valores das pressões atingidas no interior do reator durante a HTC de resíduo de acerola na presença de DES, registrados na Tabela 4.1, pode-se dizer que na maioria dos testes experimentais a pressão do sistema foi menor que a pressão do vapor de água saturado na respectiva temperatura do teste, exceto para os testes 9, 12, 15 e 16, em que foram registrados valores superiores a esta pressão.

O tempo de reação (> 2 horas) e a porcentagem de DES utilizada (40% DES) nestes testes podem justificar a pressão atingida nos mesmos, em decorrência de possíveis reações secundárias na fase gasosa (Varma & Mondal, 2017) e da quantidade insuficiente de DES para abaixar a pressão de vapor da mistura água + DES, fazendo com que as propriedades da água pura fossem preponderantes. Além disso, a presença de oxigênio no interior do reator, antes do início da reação, pode ter afetado a pressão do sistema.

Tratando-se ainda da pressão operacional, observa-se que nos testes 1 a 4, realizados na temperatura de 160 °C, as pressões registradas foram mais baixas sob menores tempos de reação e também com maiores porcentagens de DES, ou seja, a medida que o tempo de reação aumenta, maiores quantidades de vapores são geradas e maiores pressões são atingidas. Comparando o teste 11 com os testes 12, 15 e 16 observa-se o mesmo comportamento. No entanto, maiores quantidades de DES (60% de DES) ocasionaram abaixamento representativo na pressão de vapor do sistema, tal como observado em outros trabalhos (Carmo et al., 2014; Khan et al., 2019; Lynam et al., 2012).

Já para os testes realizados na temperatura de 230 °C, testes 5 a 8, não foi observado o mesmo comportamento. As pressões foram praticamente iguais a 21 bar em todos estes experimentos. Nos testes 13 e 14, onde são empregados a menor e a maior quantidade de DES, 6% e 74%, respectivamente, também foram obtidos valores próximos de pressão (8 bar). Sendo assim, acredita-se que em temperaturas elevadas o DES não modifique de forma significativa a pressão de vapor do conjunto.

Estes resultados evidenciam que existe uma interação entre a temperatura e o solvente eutético ChCl:Ureia sobre a pressão do sistema.

4.1.1 Análise do rendimento de hidrocarvão (SY)

Ainda por meio da análise da Tabela 4.1 nota-se que sob menores temperaturas de HTC são obtidos maiores rendimentos de hidrocarvão, uma vez que em baixas temperaturas e curtos tempos de reação a biomassa não é degradada por completo e o rendimento de sólidos é favorecido (Guedes, Luna, & Torres, 2018; Varma & Mondal, 2017). O máximo rendimento de carvão (68,52%) foi obtido no teste número 2 (160 °C – 1,2 h – 60% DES).

A equação de predição do rendimento de sólidos em função das variáveis independentes significativas é representada pela Equação 4.1a. O coeficiente de correlação quadrática (R^2) foi igual a 0,95, ou seja, 95% da variabilidade dos resultados obtidos para o rendimento dos sólidos podem ser descritos por esta equação.

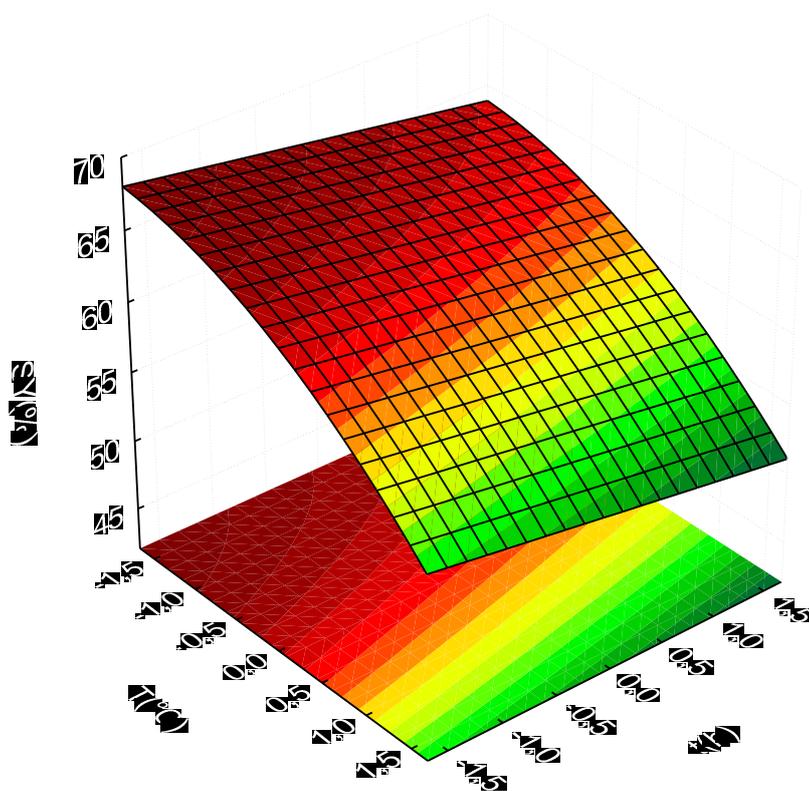
$$SY(\%) = 62,17 - 3,80 \cdot X_1 - 1,23 \cdot X_2 - 0,93 \cdot X_1^2 - 0,70 \cdot X_1 \cdot X_3 \quad (4.1a)$$

A variável codificada que apresenta maior influência sobre o rendimento de hidrocarvão é X_1 , seguida da X_2 e ambas com efeito linear negativo, ou seja, a medida que X_1 e X_2 aumentam, o rendimento de carvão diminui (tendo em conta que o efeito linear de X_1 é consideravelmente maior em comparação ao efeito de interação com X_3). Dessa forma, analisando os valores da coluna SY(%) da Tabela 4.1, observa-se que menores rendimentos de sólidos são obtidos em maiores valores de temperatura e tempo, tal como evidenciado nos testes 7, 8, 10 e 12. Este fato já é esperado, pois maiores

temperaturas e tempos de reação ocasionam maiores conversões de biomassa (Gonçalves Martins, Setter, Ataíde, Pires de Oliveira, & Magriotis, 2021; Nogueira et al., 2019).

A única variável com efeito quadrático foi X_1 . O efeito de interação significativo foi verificado entre as variáveis X_1 e X_3 . Vale ressaltar que, tal como discutido anteriormente na análise da pressão do sistema, os resultados obtidos neste trabalho evidenciam que o efeito de interação entre a temperatura e o solvente eutético influencia significativamente o processo de HTC.

Esses efeitos podem ser melhor visualizados por meio das superfícies de respostas, apresentadas na Figura 4.1a.



(i)

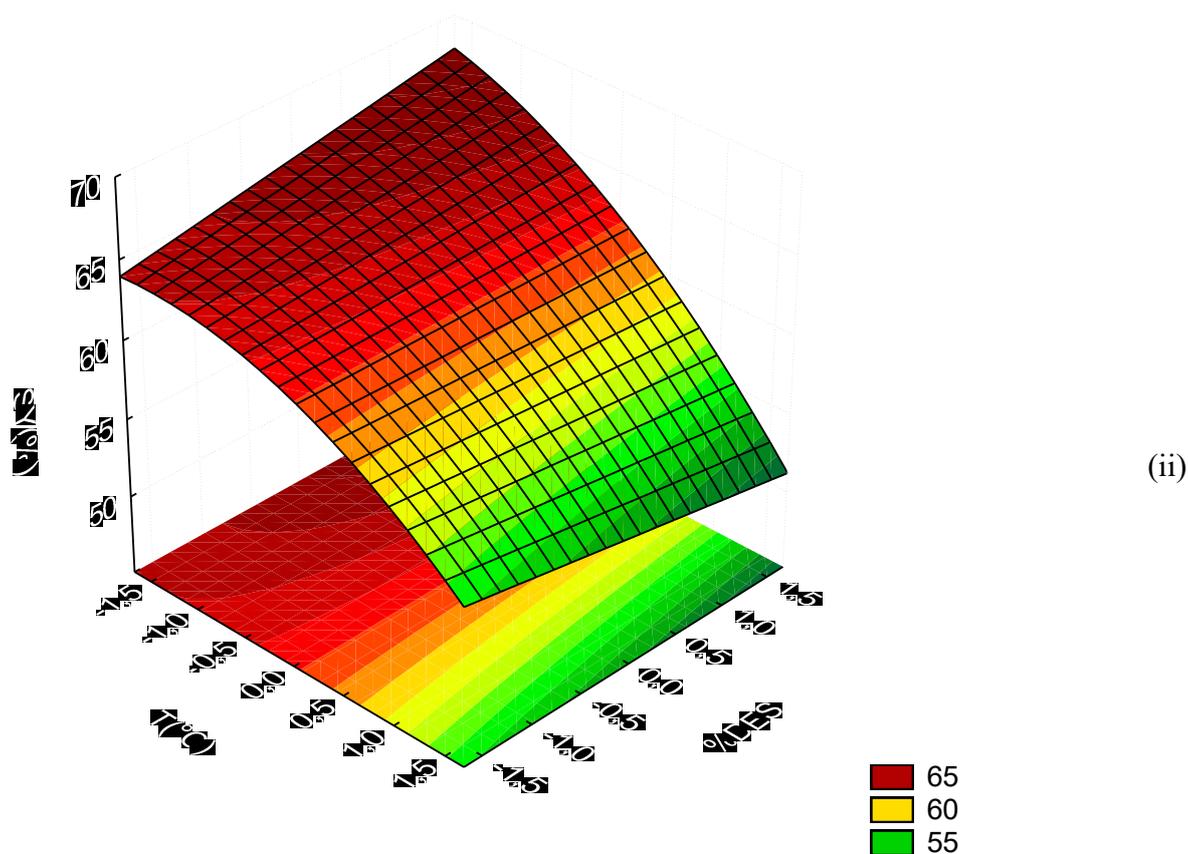


Figura 4.1a – Superfície resposta do rendimento de hidrocarvão em função das variáveis significativas: (i) T vs t e (ii) T vs %DES.

As inferências realizadas anteriormente, tendo por base a Equação 4.1a, podem ser confirmadas por meio da análise das superfícies de resposta da Figura 4.1a, por meio das regiões quente (vermelha) e fria (verde). A região quente refere-se aos maiores rendimentos de hidrocarvão, os quais, no primeiro gráfico (i), são obtidos em menores temperaturas e menores tempos de reação; e, no segundo gráfico (ii), em menores temperaturas e maiores %DES, uma vez que o DES aumenta a viscosidade do meio reacional, desfavorecendo a transferência de calor durante a reação de HTC e, por conseguinte, a decomposição térmica da biomassa. O efeito quadrático da variável X_1 é observado em ambos gráficos por meio da curvatura na lateral da superfície de resposta paralela ao eixo corresponde à $T(^{\circ}\text{C})$.

4.1.2 Análise do valor do poder calorífico (PCS)

O maior valor de PCS, 20,66 MJ/Kg, foi obtido no teste número 7 (230 °C – 3,2 h – 20% DES). Em comparação ao valor do PCS da biomassa resíduo de acerola (18,82 MJ/Kg), o poder calorífico foi melhorado em, no máximo, 10%, valor enquadrado dentro da faixa relatada na literatura (3 a 47%) (Lynam et al., 2011, 2012).

A equação de predição do valor do poder calorífico superior dos hidrocarbões em função das variáveis independentes significativas é representada pela Equação 4.1b. O coeficiente de correlação quadrática (R^2) foi igual a 0,72, ou seja, 72% da variabilidade dos resultados obtidos do poder calorífico superior dos hidrocarbões podem ser explicados por esta equação.

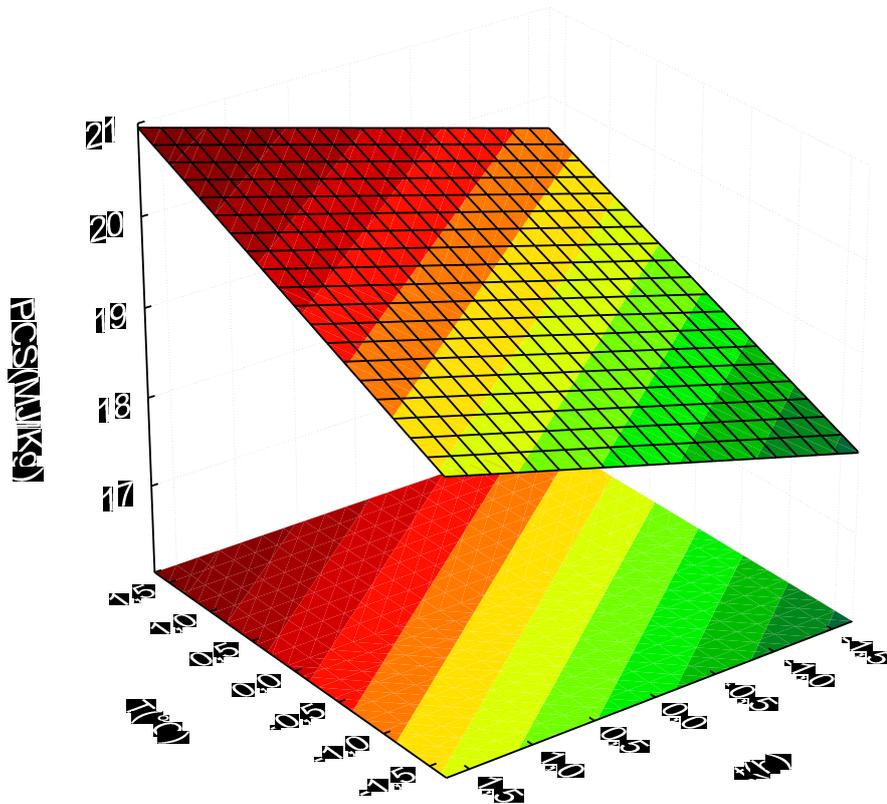
$$PCS(MJ/kg) = 19,43 + 0,52 \cdot X_1 + 0,39 \cdot X_2 - 0,26 \cdot X_3 \quad (4.1b)$$

As variáveis codificadas X_1 e X_2 apresentam efeitos lineares positivos sobre o valor de PCS dos hidrocarbões, ou seja, maiores temperaturas e tempos de reação favorecem o aumento do poder calorífico, uma vez que o processo de HTC reduz o conteúdo de oxigênio e hidrogênio da matéria-prima por meio das reações de desidratação e descarboxilação, aumentando a concentração de carbono fixo (Funke & Ziegler, 2010).

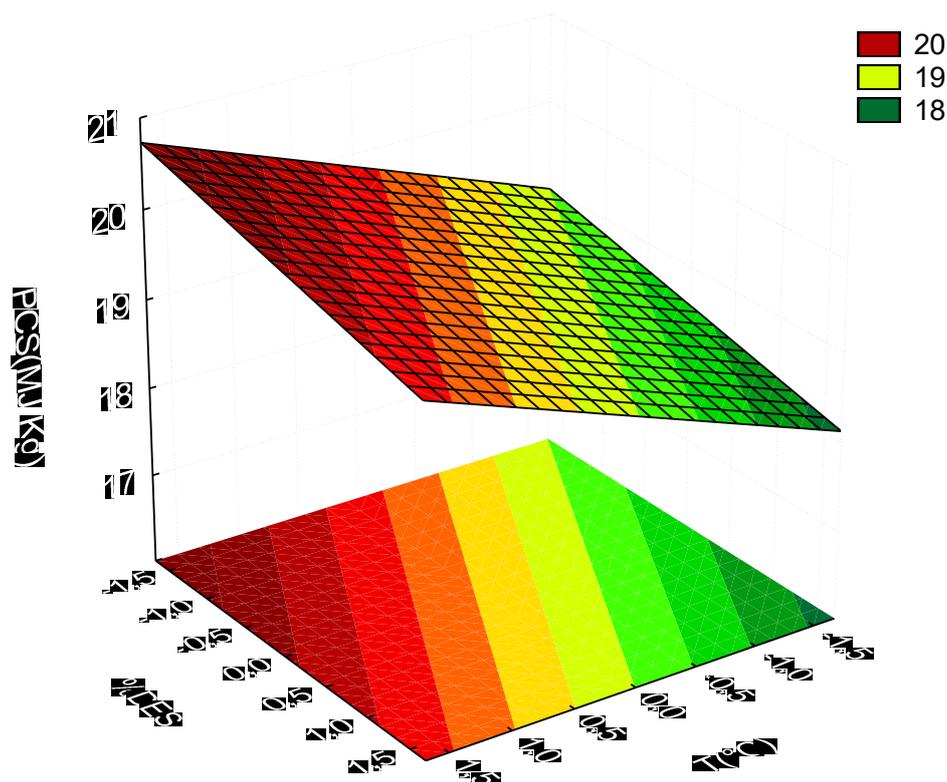
O efeito linear negativo de X_3 indica que a medida que a %DES aumenta, o valor do PCS diminui. Este fato pode ser comprovado ao comparar os testes 7 e 8, os quais foram realizados nas mesmas condições de temperatura e tempo, porém com 20% e 60% de DES, respectivamente. Dessa forma, pode-se dizer que a adição deste solvente eutético não contribuiu para melhoramento do PCS. Os efeitos quadrático e de interação não foram observados sobre esta variável resposta.

Vale ressaltar que os valores dos coeficientes de cada variável significativa foram menores que um, devido ao baixo valor obtido para o melhoramento energético (10%) e a pequena diferença entre os valores obtidos para esta resposta, como pode ser visto na coluna PCS da Tabela 4.1. Este fato também explica o menor valor de R^2 obtido para esta resposta.

Os efeitos significativos das variáveis analisadas sobre o PCS podem ser melhor visualizados por meio das superfícies de respostas, apresentadas na Figura 4.1b.



(i)



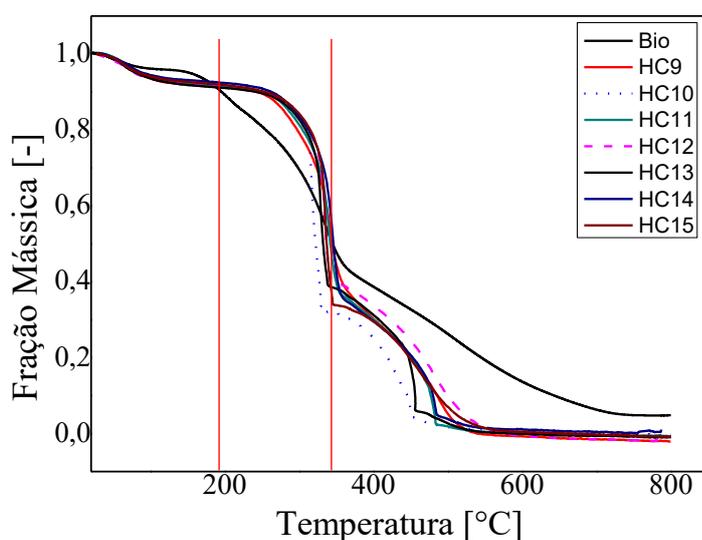
(ii)

Figura 4.1b – Superfície resposta do poder calorífico dos hidrocarvões em função das variáveis significativas: (i) T vs t e (ii) T vs %DES.

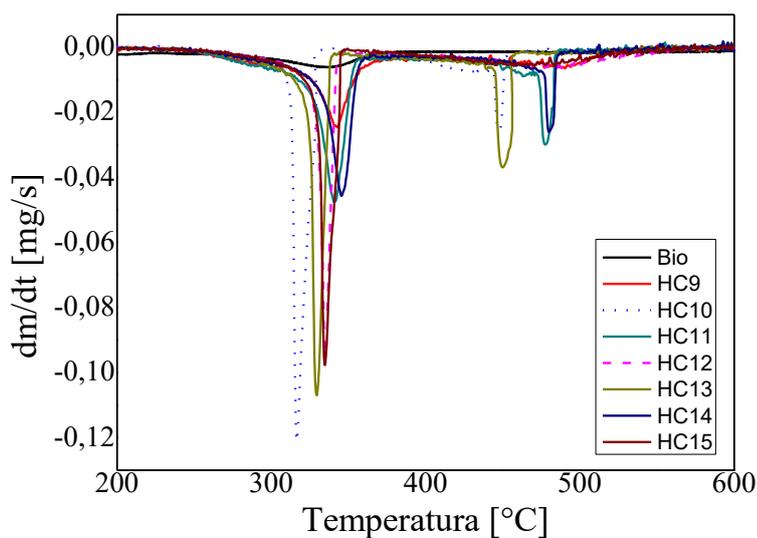
A região quente refere-se aos maiores valores de poder calorífico dos hidrocarvões, os quais, no primeiro gráfico (i), são obtidos em maiores temperaturas e maiores tempos de reação; e, no segundo gráfico (ii), em maiores temperaturas e menores %DES. Tal como discutido anteriormente, a viscosidade do DES utilizado nos experimentos pode ter prejudicado a transferência de calor durante a HTC e, tendo conhecimento de que o aumento da temperatura é fundamental em processos termoquímicos para volatilização dos componentes da biomassa e concentração de carbono fixo, o poder calorífico superior não foi melhorado de forma significativa. A superfície resposta é plana, corroborando com a ausência de termos quadráticos na equação 4.1b.

4.2 – Caracterização dos hidrocarbônios dos pontos axiais e central do PCC

Os hidrocarbônios dos pontos axiais (HC9, HC10, HC11, HC12, HC13 e HC14) e do ponto central (HC15) do PCC foram escolhidos para serem caracterizados por TGA/DTG, FTIR, Análise Imediata e OFG's, com o intuito de compará-los com a biomassa (BIO) de resíduo de acerola. Na Figura 4.2a estão representados os gráficos de TGA (a) e DTG (b) do resíduo de acerola e dos hidrocarbônios.



(a)



(b)

Figura 4.2a – TGA (a) e DTG (b) da biomassa e dos hidrocarbônios dos pontos axiais e central.

A proximidade entre as curvas de TGA revela que os resultados das análises térmicas dos hidrocarvões caracterizados são semelhantes. Para a amostra de biomassa, o início da perda de massa é registrado em temperaturas mais baixas comparadas às amostras de hidrocarvões (faixa de 200 a 350 °C). Esta ocorrência pode estar relacionada a maior concentração de moléculas termicamente estáveis nos hidrocarvões, tal como derivados da lignina. Após aproximadamente 350 °C, o decaimento da fração mássica dos hidrocarvões é mais acentuado comparado à biomassa. Este fato pode estar relacionado à existência de grande quantidade de DES adsorvido nos hidrocarvões e resíduos de celulose (Xiao et al., 2012).

Os picos registrados nas curvas de DTG referem-se aos constituintes da biomassa *in natura*, que permaneceram nos hidrocarvões após o processo de HTC, e principalmente, ao solvente eutético residual presente nos hidrocarvões. A posição dos picos das curvas de DTG, bem como as alturas dos mesmos, pode ser atribuído às condições operacionais de cada experimento, o que está relacionado com a composição de cada hidrocarvão e taxas de formação de voláteis.

Os espectros de infravermelho da biomassa e dos hidrocarvões estão apresentados na Figura 4.2b. Na Tabela 4.2a estão apresentadas as atribuições para cada banda vibracional identificadas nos espectros de FTIR.

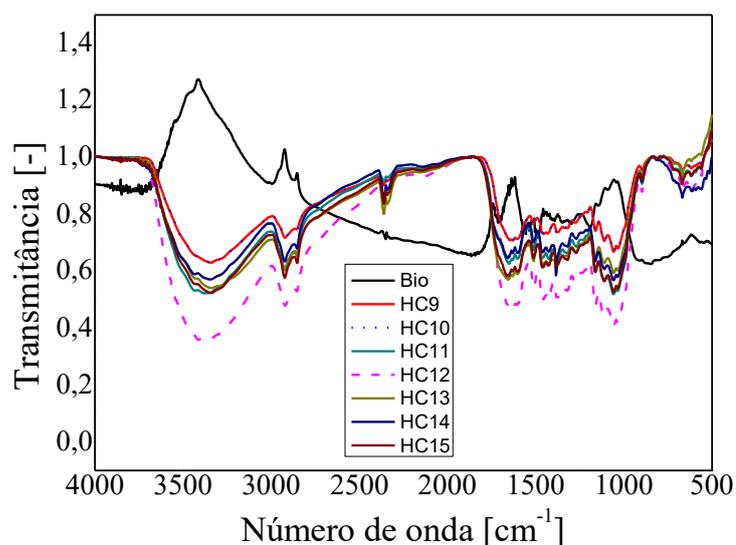


Figura 4.2b – FTIR da biomassa e dos hidrocarvões dos pontos axiais e central.

Tabela 4.2a – Atribuições das bandas vibracionais presentes nos espectros de FTIR dos hidrocarvões e biomassa do resíduo de acerola.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3381	Estiramento de grupos OH nas ligações de hidrogênio intramoleculares presentes na celulose
2923	Estiramento vibracional de grupos OH de fenóis, álcoois e água
2854	Estiramento simétrico dos grupos –CH ₂ presentes na celulose, hemiceluloses e lignina
2363	Estiramento assimétrico dos grupos –CH ₂ presentes na celulose, hemiceluloses e lignina
1634	Estiramento de grupos C=O de ácidos carboxílicos ésteres aromáticos presentes nas hemiceluloses
1513	Vibração de grupos C=C dos anéis aromáticos de lignina e/ou estiramento assimétrico de grupos C–O em COO– de carboxilatos alifáticos e/ou aromáticos
1446 e 1379	Ligações N–H (amidas) de origem proteica
1278	Deformações C–H de estruturas fenólicas (lignina) e alifáticas Relação com grupos metil
1162 a 1048	Estiramento C–O de grupo fenol e/ou arilmetiléteres (indicativo de cadeia principal da lignina)
	Combinação do estiramento C–O e deformação O–H de polissacarídeos presentes na celulose

Os resultados apresentados na Tabela 4.2a confirmam a composição lignocelulósica do material estudado. As principais bandas presentes nos espectros de infravermelho da Figura 4.2b evidenciam que os hidrocarvões apresentam composição majoritária à base de carbono e oxigênio, oriundos das estruturas de celulose, hemicelulose e lignina (Gonçalves Martins et al., 2021; Magriotis et al., 2014) e confirmam a presença do DES adsorvido após a reação de HTC (banda 1513 cm⁻¹).

Na Tabela 4.2b estão apresentados os teores de materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF), bem como a quantidade de grupos funcionais oxigenados (OFG) presentes nas amostras da biomassa e dos hidrocarvões.

Tabela 4.2b – Análise imediata e OFG's da biomassa e dos hidrocarbões dos pontos axiais e central.

Teste	Análise Imediata (%)				OFG (mmol/g)
	U (b.u.)	MV (b.s.)	CF (b.s.)	CZ (b.s.)	
1	6,91	86,92	12,54	0,54	-
2	6,40	86,77	12,12	1,12	-
3	6,29	84,97	13,49	1,55	-
4	6,36	84,25	15,21	0,55	-
5	5,50	81,37	17,67	0,96	-
6	5,58	81,84	16,48	1,69	-
7	4,84	65,37	29,71	4,92	-
8	5,34	75,13	22,03	2,84	-
Pontos Axiais e Central					
9	6,55	84,91	14,21	0,88	6,49±0,01 ^a
10	5,40	78,54	19,47	1,99	4,00±0,40 ^b
11	5,70	85,85	13,67	0,48	4,66±0,41 ^{bc}
12	5,35	79,18	19,62	1,20	5,04±0,42 ^{cd}
13	5,73	81,43	17,72	0,85	4,57±0,01 ^{bcd}
14	5,97	87,33	11,81	0,86	4,88±0,21 ^{cde}
15	5,28	83,35	19,50	0,15	4,22±0,21 ^{bc}
BIO	5,48	79,09	18,40	2,52	4,78±0,01 ^{cd}

b.u. = base úmida; b.s. = base seca

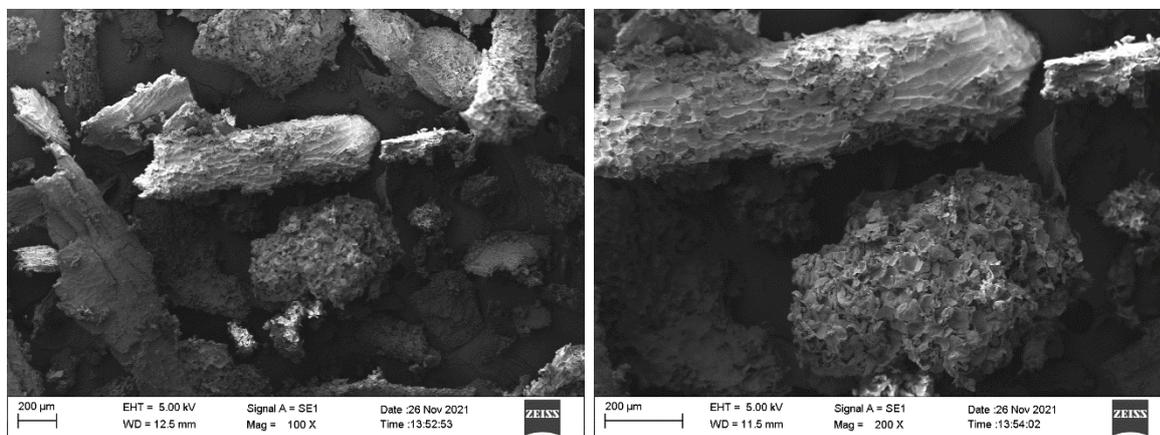
Os resultados obtidos na análise imediata dos hidrocarbões, principalmente no que tange ao percentual de carbono fixo, corrobora com os valores de poder calorífico superior da Tabela 4.1, ou seja, maiores porcentagens de CF estão associados a maiores valores de PCS. Observa-se também altos valores de materiais voláteis presentes nestes hidrocarbões, o que pode estar associado à impregnação do solvente eutético na superfície dos hidrocarbões.

A presença dos grupos funcionais oxigenados (OFG's), cuja quantificação está apresentada na última coluna da Tabela 4.2b, corrobora com os resultados da análise de FTIR, por meio da qual foram detectados grupos oxigenados (Tabela 4.2a).

A verificação da existência de diferenças estatísticas entre os valores encontrados para OFG's dos hidrocarbões da Tabela 4.2b foi realizada por meio do teste de comparação entre médias *t-student* ($p < 0,05$). As letras diferentes indicam diferença estatística entre os resultados de OFG's com confiança de 95%.

Dessa forma, verifica-se que houve diferença significativa entre o teor de OFG's da biomassa para os hidrocarbões dos testes 9 e 10. O maior valor de OFG's para o hidrocarbão foi obtido no teste 9, o qual foi realizado na menor temperatura (136 °C) entre todos os experimentos, tendo um valor significativamente superior ao da biomassa *in natura*. De maneira oposta, o menor valor de OFG's foi obtido no teste 10, o qual foi realizado na maior temperatura (254 °C), apesar do teste 10 ser estatisticamente igual aos testes 11, 13 e 15. Sendo assim, pode-se dizer que a HTC na presença de solvente eutético favorece a formação dos OFG's em baixas temperaturas de reação, uma vez que o aumento de temperatura proporciona a obtenção de compostos com baixo teor de oxigênio (Tekin et al., 2014).

Na Figura 4.2c está apresentada a micrografia da biomassa (resíduo de acerola) e do hidrocarbão do ponto central da HTC obtidas por MEV.



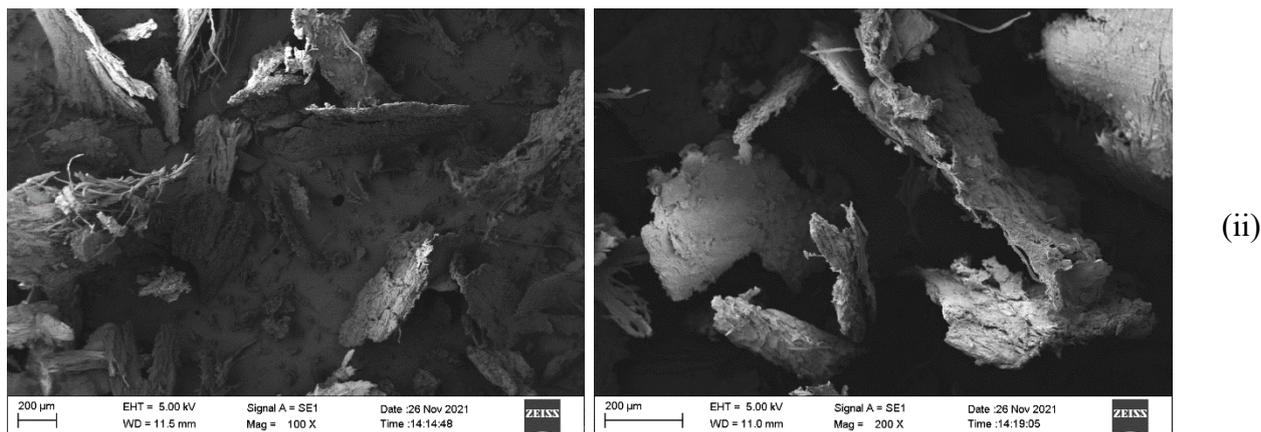


Figura 4.2c – Microscopia eletrônica de varredura: (i) biomassa resíduo de acerola e (ii) hidrocarvão do ponto central.

Comparando as estruturas morfológicas da biomassa (i) e do hidrocarvão (ii) da Figura 4.2c observa-se que o resíduo de acerola apresenta uma estrutura semelhante à colmeia, enquanto que a estrutura do hidrocarvão é formada por regiões fibrosas, decorrentes do processo de degradação da estrutura polimérica da biomassa, e outras regiões compactas e praticamente isentas de poros, as quais podem estar associadas à impregnação do solvente eutético sobre a superfície do hidrocarvão. A micrografia do hidrocarvão corrobora com os resultados das análises de FTIR e Imediata, nas quais foram detectados constituintes do DES nos hidrocarbões da HTC de resíduo de acerola.

A ausência de estrutura porosa em biocarvão não é vantajosa, uma vez que isto inviabiliza sua aplicação em processos de adsorção. Dessa forma, faz-se necessário uma melhor lavagem do hidrocarvão após HTC para completa remoção do DES.

4.3 – Caracterização dos bio-óleos dos pontos axiais e central do PCC

A fase líquida obtida na HCT do resíduo de acerola foi caracterizada por CG-MS. Os testes do ponto central (testes 15 e 16) foram escolhidos para serem analisados a fim de identificar os compostos presentes nesses bio-óleos. Na Figura 4.3 está representado os cromatogramas e na Tabela 4.3 têm-se a identificação dos compostos.

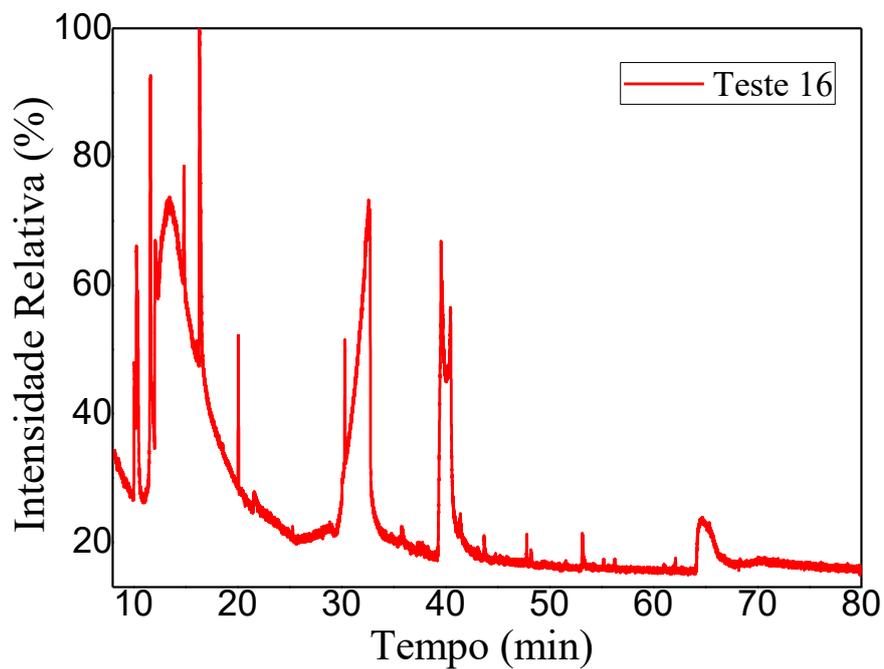
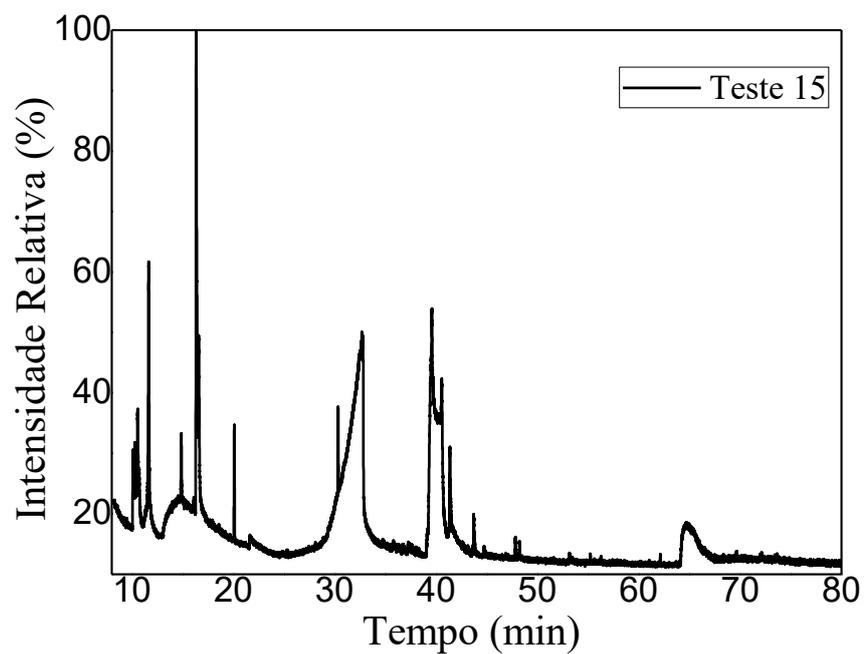


Figura 4.3 – Cromatogramas dos compostos identificados na fase líquido do bio-óleo da carbonização hidrotérmica do ponto central.

Tabela 4.3 – Identificação dos compostos da fase líquida do bio-óleo do ponto central.

Tempo retenção (min)	Porcentagem de Área (%)		Composto
	Teste 15	Teste 16	
10,076	-	1,2	Acetic acid
10,288	-	0,7	Octane
10,416	1,6	1,3	Acetic acid
11,501	1,7	18,0	N,N-Dimethyl-2-aminoethanol
14,858	7,0	3,1	2-Butanone, oxime
15,278	9,1	3,6	Succinic anhydride
16,096	-	2,0	Pyrrrole
16,358	5,5	3,9	Carbamic acid, methyl ester
17,948	-	5,5	Diazene, dimethyl-
18,566	-	2,7	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-methylpropyl ester
18,849	-	4,6	Choline Chloride
20,087	-	0,8	Decane
32,647	24,8	14,5	N,N-Dimethyl-2-aminoethanol
39,592	9,5	4,6	Allantoic acid
40,492	3,3	4,2	Urea
41,437	5,7	5,5	2-Furancarboxylic acid, anhydride
64,545	23,5	13,2	1,3,5-Triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione

A partir da análise da Tabela 4.3 é possível observar que a fase orgânica líquida resultante do processo de carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola apresenta compostos de interesse da indústria química obtidos em processos termoquímicos de conversão, os quais podem ser classificados em cetonas, furanos, ácidos, álcoois e fenóis.

Além disso, nota-se também que foi identificado o solvente eutético (cloreto de colina e ureia), o qual foi lixiviado para fase líquida junto ao bio-óleo. Outros compostos decorrentes da reação entre o solvente eutético e substâncias presentes no bio-óleo também foram identificados.

4.4 – Estudo de Otimização da HTC com DES

A partir dos resultados obtidos para as variáveis respostas SY (%) e PCS (MJ/Kg) foi realizado um estudo da otimização multi-resposta da HTC de resíduo de acerola assistida por solvente eutético ChCl:Ureia, por meio da função Desejabilidade (Derringer & Suich, 1980).

Na Figura 4.4 estão apresentados os resultados da otimização para a maximização simultânea de SY e PCS, uma vez que maior quantidade de hidrocarvão e maior poder calorífico dos hidrocarvões são desejados. Entretanto, uma condição que maximiza isoladamente SY(%), não necessariamente maximizaria o PCS, por isso a escolha de uma técnica de otimização multi-resposta.

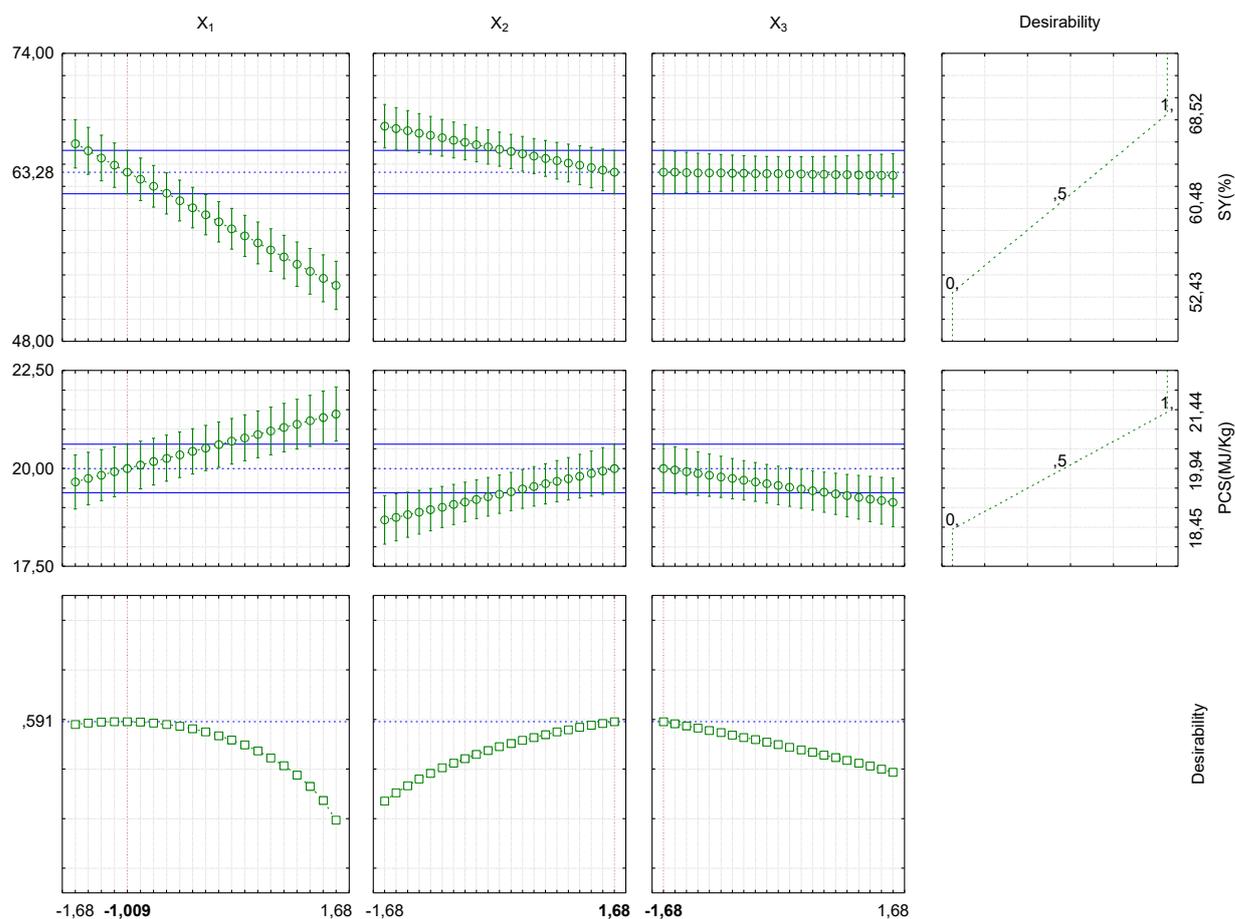


Figura 4.4 – Otimização da HTC de resíduo de acerola por Desejabilidade para maximização simultânea do rendimento (SY%) e poder calorífico (PCS).

Observa-se que as condições ótimas encontradas foram: $X_1= 1,009$ ($T= 160$ °C), $X_2= 1,68$ ($t= 4$ h) e $X_3= -1,68$ (%DES= 6%). Dessa forma, menores temperaturas, menores quantidades de DES e maiores tempos de reação favorecem, simultaneamente, o rendimento de sólidos e o poder calorífico.

Utilizando estes valores ótimos nas equações de regressão 4.1a e 4.1b obtém-se valores iguais a 63,28% de rendimento de sólidos e 20,00 MJ/kg de poder calorífico. Observa-se que esta condição favorece mais o poder calorífico do que o rendimento de sólidos, uma vez que o PCS do ponto ótimo se aproxima do maior valor de PCS obtido nos testes experimentais.

Vale ressaltar que na literatura relata-se que a utilização de solventes eutéticos em processos hidrotérmicos proporciona benefícios em relação a redução da pressão operacional e melhorias nas propriedades físico-química do hidrocarvão, tal como o poder calorífico, porém relatos sobre o rendimento final de sólidos ainda não encontra-se amplamente difundido (Huang et al., 2020; Rieland & Love, 2020; Volpe & Fiori, 2017).

A fim de verificar se os valores preditos pelas equações de regressão foram condizentes com aqueles observados experimentalmente, um teste experimental foi realizado nas condições ótimas. Os resultados experimentais e valores preditos para SY(%) e PCS estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Comparação entre valores experimental e predito das variáveis resposta %SY e PCS após otimização.

Variável resposta	Valor experimental	Valor predito	Erro
SY (%)	65,00	63,30	- 2,70%
PCS (MJ/kg)	19,70	20,00	+ 1,50%

Observa-se que os desvios dos valores preditos pelas equações de regressão na condição ótima em relação aos valores experimentais foram inferiores a 3%. Ou seja, por meio das equações de regressão foi possível predizer com sucesso os valores das variáveis resposta %SY e PCS para HTC do resíduo de acerola assistida por solvente eutético. Além disso, a metodologia de otimização multi-resposta utilizada neste trabalho foi satisfatória, apesar do valor de rendimento de sólidos ter sido inferior ao máximo obtido no teste experimental do PCC da Tabela 4.1.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Em geral, nos testes experimentais da HTC, a pressão do sistema foi menor que a pressão do vapor de água saturado (HTC convencional), na respectiva temperatura do teste.

O maior valor de rendimento de carvão (68,52%) foi obtido nas condições operacionais de temperatura (T) de 160 °C, tempo de residência (t) igual a 1,2 h e porcentagem de solvente eutético (DES) de 60%.

O maior valor de PCS foi 20,66 MJ/Kg. O poder calorífico foi melhorado em, no máximo, 10%, valor enquadrado dentro da faixa relatada na literatura (3 a 47%).

A formação de OFG's na HTC de resíduo de acerola na presença de solvente eutético foi favorecida em baixas temperaturas de reação.

Na análise do bio-óleo foram identificados os constituintes do solvente eutético (cloreto de colina e ureia) e outros compostos decorrentes da reação entre o solvente eutético e substâncias presentes no bio-óleo.

As condições ótimas encontradas foram T= 160 °C, t= 4 h e DES= 6%. Dessa forma, menores temperaturas e quantidades de DES e maiores tempos de reação favorecem, simultaneamente, o rendimento de sólidos e o poder calorífico.

Sendo assim, conclui-se que o uso deste solvente eutético na HTC de resíduo de acerola proporcionou redução da pressão operacional, tornando o processo mais seguro e econômico. No entanto, estudos com outros sais iônicos fazem-se necessários, objetivando-se melhorias mais significativas das propriedades do hidrocarvão, tal como o poder calorífico.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a aplicação de líquidos iônicos e outros tipos de solventes eutéticos;
- Compreender melhor a interação temperatura x solvente eutético;
- Estudar a possibilidade do reuso da água;
- Avaliar a viabilidade econômica destes processos de HTC;
- Estudar a estratégia de recuperação e reuso de líquidos iônicos e solventes eutéticos.

REFERÊNCIAS

- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(29), 9142–9147. doi: 10.1021/ja048266j
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, (1), 70–71. doi: 10.1039/b210714g
- Alhassan, Y., Kumar, N., & Bugaje, I. M. (2016a). Catalytic upgrading of waste tire pyrolysis oil via supercritical esterification with deep eutectic solvents (green solvents and catalysts). *Journal of the Energy Institute*, *89*(4), 683–693. doi: 10.1016/j.joei.2015.05.003
- Alhassan, Y., Kumar, N., & Bugaje, I. M. (2016b). Hydrothermal liquefaction of de-oiled *Jatropha curcas* cake using Deep Eutectic Solvents (DESs) as catalysts and co-solvents. *Bioresource Technology*, *199*, 375–381. doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.116
- Andrade, L. A., Barrozo, M. A. S., & Vieira, L. G. M. (2016). Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. *Industrial Crops and Products*, *85*, 174–180. doi: 10.1016/j.indcrop.2016.03.004
- ASTM. (2002). ASTM D3172-89: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM*.
- Bach, Q.-V., & Skreiberg, Ø. (2016). Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *54*, 665–677. doi: 10.1016/J.RSER.2015.10.014
- Basso, D., Patuzzi, F., Castello, D., Baratieri, M., Rada, E. C., Weiss-Hortala, E., & Fiori, L. (2016). Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization. *Waste Management*, *47*, 114–121. doi: 10.1016/j.wasman.2015.05.013
- Borel, L. D. M. S., Lira, T. S., Ribeiro, J. A., Ataíde, C. H., & Barrozo, M. A. S. (2018). Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinetic study and products identification. *Industrial Crops and Products*, *121*, 388–395. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.05.051

- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.048
- Cao, X., Ro, K. S., Libra, J. A., Kammann, C. I., Lima, I., Berge, N., ... Mao, J. (2013). Effects of Biomass Types and Carbonization Conditions on the Chemical Characteristics of Hydrochars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(39), 9401–9411. doi: 10.1021/jf402345k
- Carmo, A. M. L., Stroppa, P. H. F., Corrales, R. C. N. R., Barroso, A. B. N., Ferreira-Leitãob, V. S., & Silva, A. D. (2014). Synthesis of 1,2,3-triazolium-based ionic liquid and preliminary pretreatment to enhance hydrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(11), 2088–2093. doi: 10.5935/0103-5053.20140198
- Castello, D., Kruse, A., & Fiori, L. (2014). Supercritical water gasification of hydrochar. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1864–1875. doi: 10.1016/j.cherd.2014.05.024
- Chen, Z., & Wan, C. (2018). Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment. *Bioresource Technology*, 250(November 2017), 532–537. doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.066
- Choudhary, B. C., Paul, D., Borse, A. U., & Garole, D. J. (2017). Recovery of palladium from secondary waste using soluble tannins cross-linked Lagerstroemia speciosa leaves powder. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(7), 1667–1677. doi: 10.1002/jctb.5163
- Derringer, G., & Suich, R. (1980). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214–219. doi: 10.1080/00224065.1980.11980968
- Ding, K., Han, J., Gao, X., Wang, L., Zhou, L., Qu, R., & He, X. (2020). An ionic liquid-present hydrothermal method for preparing hawthorn sherry ball shaped palladium (Pd)-based composite catalysts for ethanol oxidation reaction (EOR). *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1930–1939. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.110

- Elliott, D. C., Biller, P., Ross, A. B., Schmidt, A. J., & Jones, S. B. (2015). Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresource Technology*, *178*, 147–156. doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.132
- Embrapa. (2020). Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Retrieved from <https://www.embrapa.br/grandes-contribuicoes-para-a-agricultura-brasileira/frutas-e-hortalicas>
- Francisco, M., van den Bruinhorst, A., & Kroon, M. C. (2012). New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing. *Green Chemistry*, *14*(8), 2153. doi: 10.1039/c2gc35660k
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *4*(2), 160–177. doi: 10.1002/bbb.198
- Garcia-Garcia, G., Woolley, E., Rahimifard, S., Colwill, J., White, R., & Needham, L. (2017). A Methodology for Sustainable Management of Food Waste. *Waste and Biomass Valorization*, *8*(6), 2209–2227. doi: 10.1007/s12649-016-9720-0
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *81*, 1378–1392. doi: 10.1016/J.RSER.2017.05.178
- Gonçalves Martins, J. P., Setter, C., Ataíde, C. H., Pires de Oliveira, T. J., & Magriotis, Z. M. (2021). Study of pequi peel pyrolysis: Thermal decomposition analysis and product characterization. *Biomass and Bioenergy*, *149*, 106095. doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106095
- Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *129*, 134–149. doi: 10.1016/J.JAAP.2017.11.019
- Guimarães, I. L., Veloso, M. C. R. A., Lisboa, F. J. N., Mendes, R. F., Mendes, L. M., Farrapo, C. L., & Guimarães Junior, J. B. (2019). Aproveitamento do casquilho de soja para a produção de painéis aglomerados convencionais de baixa densidade. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias - Brazilian Journal of Agricultural Sciences*, *14*(2), 1–6. doi: 10.5039/agraria.v14i2a5643

- Halder, P., Kundu, S., Patel, S., Setiawan, A., Atkin, R., Parthasarthy, R., ... Shah, K. (2019). Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *105*(December 2018), 268–292. doi: 10.1016/j.rser.2019.01.052
- Heidari, M., Dutta, A., Acharya, B., & Mahmud, S. (2019). A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. *Journal of the Energy Institute*, *92*(6), 1779–1799. doi: 10.1016/j.joei.2018.12.003
- Huang, X., Yamasaki, K., Kudo, S., Sperry, J., & Hayashi, J. ichiro. (2020). Influence of ionic liquid type on porous carbon formation during the ionothermal pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *145*(November 2019), 104728. doi: 10.1016/j.jaap.2019.104728
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *45*, 359–378. doi: 10.1016/j.rser.2015.01.050
- Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J. W., & Kim, H. J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*, *130*(August), 105384. doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105384
- Knez, Ž., Markočič, E., Hrnčič, M. K., Ravber, M., & Škerget, M. (2015). High pressure water reforming of biomass for energy and chemicals: A short review. *The Journal of Supercritical Fluids*, *96*, 46–52. doi: 10.1016/j.supflu.2014.06.008
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., ... Emmerich, K.-H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, *2*(1), 71–106. doi: 10.4155/bfs.10.81
- Lousada Junior, J. E., Neiva, J. N. M., Rodriguez, N. M., Pimentel, J. C. M., & Lôbo, R. N. B. (2005). Consumo e digestibilidade de subprodutos do processamento de frutas em ovinos. *Revista Brasileira de Zootecnia*, *34*(2), 659–669. doi: 10.1590/S1516-35982005000200036

- Lynam, J. G., Coronella, C. J., Yan, W., Reza, M. T., & Vasquez, V. R. (2011). Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, *102*(10), 6192–6199. doi: 10.1016/j.biortech.2011.02.035
- Lynam, J. G., Toufiq Reza, M., Vasquez, V. R., & Coronella, C. J. (2012). Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Fuel*, *99*, 271–273. doi: 10.1016/j.fuel.2012.04.035
- Magriotis, Z. M., Carvalho, M. Z., de Sales, P. F., Alves, F. C., Resende, R. F., & Sack, A. A. (2014). Castor bean (*Ricinus communis* L.) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1731–1740. doi: 10.1016/J.JECE.2014.07.005
- Naeem, H., Bhatti, H. N., Sadaf, S., & Iqbal, M. (2017). Uranium remediation using modified *Vigna radiata* waste biomass. *Applied Radiation and Isotopes*, *123*, 94–101. doi: 10.1016/j.apradiso.2017.02.027
- Nóbrega, E. M., Oliveira, E. L., Genovese, M. I., & Correia, R. T. P. (2015). The Impact of Hot Air Drying on the Physical-Chemical Characteristics, Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of Acerola (*Malpighia emarginata*) Residue. *Journal of Food Processing and Preservation*, *39*(2), 131–141. doi: 10.1111/jfpp.12213
- NOGUEIRA, G. D. R. (2020). *CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE RESÍDUOS DE ACEROLA (Malpighia emarginata D. C.): ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCARVÃO E APLICAÇÃO*.
- Nogueira, G. D. R., Duarte, C. R., & Barrozo, M. A. S. (2019). Hydrothermal carbonization of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) wastes and its application as an adsorbent. *Waste Management*, *95*, 466–475. doi: 10.1016/j.wasman.2019.06.039
- Parikh, J., Channiwala, S. A., & Ghosal, G. K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, *84*(5), 487–494. doi: 10.1016/j.fuel.2004.10.010

- Ramadan, L., Duarte, C. R., & Barrozo, M. A. S. (2019). A New Hybrid System for Reuse of Agro-industrial Wastes of Acerola: Dehydration and Fluid Dynamic Analysis. *Waste and Biomass Valorization*, *10*(8), 2273–2283. doi: 10.1007/s12649-018-0247-4
- Rieland, J. M., & Love, B. J. (2020). Ionic liquids: A milestone on the pathway to greener recycling of cellulose from biomass. *Resources, Conservation and Recycling*, *155*(December 2019), 104678. doi: 10.1016/j.resconrec.2019.104678
- Román, S., Libra, J., Berge, N., Sabio, E., Ro, K., Li, L., ... Bae, S. (2018). Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies*, *11*(1), 216. doi: 10.3390/en11010216
- Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Souza, I. P. A. F., Bedin, K. C., Souza, P. S. C., ... Almeida, V. C. (2017). Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(5), 4841–4849. doi: 10.1016/j.jece.2017.08.035
- Sant'Ana da Silva, A., Lee, S. H., Endo, T., & P.S. Bon, E. (2011). Major improvement in the rate and yield of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse via pretreatment with the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim][Ac]). *Bioresource Technology*, *102*(22), 10505–10509. doi: 10.1016/j.biortech.2011.08.085
- Santos Santana, M., Pereira Alves, R., da Silva Borges, W. M., Francisquini, E., & Guerreiro, M. C. (2020). Hydrochar production from defective coffee beans by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, *300*(December 2019), 122653. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122653
- Sekoai, P. T., Ouma, C. N. M., du Preez, S. P., Modisha, P., Engelbrecht, N., Bessarabov, D. G., & Ghimire, A. (2019). Application of nanoparticles in biofuels: An overview. *Fuel*, *237*, 380–397. doi: 10.1016/J.FUEL.2018.10.030
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. (2007). *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. Rio de Janeiro, RJ: LTC.
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, *114*(21), 11060–11082. doi: 10.1021/cr300162p

- Tan, Y. T., Chua, A. S. M., & Ngoh, G. C. (2020). Deep eutectic solvent for lignocellulosic biomass fractionation and the subsequent conversion to bio-based products – A review. *Bioresource Technology*, 297(October 2019), 122522. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122522
- Teixeira, J. N., Silva, D. W., Vilela, A. P., Savastano Junior, H., de Siqueira Brandão Vaz, L. E. V., & Mendes, R. F. (2020). Lignocellulosic Materials for Fiber Cement Production. *Waste and Biomass Valorization*, 11(5), 2193–2200. doi: 10.1007/s12649-018-0536-y
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673–687. doi: 10.1016/J.RSER.2014.07.216
- UNFCCC. (2005). *Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity. EB-20, Ann.* Retrieved from <https://cdm.unfccc.int/Reference/Guidclarif/mclbiocarbon.pdf>
- Varma, A. K., & Mondal, P. (2017). Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products*, 95, 704–717. doi: 10.1016/J.INDCROP.2016.11.039
- Vekariya, R. L. (2017). A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, 227, 44–60. doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.123
- Volpe, M., & Fiori, L. (2017). From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 63–72. doi: 10.1016/J.JAAP.2017.02.022
- Wang, F., Wang, J., Gu, C., Han, Y., Zan, S., & Wu, S. (2019). Effects of process water recirculation on solid and liquid products from hydrothermal carbonization of *Laminaria*. *Bioresource Technology*, 292(2), 121996. doi: 10.1016/j.biortech.2019.121996
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86. doi: 10.1016/j.peccs.2017.05.004

- Wu, Q., Gao, M., Cao, S., Hu, J., Huang, L., Yu, S., & Ragauskas, A. J. (2019). Chitosan-based layered carbon materials prepared via ionic-liquid-assisted hydrothermal carbonization and their performance study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *101*, 231–243. doi: 10.1016/j.jtice.2019.04.039
- Xiao, L. P., Shi, Z. J., Xu, F., & Sun, R. C. (2012). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, *118*, 619–623. doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.060
- Xu, Z., Guo, Z., Xiao, X., Zeng, P., & Xue, Q. (2019). Effect of inorganic potassium compounds on the hydrothermal carbonization of Cd-contaminated rice straw for experimental-scale hydrochar. *Biomass and Bioenergy*, *130*(932), 105357. doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105357