



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



ESTUDO DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DO RESÍDUO DE ACEROLA
(*Malpighia emarginata*) COM O USO DE PRÉ-TRATAMENTOS

GEAN CARLOS COSTA E COSTA

Uberlândia – MG

2022



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



ESTUDO DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DO RESÍDUO DE ACEROLA
(*Malpighia emarginata*) COM O USO DE PRÉ-TRATAMENTOS

GEAN CARLOS COSTA E COSTA

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo

Coorientador:

Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte

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

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C837e
2022 Costa, Gean Carlos Costa e, 1996-
Estudo da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola
(Malpighia emarginata) com o uso de pré-tratamentos [recurso eletrônico]
/ Gean Carlos Costa e Costa. - 2022.

Orientador: Marcos Antônio de Souza Barrozo.

Coorientador: Cláudio Roberto Duarte.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.5537>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Barrozo, Marcos Antônio de Souza, 1961-,
(Orient.). II. Duarte, Cláudio Roberto, 1975-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Rejâne Maria da Silva
Bibliotecária Documentalista – CRB6/1925



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:	Mestrado Acadêmico, 09/2022, PPGEQ				
Data:	11 de julho de 2022	Hora de início:	09:30	Hora de encerramento:	11:35
Matrícula do Discente:	12022EQU006				
Nome do Discente:	Gean Carlos Costa e Costa				
Título do Trabalho:	Estudo da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola usando pré-tratamentos				
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: Douglas Alberto Rocha de Castro - CEULM/ULBRA; Ricardo Correa de Santana - FEQUI/UFU; Claudio Roberto Duarte - PPGEQ/UFU, coorientador 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 presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

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 **Douglas Alberto Rocha de Castro, Usuário Externo**, em 11/07/2022, às 11:34, 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 **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/07/2022, às 11:37, 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 11/07/2022, às 11:37, 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 **Claudio Roberto Duarte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/07/2022, às 11:37, 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 **3733045** e o código CRC **25B4D304**.

Aos meus pais, Geanilce Soares
Costa e Deodato Ferreira da Costa,
à minha esposa, Karen Estefany
Pereira dos Santos e aos meus
familiares. Dedico.

AGRADECIMENTOS

Gratidão é a palavra que define não apenas o momento, mas a trajetória.

Agradeço ao pai maior, aos guias e guardiões espirituais, aos espíritos de luz que sempre me acompanharam e me deram força. Agradeço às bênçãos de orixá e todos os ensinamentos. Agradeço por todas as portas abertas, agradeço pela proteção, agradeço ao amor de orixá.

Agradeço à minha mãe, Geanilce Soares Costa, pelos ensinamentos, pelo amor, pelo carinho, por me acompanhar em toda a trajetória e crescer junto comigo. Agradeço pela confiança e pela fé em mim depositada, agradeço pela inspiração, agradeço pela coragem e pela força incondicional.

Agradeço ao meu pai, Deodato Ferreira da Costa, pelo apoio incondicional em meus estudos, pelo suporte emocional nessa caminhada. Agradeço por me ensinar que a filosofia nos direciona ao aprendizado diário seja ele humanístico, empírico ou mesmo intelectual.

Agradeço à minha esposa, Karen Estefany Pereira dos Santos, pelo apoio incondicional, por todo o amor e companheirismo, por sempre acreditar em mim e jamais me deixar desistir. Agradeço por me mostrar sempre que posso oferecer o meu melhor, agradeço a imensa inspiração a qual me incentiva a caminhar rumo a novas conquistas.

Agradeço a meus familiares pelo incentivo e pela torcida na conquista desse sonho.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia e ao programa de pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ/UFU) pelo acolhimento e oportunidade.

Agradeço a meu orientador, professor Marquinhos pelo acolhimento, pelos ensinamentos, pela amizade e pela confiança.

Agradeço a 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.

Agradeço aos laboratórios da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio na realização das análises necessárias.

Agradeço aos colegas de laboratório, Grazielle Emanuelle, Fernanda Pimenta, Gláucia, Reginaldo, Dayana e toda a equipe do laboratório de sistemas particulados e aos técnicos de laboratório pela imensa ajuda neste trabalho, pela companhia, pela amizade, pelos momentos compartilhados, pelas risadas e pelo suporte.

“A morte é justamente a privação
das sensações”

Epicuro

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XII
LISTA DE SIGLAS	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO 1	14
1 INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 2	18
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1 BIOMASSAS.....	18
2.1.1 Biomassas lignocelulósicas.....	21
2.1.2 Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.....	26
2.1.2.1 Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com CO ₂ supercrítico.....	27
2.1.2.2 Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com sais.....	28
2.1.3 Resíduo de acerola,.....	30
2.1.3.1 Estudos e aplicações referentes ao resíduo de acerola.....	31
2.2 Conversão termoquímica de biomassa.....	32
2.2.1 Processos secos para conversão de biomassa.....	33
2.2.2 Processos hidrotérmicos para conversão de biomassa.....	34
2.2.2.1 Mecanismo de reação nos processos hidrotérmicos.....	36
2.2.2.2 Carbonização hidrotérmica (HTC).....	38
2.2.2.2.1 Hidrocarvão.....	40
CAPÍTULO 3	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42

3.1	Material	42
3.2	Pré-tratamento em sistema de CO ₂ supercrítico	44
3.3	Caracterização físico-química da biomassa pré-tratada e do hidrocarvão.....	45
3.3.1	Análise imediata	45
3.3.1.1	Umidade (%).....	46
3.3.1.2	Teor de cinzas (%)	46
3.3.1.3	Teor de materiais voláteis (%).....	46
3.3.1.4	Teor de carbono fixo (%).....	47
3.3.1.5	Fator de densidade energética (EDF).....	48
3.3.1.6	Eficiência Energética	48
3.3.2	Análise elementar: composição C, H, O, N.....	48
3.3.3	Difratometria de Raio – X	49
3.3.4	Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)....	49
3.3.5	Fluorescência de Raios – X	49
3.3.6	Microscopia eletrônica de varredura	49
3.3.7	Teor de grupos funcionais oxigenados totais – Titulação de Boehm para o ponto ótimo	50
3.4	Carbonização hidrotérmica	50
3.4.1	Aparato experimental para carbonização hidrotérmica	50
3.4.2	Procedimento experimental da carbonização hidrotérmica da biomassa pré- tratada	54
3.4.3	Condições operacionais para os ensaios de carbonização hidrotérmica.....	55
CAPÍTULO 4.....		57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Caracterização do Resíduo de acerola	57
4.2	Pré-tratamento em CO ₂ supercrítico	61
4.3	Carbonização hidrotérmica	64
4.3.1	Rendimento de sólido RY(%).....	68

4.3.2	Poder calorífico superior (PCS(MJ.kg ⁻¹)).....	73
4.3.3	Eficiência energética EY(%)	76
4.4	Caracterização do hidrocarvão.....	79
4.4.1	Análise imediata	79
4.4.2	Composição C, H, O e N	85
4.4.3	Grupos funcionais oxigenados (OFG).....	89
4.5	Difratometria de raio-X	93
4.6	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	96
4.7	Análise termogravimétrica dos hidrocarvões.....	98
4.8	Análises de otimização	99
4.8.1	Otimização considerando simultaneamente RY% e EY%	100
CAPÍTULO 5	106
5	CONCLUSÕES	106
6	REFERÊNCIAS	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação de celulose, hemicelulose e lignina em célula vegetal.....	22
Figura 2.2 estrutura molecular de uma corrente de celulose. (b) idealização esquemática de uma microfibrila de celulose com as configurações da região cristalina e região amorfa.	23
Figura 2.3 – Estrutura dos blocos constituintes da hemicelulose.	24
Figura 2.4 – Estrutura da molécula de hemicelulose.....	24
Figura 2.5 – Estruturas básicas que constituem a cadeia polimérica da lignina.....	25
Figura 2.6 – Esquemática dos processos hidrotérmicos.	36
Figura 2.7 – Mecanismo de formação de materiais carbonáceos durante processo de carbonização hidrotérmica.....	38
Figura 2.8 - Reator de carbonização hidrotérmica em escala a de bancada utilizado no trabalho de Silva et al. (2021).....	40
Figura 3.1 – Resíduo de acerola in natura (a) e triturado e separado na faixa granulométrica (b).	42
Figura 3.2 – Desenvolvimento dos testes experimentais.....	43
Figura 3.3 – Aparato experimental para pré-tratamento do bagaço de acerola em CO ₂ supercrítico.	44
Figura 3.4 – Esquema do aparato experimental de pré-tratamento do bagaço de acerola em CO ₂ supercrítico: (A) cilindro de CO ₂ ; (B) bomba tipo seringa de alta pressão; (C) extrator; (D, E) banho termostático; (F) controlador de temperatura da válvula de expansão; (V1, V2) válvulas gavetas; (V3) válvula macrométrica; (V4) Válvula de expansão micrométrica; (G) frasco de coleta.....	45
Figura 3.5 – Sistema de carbonização hidrotérmica: (a) sistema de controle, (b) sistema de arrefecimento, (c) reator.	51
Figura 3.6 – Sistema de carbonização hidrotérmica acoplado ao computador.	51
Figura 3.7 Sistema de arrefecimento e reator de carbonização hidrotérmica.	52
Figura 3.8 Sistema de automação para a unidade de carbonização hidrotérmica.	52
Figura 3.9 – Interface para visualização do processo reacional de carbonização hidrotérmica.	53
Figura 3.10 – Reator de carbonização hidrotérmica sobre agitador magnético para homogeneização.	53
Figura 3.11 - Hidrocarvão.	55
Figura 4.1 – Resíduo de acerola seco e fracionado.	60
Figura 4.2 Análise termogravimétrica do resíduo de acerola seco e triturado.	61

Figura 4.3 – Resíduo de acerola pré-tratado em CO ₂ supercrítico	62
Figura 4.4 Análise termogravimétrica da biomassa pré-tratada em CO ₂ supercrítico.	64
Figura 4.5 – Comportamento de temperatura e pressão no processo de carbonização hidrotérmica.....	65
Figura 4.6 - Rendimento de sólido dos testes experimentais.	67
Figura 4.7 - Poder calorífico superior dos hidrocarvões.	67
Figura 4.8 - Eficiência energética dos hidrocarvões.....	68
Figura 4.9 – Superfície de resposta para rendimento de sólido (RY%) com efeitos de temperatura (X1) e tempo de reação (X2).....	69
Figura 4.10 - Superfície de resposta para rendimento de sólido (RY%) com efeitos de temperatura (X1) e concentração de aditivo (X3).	71
Figura 4.11 Superfície de resposta para poder calorífico superior PCS (MJ.kg-1) em função de temperatura (X1) e tempo de reação (X2).	74
Figura 4.12 Área superficial para poder calorífico superior PCS (MJ.kg-1) em função de temperatura (X1) e concentração de aditivo (X3).	75
Figura 4.13 Superfície de resposta para poder eficiência energética EY (%) em função de temperatura (X1) e tempo de reação (X2).....	77
Figura 4.14 Superfície de resposta para eficiência energética EY (%) em função de tempo de reação (X2) e concentração de aditivo (X3).....	78
Figura 4.15 - Teor de materiais voláteis dos hidrocarvões.....	80
Figura 4.16 - Teor de cinzas dos hidrocarvões.....	82
Figura 4.17 - Teor de carbono fixo dos hidrocarvões.....	83
Figura 4.18 – Diagrama de Van Krevelen para os hidrocarvões.....	88
Figura 4.19 - Teor de grupos funcionais oxigenados dos hidrocarvões.	90
Figura 4.20 – Superfície de resposta dos grupos funcionais oxigenados (OFG) em função da concentração de aditivo (X3) e temperatura (X1)	90
Figura 4.21 – Superfície de resposta dos grupos funcionais oxigenados (OFG) em função do tempo de reação (X2) e temperatura (X1).....	91
Figura 4.22 – Difratoograma para biomassa in natura e pré-tratada em sc-CO ₂ e dos hidrocarvões	96
Figura 4.23 – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier para os hidrocarvões.....	98
Figura 4.24 TGA do hidrocarvão obtido no experimento 8.	99
Figura 4.25 TGA do hidrocarvão obtido no experimento 18.	99

Figura 4.26 Espectrometria de com transformada de Fourier para as primeiras condições ótimas	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.27 Difratoograma dos hidrocarbões nas primeiras condições otimizadas	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.28 Imagem via MEV do hidrocarbão SC-ZnCl ₂	104
Figura 4.29 Imagem dia MEV do hidrocarbão SC-ZnCl ₂ em maior aproximação.	104
Figura 4.30 TGA do hidrocarbão SC-ZnCl ₂	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Sumário de classificação de biomassa com suas vantagens e desvantagens	20
Tabela 2.2 – Processos de conversão termoquímica.	33
Tabela 3.1 – Níveis do planejamento experimental da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola pré-tratado em CO ₂ supercrítico.....	56
Tabela 4.1 – Análise imediata da biomassa (resíduo de acerola) in natura.....	57
Tabela 4.2 – Concentração de inorgânicos no resíduo de acerola.	59
Tabela 4.3 – Fluorescência de raio-X (FRX) para resíduo de acerola	59
Tabela 4.4 – Concentração de inorgânicos da biomassa pré-tratada em CO ₂ supercrítico.....	62
Tabela 4.5 – análise imediata da biomassa pré-tratada em CO ₂ supercrítico	62
Tabela 4.6 – Planejamento experimental da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola e respostas obtidas aos testes.....	66
Tabela 4.7 – Análise imediata dos hidrocarbões.	79
Tabela 4.8 – Poder calorífico dos pontos axiais de Nogueira (2020).....	84
Tabela 4.9 – Poder calorífico dos pontos axiais de Martins (2021)	85
Tabela 4.10 – Composição C, H, O, N dos hidrocarbões e razões O/C e H/C.....	86
Tabela 4.11 – Composição C, H, O, N e razões O/C, H/C por Nogueira (2020).....	87
Tabela 4.12 – Valores de OFG para as amostras de hidrocarbões.	89
Tabela 4.13 – Grupos funcionais oxigenados Nogueira (2020)	92
Tabela 4.14 – Grupos funcionais oxigenados Martins (2021).....	93
Tabela 4.15 – Análise imediata para otimização RY% e EY% e experimentos adicionais. ..	100
Tabela 4.16 – Composição CHON e razões H/C e O/C para otimização RY% e EY% e experimentos adicionais	101
Tabela 4.17 – Grupos funcionais oxigenados para primeira otimização.....	101

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura	°C
t	Tempo	min
C	Concentração	%
RY	Rendimento de sólido	%
PCS	Poder calorífico Superior	MJ.kg ⁻¹
EY	Eficiência Energética	%
OFG	Grupos Funcionais Oxigenados	mmol/g
pH	Potencial Hidrogeniônico	

LISTA DE SIGLAS

HTC	Carbonização hidrotérmica
ZnCl₂	Cloreto de zinco
SC-CO₂	Dióxido de carbono em estado supercrítico
Conv	Convencional
Exp	Experimento
SC	Supercrítico
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CZ	Cinzas
MV	Materiais voláteis
CF	Carbono fixo
PID	Proporcional-Integral-Derivativo
FT-IR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
DRX	Difratometria de Raio-X
PCC	Planejamento composto central
FRX	Fluorescência de Raio-X

RESUMO

A mitigação dos impactos ambientais oriundos dos combustíveis fósseis tem movimentado a busca por fontes alternativas de energia, onde a biomassa lignocelulósica se destaca no cenário brasileiro devido ao agronegócio. Dentre as biomassas resultantes do agronegócio está a acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), que é comumente consumida pós processamento, gerando grande quantidade de resíduos. A carbonização hidrotérmica (HTC) surge como tecnologia promissora no reaproveitamento desses resíduos. Esse processo se baseia em temperaturas altas e pressão para atuarem na conversão termoquímica de resíduos. O principal produto da carbonização hidrotérmica é chamado de hidrocarvão e apresenta aplicações como combustível sólido, adsorvente e correção de solos. Este trabalho estudou a influência do pré-tratamento em CO₂-supercrítico e o uso de cloreto de zinco (ZnCl₂) na carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola. O estudo foi realizado em três etapas, em que a primeira é a caracterização do resíduo de acerola antes de sua aplicação na HTC. A segunda etapa consistiu na realização da HTC obedecendo as condições de um planejamento fatorial fracionário tipo composto central, onde foram avaliados efeitos de variáveis de processo (temperatura, tempo de reação e concentração de aditivo) sobre o rendimento de sólido (RY), o poder calorífico superior (PCS), a eficiência energética do hidrocarvão (EY) e os grupos funcionais oxigenados (OFG). Os produtos sólidos (os hidrocarvões) foram devidamente caracterizados quanto suas propriedades físico-químicas (análise imediata), bem como a composição química (Análise elementar e FT-IR) também nos pontos axiais. Os maiores valores de RY e EY foram 62,55% e 65,84% (em menores valores de temperatura, tempo e concentração). Para as variáveis PCS e OFG, os maiores valores obtidos foram 24,46 MJ.kg⁻¹ e 7,03 mmol.g⁻¹ (obtidas com os maiores valores das variáveis independentes). Para a análise imediata, maiores temperatura e concentração resultaram em maior teor de carbono fixo e conseqüentemente influenciaram na qualidade do hidrocarvão através da redução das razões O/C e H/C pela análise elementar. Também foi realizado um estudo de otimização, terceira etapa, visando maior RY e EY. Dessa forma os valores de RY e EY após o estudo de otimização foram de 59,30% e 60,77%.

Palavras-chave: Carbonização hidrotérmica, CO₂-supercrítico, cloreto de zinco, hidrocarvão, resíduos agroindustriais

ABSTRACT

The mitigation of environmental impacts from fossil fuels has moved the search for alternative energy sources, where lignocellulosic biomass stands out in the Brazilian scenario due to agribusiness. Among the biomasses resulting from agribusiness is acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), which is commonly consumed after processing, generating a large amount of waste. Hydrothermal carbonization (HTC) emerges as a promising technology in the reuse of these wastes. This process is based on high temperatures and pressure to act in the thermochemical conversion of waste. The main product of hydrothermal carbonization is called hydrochar and presents applications such as solid fuel, adsorbent and soil correction. This work studied the influence of pretreatment in supercritical CO₂ and the use of zinc chloride (ZnCl₂) on hydrothermal carbonization of acerola residue. The study was carried out in three stages, the first being the characterization of acerola residue before its application in HTC. The second stage consisted of the realization of HTC obeying the conditions of a fractional factorial planning type central compound, where effects of process variables (temperature, reaction time and additive concentration) on solid yield (RY), superior calorific value (PCS), hydrochar energy efficiency (EY) and oxygenated functional groups (OFG) were evaluated. Solid products (hydrochars) were properly characterized as their physical-chemical properties (proximate analysis), as well as chemical composition (ultimate analysis and FT-IR) also in axial points. The highest RY and EY values were 62.55% and 65.84% (in lower values of temperature, time and concentration). For the variables PCS and OFG, the highest values obtained were 24.46 MJ.kg⁻¹ and 7.03 mmol.g⁻¹ (obtained with the highest values of the independent variables). For immediate analysis, higher temperature and concentration resulted in higher fixed carbon content and consequently influenced the quality of hydrochar by reducing the Ratios O/C and H/C by elemental analysis. An optimization study was also carried out, third stage, aiming at higher RY and EY. Thus, RY and EY values after the optimization study were 59.30% and 60.77%.

Key-words: Hydrothermal carbonization, supercritical CO₂, zinc chlorine, hydrochar, agroindustrial waste

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional e o desenvolvimento econômico impactam fortemente a demanda energética. Embora haja um leque de possibilidades no que se referem às fontes de energia, os combustíveis fósseis ainda ocupam cerca de 20% da demanda mundial (SHI et al., 2017). Apesar de ainda ocuparem grande parte do mercado, Badgujar et al. (2019) reportam que a volatilidade do mercado de energia oriunda de combustíveis fósseis é um tema frequente. Indicados os fatos e, sendo esta a situação, procuram-se fontes que possam atender aos propósitos conforme as necessidades. Além disso, buscam-se matérias-primas que sejam sustentáveis para aplicação em rotas nas quais hajam valores agregados às mesmas.

Como resposta para a instabilidade do mercado de energia de origem fóssil e, a diversificação da matriz energética no que diz respeito ao consumo de energia sustentável e renovável, encontrou-se uma fonte alternativa na conversão da biomassa lignocelulósica que é uma fonte abundante, de baixo custo, ambientalmente satisfatória e renovável. A biomassa lignocelulósica tem uma produção anual estimada de 1×10^{11} ton mundialmente (SELVARAJUR e BAKAR, 2017; KHAN et al., 2018), sendo que é obtida através de resíduos agrícolas e resíduos de processos industriais, por exemplo: palha de arroz (ZHANG et al., 2020), bagaço de cana (XI et al., 2013), palha de trigo (ZHONG et al., 2017), o bagaço de malte (MACHADO et al., 2020), além do bagaço de acerola (NOGUEIRA et al., 2020).

Algumas fontes de biomassa lignocelulósica com potencial de utilização são obtidas como subprodutos da indústria de processamento de frutas. O aproveitamento dessa biomassa apresenta possibilidade de crescimento considerando o aumento no consumo de frutas e vegetais (frescos ou processados) como uma iniciativa ao combate a uma realidade alimentícia não saudável, cuja consequência, por vezes, é a intoxicação com *fast food* (NOVAK; BROWNELL, 2012; BUCKLAND; FINLAYSON; HETHERINGTON, 2013). Além disso, o consumo de frutas, durante a gestação, por exemplo, pode ocasionar redução em até 5% das chances de a criança desenvolver doenças como diabetes (MOHAMMADI et al., 2020).

As frutas naturalmente apresentam propriedades capazes de proporcionar a redução do risco de doenças crônicas como as doenças cardiovasculares e a diabetes. Tal efeito é ocasionado devido a presença de compostos antioxidantes além de compostos fitoquímicos presentes nas mesmas, além disso são fontes de micronutrientes e componentes bioativos

(AUNE et al., 2017; MURAKI et al., 2013). Segundo Martins et al. (2019) o Brasil não apresenta um consumo muito elevados de frutas e vegetais (dados da organização mundial de saúde, OMS), no entanto o mesmo tem aumentado com o tempo. Entretanto, a perecibilidade desses alimentos é algo que preocupa.

No Brasil, a produção de polpas e sucos é uma alternativa para incentivar o consumo de frutas, estejam elas em época ou não de cultivo. Durante a produção de sucos ou polpas, ocorre formação de toneladas de resíduos (ou subprodutos) após o processamento da matéria-prima, sendo eles bagaço de frutas, sementes e cascas. Dessa forma, o resíduo gerado (cascas, bagaço e sementes) representa cerca de 40 a 60% da massa total de frutas (DE OLIVEIRA et al., 2002; FIORDA et al., 2013).

Normalmente esses resíduos são depositados no meio ambiente sem o devido tratamento e, conseqüentemente, são considerados poluentes. Esses resíduos podem tanto ser utilizados como insumos para produtos de baixo valor, como ração animal, quanto como produtos de alto valor aplicado o que leva a indústria alimentícia a buscar finalidades sustentáveis para seus resíduos (HELKAR et al., 2016; MANDERSON et al., 2005), aproveitando esse material como subproduto. Outra solução para o aproveitamento dos resíduos agroindustriais é sua aplicação na produção de biocombustíveis, dessa forma pode-se reduzir os impactos negativos relacionados aos processos industriais promovendo também a circulação de produtos com maior valor agregado (VARMA e MONDAL, 2017).

Sabendo que a biomassa oriunda de tais indústrias se apresenta como uma fonte de matéria-prima para geração de energia renovável, e que suas aplicações continuam em constante desenvolvimento tem crescido sua submissão a processos termoquímicos para a conversão da mesma (IRMAK, 2017). Nos procedimentos termoquímicos, a biomassa é submetida a combustão, pirólise e também a tecnologias hidrotérmicas. Dentre todas, a menor eficiência é apresentada pela combustão, haja vista que apenas 20 a 30% da biomassa é aproveitada. Tanto na carbonização hidrotérmica (HTC) como na pirólise tem-se produtos sólidos (biocarvão/hidrocarvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos (*syngas*) (AKHTAR, 2018).

Segundo Borel et al. (2018), os carvões obtidos através de processos termoquímicos podem ser aplicados tanto na correção de solos, como combustível sólido suporte de proteínas, suporte para catalisadores e materiais adsorventes. A carbonização hidrotérmica vem se mostrando como uma tecnologia promissora, principalmente na produção de combustível sólido rico em carbono e com alto valor agregado (LYNAM et al., 2015; REZA et al., 2014). Além disso, não há necessidade de um pré-tratamento como a secagem no caso de aplicação em pirólise, que necessita da biomassa seca (BRIDGWATER, 2012).

Segundo Iñiguez et al. (2019), a carbonização hidrotérmica apresenta vantagens como melhor controle dos gases liberados, bem como a habilidade de se trabalhar em temperaturas relativamente baixas, quando comparadas à pirólise. Essas temperaturas de operação se mostram na faixa de 180°C – 350°C, a depender das condições do equipamento. As pressões variam entre 5 e 50 MPa (BARREIRO et al., 2013; GAO et al., 2016; KHAN et al., 2019; WU et al., 2017). O produto principal dessa conversão termoquímica é o sólido, que recebe o nome de hidrocarvão por se tratar de um processo em via úmida. O hidrocarvão apresenta aplicações como: catalisador, combustível sólido, adsorvente e em sequestro de carbono. Além disso sua qualidade pode ser determinada com através da manipulação adequada de parâmetros e das condições de operação (KAMBO; DUTTA, 2015; REZA et al., 2015).

Por apresentar uma boa estabilidade térmica, o hidrocarvão não entra em combustão facilmente, isso o classifica como ambientalmente apropriado. Dessa forma o mesmo pode ser aplicado como adsorvente de maneira eficiente, por exemplo na adsorção de gases. Haja vista que também é usado para sequestro de carbono, o hidrocarvão pode ser usado para adsorver CO₂, contribuindo, assim, para uma queda no aquecimento global (FAGNANI; SILVA, 2019). Além disso, Khan et al. (2021) citam que o hidrocarvão pode ser aplicado na adsorção de metais pesados após processo de ativação, o que contribui efetivamente para o ecossistema aquático tendo em conta que a presença de corantes e metais pesados bloqueiam a radiação solar e também envenenam a biota, levando à conseqüente deterioração dos corpos aquáticos (AQUINO NETO et al., 2011).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do pré-tratamento com CO₂ supercrítico e do uso de cloreto de zinco (ZnCl₂) no processo de carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) e analisar a qualidade dos hidrocarvões produzidos. Para tal feito, teve-se como objetivos específicos:

- Realizar o pré-tratamento do resíduo de acerola em CO₂ supercrítico visando a carbonização hidrotérmica;
- Caracterizar o resíduo de acerola pré-tratado;
- Preparar e analisar os efeitos do uso de soluções de cloreto de zinco (ZnCl₂) em diferentes concentrações;
- Analisar os efeitos das variáveis de estudo (temperatura, tempo de reação e concentração de aditivo) sobre RY%, PCS (MJ.kg⁻¹), EY% e OFG (mmol/g);
- Otimizar a carbonização hidrotérmica quanto ao rendimento de produto e quanto a qualidade;

- Caracterizar os hidrocarbões obtidos nos testes experimentais iniciais e naqueles realizados nas condições obtidas no estudo de otimização.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo foi realizado uma síntese do levantamento bibliográfico desde estudo, em que serão abordados a caracterização da biomassa de modo geral, como também de forma específica voltada ao resíduo de acerola. Além disso serão aprofundados temas referentes aos processos de conversão termoquímica com foco no processo de carbonização hidrotérmica. Em seguida, serão apresentados mais características e aplicações dos produtos dessa termoconversão.

2.1 BIOMASSAS

As biomassas são grandes fontes de matéria-prima para o preparo de compostos derivados de carbono e são classificadas conforme suas origens, características e composição. O carbono é o segundo elemento em maior abundância na biosfera, sendo então classificado como componente base para a vida no planeta, seja nas plantas, nos animais, e também como fonte de energia. Nesse contexto, tanto compostos de origem vegetal como de origem animal são classificados como biomassa, sejam com foco nas suas partes úteis ou não. Além disso, as partes não utilizadas em processos industriais, que são chamadas de resíduos, também são grandes fontes de matéria-prima de compostos derivados de carbono (CHEW; DOSHI, 2011; ROBERTS et al., 2015; WANG et al., 2018), podendo ser aproveitados como subprodutos do processamento agroindustrial de biomassa.

Dados de 2016 informam que grande quantidade de carbono são descartadas anualmente sejam elas de origem agrícola, doméstica, florestal, industrial ou mesmo de origem animal. São estimados que cerca de 550 GT C são descartados por ano ($1 \text{ GT C} = 10^{15} \text{ g}$ de carbono) no mundo, entretanto tal valor permanece crescente. Do total de biomassa descartada, 80% correspondem às de origem de plantas, aproximadamente 15% correspondem à biomassa de origem bacteriana e uma faixa menor que 10% correspondem àquelas de origem fúngicas, protistas, animais, virais e arquea (BAR-ON et al., 2018; ROBERTS et al., 2015).

De maneira geral, as biomassas apresentam propriedades e características diferentes. Isso ocorre mesmo em biomassas de mesma origem, haja vista que também depende do tipo de processo que as mesmas sofrem até a separação do resíduo. Além disso, as condições de cultivo

também influenciam nas propriedades da biomassa de origem agrícola, visto que fatores como condições climáticas podem alterar suas propriedades (SILVA, et al., 2016). Quanto à composição elementar, as biomassas são compostas, principalmente, por carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, sendo que o teor mínimo de carbono na mesma é de 40% podendo chegar à faixa dos 60%. Quanto ao oxigênio, tais valores na composição da biomassa chegam de 30 a 40%, para o hidrogênio esses valores podem atingir de 7 a 8%, enquanto para o nitrogênio encontra-se na faixa dos 6% (DUAN et al., 2018; KWOCZYNSKI; ČMELÍK, 2020).

De maneira abundante e independente de sua origem, a biomassa tem sido utilizada como uma fonte em potencial para produção de energia seja em meio sólido, líquido ou em gás. Todavia, o uso de uma biomassa específica depende muito de sua composição e a aplicação desejada. Embora geralmente não sejam aplicadas diretamente para geração de energia, a biomassa agroindustrial vem ganhando espaço no que se refere ao preparo de biocarvões ou de materiais de carbono destinados a aplicações na indústria por meio de conversão termoquímica (MCKENDRY, 2002; ABBAS et al., 2011). Dentre os resíduos agroindustriais mais usados como biomassa tem-se: casca de arroz, palha de trigo, cascas de frutas, bagaço de cana-de-açúcar (ZHAO et al., 2018). Em relação à classificação e a origem das biomassas, a Tabela 2.1 indica suas vantagens e desvantagens.

Algumas referências sobre a classificação de potenciais biomassas avaliam suas características quanto a composição, propriedades e aplicação. Muitos autores focam nas fontes de biomassa para produção de biocarvões para aplicações específicas como catalisadores (DISSANAYAKE et al., 2020), reforma de solo (HUSSAIN et al., 2017), adsorção de gás (KONWAR; BORO; DEKA, 2014) materiais avançados para armazenamento de energia (DENG; LI; WANG, 2016), como supercapacitores. Embora o uso da biomassa lignocelulósica não seja novidade, existem fatores econômicos, éticos e ambientais que levam a comunidade científica a renovarem e intensificarem seus estudos quanto a seu uso como fonte sustentável (REZA et al., 2014).

Tabela 2.1 – Sumário de classificação de biomassa com suas vantagens e desvantagens

Fonte de Biomassa	Composição	Vantagens	Desvantagens
Florestal	Lignocelulose	<ul style="list-style-type: none"> • Renovável • Fonte de carbono naturalmente • Abundância • Fonte barata • Redução de resíduos • Combustível sólido 	<ul style="list-style-type: none"> • Não é completamente limpa (pode conter SO_x, NO_x, CO₂, CO e cinzas) • Elevado custo de processamento • Desmatamento • Perda da biodiversidade • Baixa densidade energética • Baixa eficiência energética
		<ul style="list-style-type: none"> • Renovável • Fonte de alimentos • Combustível sólido e líquido • Lucro adicional (uso como subproduto) • Renovável • Elevado poder calorífico • Óleos e gorduras 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa densidade energética • Elevada presença de água • Alto custo de processo • Presença de químicos e fertilizantes
Indústria e alimentos	Lignocelulose	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado poder calorífico • Óleos e gorduras • Produto de fermentação • Alimentação em base lipídica • Combustível líquido 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa densidade energética • Biomassa complexa • Elevado custo de processo • Grande quantidade de água

Fonte: adaptado de SENTHIL e LEE (2021).

2.1.1 *Biomassas lignocelulósicas*

O exacerbado crescimento no uso da biomassa lignocelulósica como fonte alternativa de geração de energética renovável surge tanto pelo seu baixo custo, como também pela capacidade de produzir compostos com valor agregado. Os biocombustíveis também são produtos oriundos da biomassa lignocelulósica (MAZARJI et al., 2019; PRASAD et al., 2019; LUO et al., 2020; TOOR et al., 2020).

A biomassa lignocelulósica é um insumo de origem natural com grande quantidade de carbono a qual é aplicada em sucessivas etapas sua transformação e posterior aplicação nas indústrias. Sua composição consiste em celulose, hemicelulose e lignina, o que em sua forma natural dificulta sua aplicação direta na indústria (DURAH et al., 2020). Dessa forma, visando facilitar as condições de reação devido à complexa estrutura da biomassa lignocelulósica, são sugeridos pré-tratamentos para que as mesmas sejam base para produtos sustentáveis de valor agregado (MENG et al., 2020; Padilla-Rascón et al., 2020).

Em termos bioquímicos, conforme anteriormente descrito, a biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa dos três principais componentes que a constituem. Nessa mistura, as ligações são feitas quimicamente através de pontes. Nessas fontes renováveis, 70% de sua massa total é composta por carboidratos poliméricos e lignina fenólica (HALDAR; PURKAIT, 2020a). Além desses componentes, existem também clorofila, resinas e compostos em menor percentual como cinzas e componentes inorgânicos (HALDAR; PURKAIT, 2021).

Em grande parte das biomassas lignocelulósicas, é estimado que os teores de celulose, hemicelulose e lignina estejam na faixa de 40% a 60%, 15% a 30% e 10% a 25%, respectivamente. Pode-se observar, conforme a Figura 2.1, a representação de forma genérica de uma célula vegetal na qual são identificados esses três componentes principais.

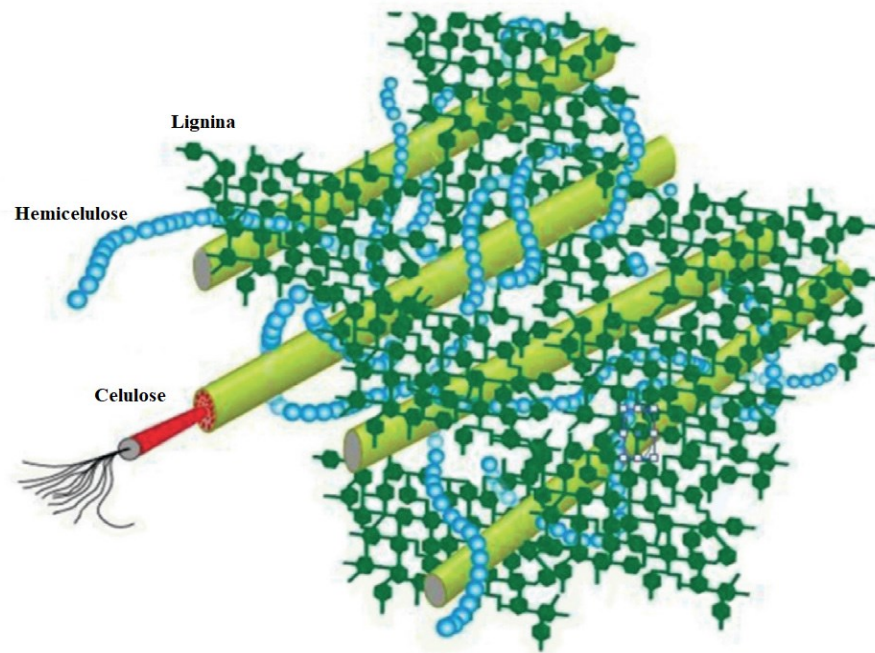


Figura 2.1 – Representação de celulose, hemicelulose e lignina em célula vegetal.
Fonte: Adaptado de WANG et al. (2017).

Celulose é o biopolímero em maior quantidade nas biomassas de origem vegetal e garantem às mesmas certas características cristalinas haja vista que possui duas regiões: cristalina e amorfa. A celulose é composta com uma sequência de monômeros de D-glucose os quais estão ligados através de pontes glicosídicas β (1 – 4). Além disso a presença de grupos reativos de hidroxila (-OH) na estrutura da celulose resulta na formação de produtos derivados (DESHAVATH et al., 2018; HALDAR; PURKAIT, 2020b).

A celulose pode ser encontrada, em geral, dois tipos: celulose I e celulose II. O primeiro tipo é aquele encontrado com frequência nas paredes das células vegetais. Além disso, este também apresenta dois subtipos, sendo eles I_{α} e I_{β} . A celulose tipo II é encontrada em algas, enquanto a do tipo I, por sua vez é encontrada em plantas superiores. A celulose II se forma a partir de dois processos distintos. Um deles é o tratamento alcalino, o outro é a partir de uma solubilização, seguida de uma recristalização. Existe também a celulose III a qual é formada a partir de tratamento com amônia anidra, enquanto as celulosas I e II são formadas por meio de um processo reversível (OGEDA e PETRI, 2010). A Figura 2.2 apresenta a estrutura molecular da celulose como também sua estrutura em microfibras.

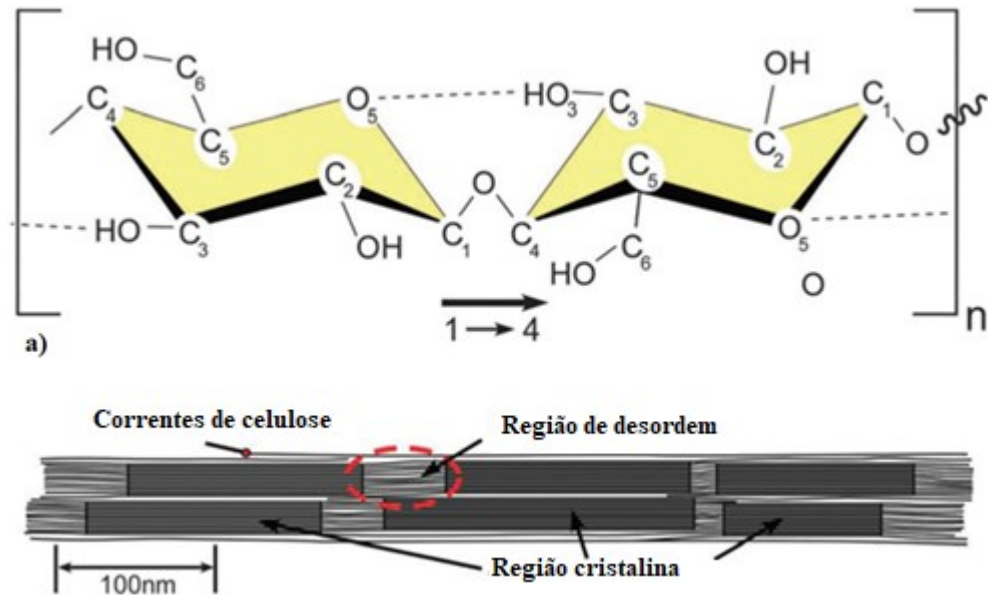


Figura 2.2 estrutura molecular de uma corrente de celulose. (b) idealização esquemática de uma microfibrila de celulose com as configurações da região cristalina e região amorfa.

Considerando a elevada presença de celulose na biomassa, as principais aplicações desse componente na indústria química são: materiais adsorventes, pontos de carbono (carbono em escala nanométrica que pode ser aplicado em catálise, retenção de pequenas moléculas ou mesmo em finalidades biomédicas) e líquidos iônicos em base celulósica (LIU et al., 2020).

Outro biopolímero presente na biomassa é a hemicelulose que é formada por pentoses e hexoses. As principais pentoses constituintes da hemicelulose são xilose e arabinose, enquanto as hexoses são galactose, glicose e manose. Diferentemente da celulose, a hemicelulose é mais fácil de se quebrar haja vista que apresenta um baixo grau de polimerização e uma cristalinidade mais fraca em comparação à celulose. Além destas, sacarídeos de baixo teor como ramnose e frutose também estão presentes em sua estrutura, tal qual ácidos urônicos como ácido 4-O-metil-d-glucurônico, ácido d-glucurônico e ácido d-galacturônico (DONATE, 2014; HALDAR e PURKAIT, 2021). A Figura. 2.3 apresenta a estrutura molecular dos monômeros que compõem a hemicelulose, enquanto a Figura. 2.4 representa a estrutura da hemicelulose.

Dentre as principais aplicações industriais da hemicelulose estão a produção de hidrogel destinados, principalmente à indústria farmacêutica e também a produção de filmes os quais podem ser aplicados tanto na indústria alimentícia como também na medicina (LIU et al., 2020).

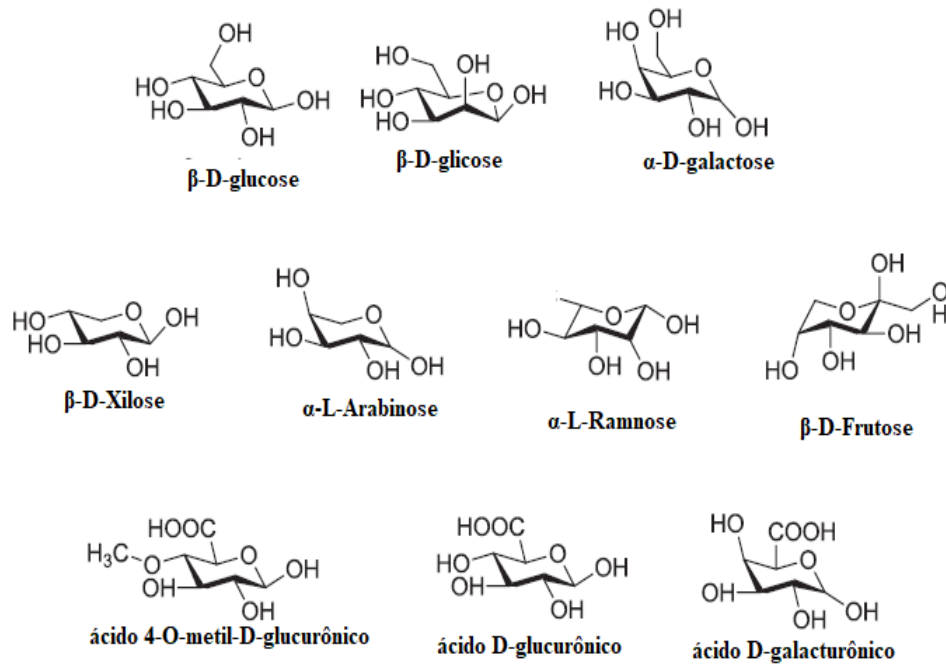


Figura 2.3 – Estrutura dos blocos constituintes da hemicelulose.
Fonte: adaptado de WANG et al. (2017).

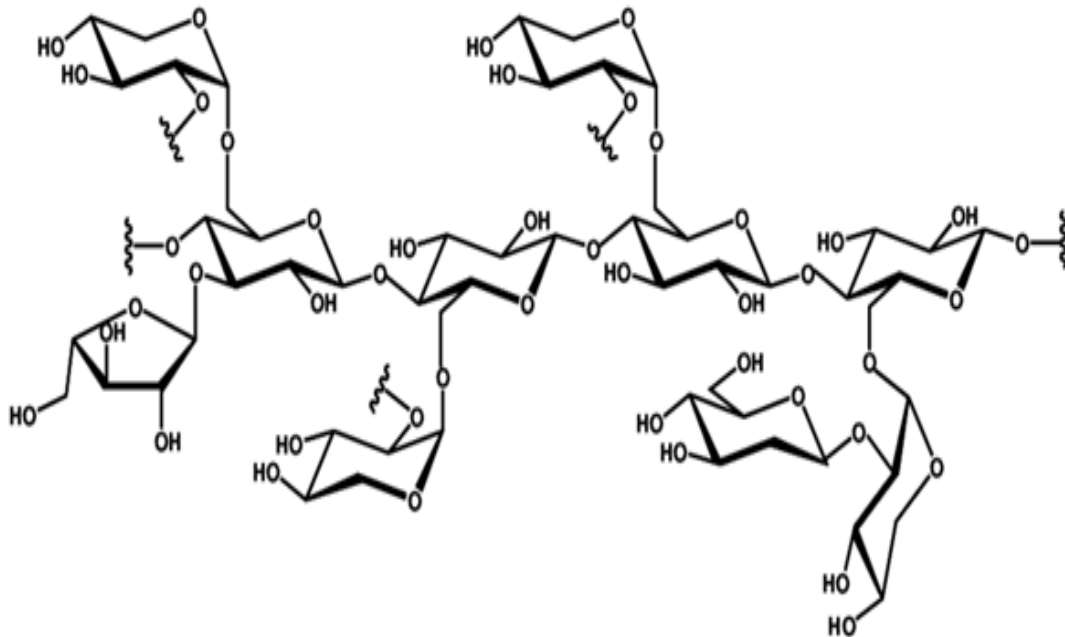


Figura 2.4 – Estrutura da molécula de hemicelulose
Fonte: adaptado DONATE (2014).

A lignina é formada por consecutivas ligações de moléculas de fenil, bem como cumaril, coniferil e sinapil álcoois. De certa maneira, a lignina garante um certo suporte à biomassa através de diferentes unidades poliméricas de álcoois, os quais estão ligados por severas ligações de hidrogênio, bem como as ligações carbono-carbono e ligações aril-éter. A ligação entre a lignina e a celulose ocorre através de pontes covalentes intermediadas pela hemicelulose

(ZHUANG et al., 2016). A lignina representa cerca de 25% a 30% da massa total da biomassa obtida a partir de madeiras pesadas, enquanto em plantas como ervas representa de 10% a 15% na composição (WANG et al., 2017).

Para a indústria química, a lignina pode ser convertida em produtos de valor agregado como: carbono, para aplicação direta em baterias iônicas de lítio; grafeno, com baixa densidade, elevada área superficial, grande resistência mecânica, além de propriedades anticorrosivas; nanotubos de carbono, também são visados como aplicações que requerem excelentes condutividades térmica e elétrica, bem como elevada estabilidade térmica em condições até de 700°C. Além destes exemplos de aplicações, também é utilizada em dispersantes de tintas, bioplásticos e em aerogéis que podem ser utilizados como adsorventes, supercapacitores e eletrodos (LIU et al., 2019). A Figura. 2.5 mostra as estruturas básicas da cadeia polimérica de lignina.

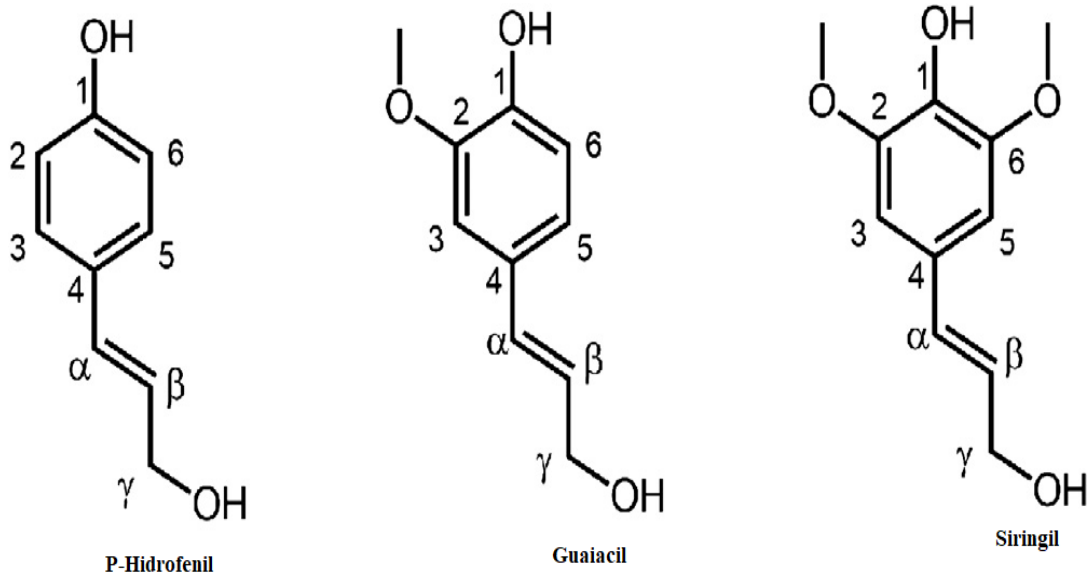


Figura 2.5 – Estruturas básicas que constituem a cadeia polimérica da lignina.

Fonte: adaptado de WANG et al. (2017).

Os extrativos são aqueles componentes presentes em menor quantidade nas biomassas. Podem ser extraídos por solventes polares ou não polares e não constituem parede celular ou camadas celulares. Na biomassa lignocelulósica, os extrativos são os taninos, pigmentos, açúcares, gordura vegetal, resinas, ceras. Tais componentes podem ser classificados como alifáticos, terpenos e terpenoides e componentes fenólicos (ANÄS et al., 1983; HART, 1989; OASMAA et al., 2003).

A biomassa resultante de processamentos agroindustriais são exemplos de biomassas abundantes no Brasil. Dentre elas, os resíduos de frutas são gerados em grande quantidade no

país. Apresentando uma colheita de mais de 40 milhões toneladas por ano, o Brasil ocupa a terceira posição mundial em relação à produção de fruta (SENTHIL; LEE, 2021; RAMADAN et al., 2018). Dentre as frutas produzidas no Brasil, a acerola vem ganhando destaque no cenário nacional haja vista que se adaptou ao clima brasileiro e devido ao seu elevado teor de vitamina C, que é maior que o do limão e da laranja. Dessa forma, o país alcançou a maior produção mundial de acerola (RAMADAN et al., 2018).

2.1.2 *Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica*

Visando o seu melhor aproveitamento, os pré-tratamentos para biomassa lignocelulósica são responsáveis pelas alterações necessárias na estrutura dos componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) a depender de sua aplicação. Alguns dos mais conhecidos são os tratamentos ácidos e alcalinos. No entanto, embora apresentem resultados satisfatórios quanto a degradação de lignina, por exemplo, alguns destes tendem a apresentar elevada toxicidade assim como elevado custo (LIU et al., 2019).

No geral esses tratamentos aplicados à biomassa lignocelulósica buscam degradar algumas das estruturas que as compõe. Muitos deles costumam promover a degradação da celulose, aumentando assim a formação da glucose e reduzindo sua estrutura cristalina. Isso pode ocorrer em pré-tratamentos ácidos, por exemplo (GUAN et al., 2021).

O tratamento de biomassa lignocelulósica por micro-ondas, por exemplo, começou a se mostrar como um diferencial comparado aos tratamentos térmicos convencionais. O aquecimento por micro-ondas apresenta vantagens como: rápida transferência de calor em menor tempo; melhor desempenho de aquecimento volumétrica e seletividade; facilidade de operação e eficiência energética e baixa degradação da biomassa e baixa taxa de formação de co-produtos. Conforme essas vantagens, esse pré-tratamento ainda pode apresentar modificações, haja vista que existem pré-tratamentos com micro-ondas associados com o uso de ácidos, compostos alcalinos, líquidos iônicos, solventes eutéticos e mesmo a água (LIU et al., 2019).

As irradiações ultrassônicas são outras formas de pré-tratamento as quais podem ser empregadas à biomassa. Tais tecnologias costumam promover o uso de menor quantidade de energia além da redução do tempo de tratamento, podendo dessa forma promover a degradação da celulose, hemicelulose e também da lignina. As irradiações ultrassônicas apresentam vantagens como: elevada dissolução da lignina pelos componentes químicos devido à agitação; as ondas ultrassônicas provocam microbolhas as quais são responsáveis por cavitação na

superfície da biomassa, o que facilita a quebra das estruturas externas, permitindo assim que os íons sejam capazes de penetrar nas áreas internas e além disso, os íons dissociados permitem interação com a celulose de tal maneira a promoverem a quebra das pontes entre celulose, hemicelulose e lignina (LIU et al., 2019). De maneira análoga às micro-ondas, o pré-tratamento ultrassônico pode ser empregado junto ao uso de organosolventes, líquidos iônicos, ácidos, compostos alcalinos entre outros químicos (LIU et al., 2019).

Os líquidos iônicos se apresentam como potenciais reagentes para realização do pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, haja vista que são extremamente seletivos, podem ser recuperados ao final do processo, são considerados solventes verdes, ou seja, podem ser reutilizados. Esses reagentes apresentam a desvantagem de ter um custo extremamente elevado, porém, muitos trabalhos estudam a utilização dos líquidos tanto para processos extrativos, como para aplicação em termoconversões (LIU et al., 2019; MUSSANA et al., 2018; XU et al., 2020).

Severas metodologias têm sido aplicadas tanto para extração como para pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. Os processos hidrotérmicos podem apresentar elevados rendimentos. As hidrólises enzimáticas também se apresentam como novas alternativas (BADGUJAR et al., 2021). Além das alternativas citadas anteriormente, tanto o uso de CO₂ supercrítico como também o uso de sais de metais alcalinos ou alcalino terrosos vem se mostrando como alternativas promissoras.

2.1.2.1 Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com CO₂ supercrítico

Os fluidos supercríticos possuem propriedades favoráveis as quais contribuem para o pré-tratamento de biomassa como: elevada difusividade, baixa viscosidade, elevado poder de dissolução e baixa tensão superficial. Dessa forma, o processo de transferência de massa ocorre com maior facilidade entre os fluidos e a biomassa. Geralmente são utilizados a água supercrítica (SCW ou SC-H₂O), etanol supercrítico (SC-etanol) e o CO₂ supercrítico (SC-CO₂) como alternativas para tratar biomassa (LIU et al., 2019).

Outras vantagens para o uso de fluidos supercríticos são: biomassa pode ser empregada ainda úmida; a água livre pode ser removida ainda no estado líquido, sem necessidade de vaporização; reação rápida; baixa constante dielétrica e elevados produtos iônicos (-OH⁻ e H⁺) os quais se comportam como solventes não polares atuando então na dissolução da biomassa lignocelulósica (BADGUJAR et al., 2021; LIU et al., 2019).

Pesquisas recentes utilizando o CO₂ supercrítico afirmam que o mesmo pode atuar em matriz sólida e semi-sólida da biomassa. Além disso, a presença de umidade na mostra

destinada ao pré-tratamento com tal gás, favorece a formação do ácido carbônico o qual remove a interferência da umidade e facilita o processo de hidrólise ácida que ocorre com as pontes existentes entre a celulose, hemicelulose e lignina, intensificando assim a transferência de massa (BADGUJAR et al., 2021; LIU et al., 2019).

O uso de CO₂ supercrítico é incentivado haja vista que ele se apresenta de forma não-inflamável, não-tóxica, menos polar, menos viscosa, promovendo a difusão mássica, além de ser de natureza não reativa. Em complemento, é facilmente removido do reator de pré-tratamento por despressurização e não causa danos à estrutura básica da biomassa; não permanece na biomassa após ser despressurizado, o que implica ausência de contaminantes na mesma; a acidificação das células causadas pelo mesmo permite a extração de diversos componentes (BADGUJAR et al., 2021; PASQUINI et al., 2005; SERNA et al., 2015).

Durante o processo, a despolimerização da lignina e a hidrólise da hemicelulose ocorrem esfoliando as fibras de celulose devido a presença de condições de elevada pressão. Dessa forma ocorre a perda da cristalinidade das nanofibras de celulose o que facilita a futura ação de enzimas para a produção de glucose. No entanto, quando em elevadas pressões, apenas pequenos poros são expandidos (BADGUJAR et al., 2021).

Autores como Khalid et al., (2017) estudaram CO₂, água e fenol em condições supercríticas para a extração de lignina de tal modo a produzirem fibras de carbono. Outros como Santos et al., (2011) realizaram estes com dois tipos de cana-de-açúcar em condições de 120, 140 e 160 bar de pressão à temperatura de 60°C variando tempo de reação de 5 a 60 min. Os tratamentos foram alternados com hidrólise enzimática e com tratamento alcalino de tal maneira a verificar qual apresentava o maior rendimento de glucose.

Serna et al., (2015) estudaram o uso de CO₂ supercrítico com co-solventes em relação à degradação de lignina em cascas de arroz. Os resultados mostraram que as condições de 80°C e 270 bar acrescido de mistura água/ etanol em umidade de 75% contribuiu para redução de lignina em 90,6%. Outros estudaram a aplicação de CO₂ supercrítico para a produção de glucose de palhas de milho, em que maiores condições de pressão, temperatura e tempo de pré-tratamento, fora observado maior formação de glucose (NARAYANASWAMY et al., 2011). Autores como Sanzo et al., (2018) usaram CO₂ supercrítico para produção de amontoados de ácidos graxos astaxantina e luteína a partir de microalgas, sendo que a produção máxima se mostrou a 65°C e 550 bar.

2.1.2.2 *Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica com sais*

No que diz respeito ao uso de sais em pré-tratamento, diferentes autores estudam os mesmos conforme sua solubilidade, levando sua atenção diretamente à composição iônica. Dessa forma, em relação aos cátions, os maiores cátions são: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , enquanto os menores correspondem a: Zn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , Li^+ , Cr^{2+} e Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , entre outros. A maior característica dos sais tradicionais é que, normalmente, são considerados sais alcalinos. Os maiores ânions são, em geral, bicarbonatos, carbonatos e as vezes os cloretos. Dessa forma, conforme suas constantes ácidas, pode-se dizer que grande parte das soluções de sais tradicionais são alcalinas (NGOUALEM et al., 2020).

É dito que os sais alcalinos apresentam a capacidade de destruírem a parede celular das plantas quando em soluções. Além disso, o uso desses sais tradicionais, quando aplicados em tecnologias de alimentos, por exemplo, conseguem reduzir o tempo de cocção do mesmo (NGOUALEM et al., 2020). De maneira análoga, compostos como cloretos, por exemplo também apresentam atividade catalítica significativa quando aplicados em pirólise. Outra analogia encontrada é: minerais como metais alcalinos e alcalino terrosos como potássio, magnésio e cálcio apresentam forte atividade catalítica em decomposição térmica de biomassa (KUMAR et al., 2020; NAN et al., 2020).

No que se refere à aplicabilidade em processos de conversão térmica, os metais alcalinos e alcalino terrosos são os componentes inorgânicos que se mostram presentes em grande quantidade nas biomassas. No geral, induzem a queda da energia de ativação nos processos de desidratação, aumentando a reatividade das reações de craqueamento envolvidas. No entanto, um diferencial entre os metais alcalinos e os alcalino terrosos é que os primeiros são mais eficazes em pirólise de carboidratos, enquanto os segundos promovem maior degradação dos carboidratos, reduzindo assim a formação do bio-óleo (WANG et al., 2017).

Sais como cloreto de magnésio, por exemplo (MgCl_2) não catalisam apenas a quebra das pontes glicosídicas da biomassa, como também promovem a quebra de ligações entre moléculas que não são açúcares que contém o grupo hidroxila (-OH) (NAN et al., 2020). Além deste, o cloreto de potássio (KCl), tal qual outros sais de potássio, também apresenta efeito característico haja vista que tem influência na formação do carvão, além disso, são capazes de reduzir tanto a temperatura de reação, como também a energia de ativação da decomposição térmica em questão. Dessa forma os sais de metais alcalinos são capazes de promover o aumento na produção do biocarvão e compostos aromáticos voláteis resultantes da lignina (FAN et al., 2021; WANG et al., 2017).

Tanto os metais alcalinos, como os alcalino terrosos apresentam potencial catalítico quando aplicados à pirólise. Ainda assim, os sais compostos por metais de transição também

apresentam tal aplicabilidade. Estes também se comportam como ácidos de Lewis durante as reações de pirólise, sendo então capazes de quebrar ligações C-C e C-O. O cloreto de zinco, por exemplo, é capaz de promover a desidratação da celulose e hemicelulose, de tal modo a promover a formação de biocarvão (WANG et al., 2017).

A aplicação de sais inorgânicos em etapa de pré-tratamento aplicados a processos de conversão térmica de biomassa tem sido estudada por diversos autores, haja vista que se apresenta como um pré-tratamento mais barato, reciclável e menos invasivo em comparação aos tratamentos ácidos convencionais. Nesse quesito, os metais alcalinos, alcalino terrosos e alguns metais de transição apresentam seu destaque (MOODLEY et al., 2020). Autores como Nan et al. (2020) analisaram diversos cloretos de metais alcalinos e alcalino terrosos para investigar seu efeito no rendimento de biocarvão. Outros como Cao et al. (2020) estudaram a aplicação de diversos compostos inorgânicos como sais e óxidos para verificar o rendimento de biocarvão obtido da pirólise, Moodley et al. (2020) estudaram a ação de sais de cloro no pré-tratamento de biomassa lignocelulósica.

2.1.3 *Resíduo de acerola,*

A acerola (*Malpighia emarginata*) é uma fruta originária das Américas tropicais a qual também é conhecida como “cereja das Antilhas”. Apresenta uma grande importância econômica e nutricional haja vista que é rica em vitamina C (RAMADAN et al, 2018). O ácido ascórbico presente nas frutas é um poderoso antioxidante e, atua também na prevenção de doenças degenerativas e cardiovasculares (BORTOLOTTI et al., 2013; VANGDAL et al., 2017). Além destes, também existem aminoácidos e compostos fenólicos como flavonoides, carotenoides e antocianinas (BELWAL et al., 2018).

Além da produção de polpas e suco concentrado, outros derivados da acerola são empregados em suplementos dietéticos e seu extrato também apresenta atividade antioxidante, anti-inflamatória, anti-hiperglicêmica, antitumoral, antígenotóxica e hepatoprotetora (BELWAL et al., 2018).

No Brasil, é comum sua comercialização como polpas ou mesmo suco concentrado. Dessa maneira, consegue-se preservar suas propriedades nutricionais bem como diminuir a perecibilidade da fruta. Sendo assim, o consequente aumento na capacidade de processamento de fruta, gera, por consequência, resíduo constituído por cascas, sementes e bagaço, com grande potencial de ser aproveitado como subproduto, agregando valor e evitando custos de descarte que atenda a legislação ambiental. Em consequência disso, grande quantidade de resíduo de

fruta é gerado, o que corresponde a cerca de 40% da massa total processada (BORTOLOTTI et al., 2013; SILVA et al., 2013).

Os resíduos de processamento de acerola, embora sejam orgânicos, apresentam potencial agressor ao meio ambiente, e assim, o seu descarte, além de conduzir a um problema ambiental, representa um desperdício que provoca a perda de um insumo energético (NÓBREGA et al., 2015). Sendo assim, torna-se interessante a investigação de possíveis aplicações aos resíduos do processamento da acerola, de tal forma que seu reaproveitamento proporcione benefícios econômicos e ambientais.

2.1.3.1 Estudos e aplicações referentes ao resíduo de acerola

Nogueira (2020) reporta que os estudos envolvendo o aproveitamento dos resíduos de acerola vêm se desenvolvendo desde o início dos anos 2000. E dentre esses estudos tem-se aqueles relacionados à extração de seus bioativos, estudos relacionados à secagem dos resíduos de acerola, visando posterior aproveitamento.

Silva et al. (2019) realizaram estudos relacionados ao processo de secagem dos resíduos de acerola usando secador rotacional aerado. Após a secagem foi observado que foram mantidas as propriedades do resíduo como teor de fenólicos, flavonoides, ácidos cítrico e ascórbico. Logo, mesmo com a exposição ao calor foi obtido um produto de qualidade nutricional. Silva et al. (2016) utilizaram o mesmo procedimento de secagem em secador rotacional, no entanto, utilizando pré-tratamento com etanol sendo que também foi obtido os resíduos de acerola secos e com excelente qualidade.

Outros estudos como de Silva et al. (2020) envolvem a caracterização dos resíduos de acerola em diferentes temperaturas de secagem, de tal modo que haja sua posterior aplicação em processos termoquímicos. Os autores concluíram que o material pode ser aplicado em pirólise sob temperaturas acima de 350°C nas quais podem ser obtidos valores para as razões H:C e O:C que resultem em elevado poder calorífico e, por consequência, o material pode ser aplicado à geração de energia.

Ainda na área de secagem, Nogueira et al. (2019) secaram dos resíduos de acerola em secador de leito fixo com a operação assistida por radiação de infravermelho. Tal qual outros estudos, foi comprovado que este método também é satisfatório haja vista que preservou seus bioativos em níveis elevados e reduziu a heterogeneidade do produto final.

Agora relacionado à extração, Silva et al. (2021) realizaram estudos de extração de compostos fenólicos de polpa de acerola usando solução de quitosan de tal modo a facilitar seu

posterior encapsulamento. Rezende et al. (2017) estudaram a extração dos bioativos da acerola através de micro-ondas, bem como seu efeito quanto ao potencial antioxidante da mesma. Foi observado que a extração usando micro-ondas obteve excelentes resultados quando comparada ao método convencional (extração por solventes), haja vista que quando utilizado em extração, o etanol afeta significativamente a concentração dos bioativos.

Quanto às aplicações voltadas à adsorção, Souza et al. (2018) estudaram a aplicação das microfibras da semente de acerola em biossorção de íons de metais tóxicos. Além deste, Silva et al. (2015) estudaram a produção de carvão ativado a partir de fibra de coco, semente de acerola e bagaço de caju. Dentre os três, o resíduo de acerola apresentou baixo teor de cinzas, elevados teores de materiais voláteis e carbono fixo, sendo então, considerado pelos autores, superior aos outros dois analisados.


Embora haja estudos relevantes quanto ao aproveitamento dos resíduos de acerola nos demais campos tecnológicos, e que os mesmos comprovem o elevado potencial deste material para aplicação em conversões termoquímicas, são poucos os estudos relacionados a essa área. Como por exemplo, Nogueira et al. (2019) realizaram procedimento de carbonização hidrotérmica convencional dos resíduos de acerola de tal modo a produzir hidrocarvões destinados à adsorção de contaminantes ambientais.

2.2 Conversão termoquímica de biomassa

Os processos de conversão termoquímica de biomassa são operados de tal modo a obter a conversão daquela biomassa em produtos de interesse como os biocombustíveis através de sua degradação. Tais processos de apresentam como renováveis e sustentáveis. Dentre eles, os mais comuns são: torrefação, pirólise, gaseificação (DAS et al., 2021a) e os processos hidrotérmicos (DAS et al., 2021b). De maneira geral, esses processos dão origem a produtos sólidos, líquidos e gasosos, os quais podem ser influenciados tanto pela biomassa como pelas condições de operação (BARREIRO et al., 2013; BRENNAN et al., 2010).

As conversões termoquímicas, além de dependentes da temperatura para indicar o tipo de processo ocorrente, dependem também de outros fatores de operação como tempo de residência e composição da biomassa (BURATTI et al., 2018; REN et al., 2021). Tais fatores e as próprias técnicas de operação podem influenciar diretamente na eficiência do processo e na qualidade do produto final, seja ele um biocarvão, um bio-óleo ou um *syngas* (DAS et al., 2021b). Na Tabela 2.2 tem-se uma organização dos processos de termoconversão conforme aumento de temperatura.

Tabela 2.2 – Processos de conversão termoquímica.

Tipo de produto	Estado de alimentação		Aumento de temperatura 
	Úmida	Seca	
Sólido	Carbonização hidrotérmica	Torrefação	
Líquido	Liquefação hidrotérmica	Pirólise	
Gás	Gaseificação hidrotérmica	Gaseificação	

Fonte: adaptado DE BARREIRO ET AL. (2013)

2.2.1 Processos secos para conversão de biomassa

Dependendo do tipo de produto desejado, é necessário a escolha do método de conversão adequado e, algumas vezes, propor uma otimização ao mesmo. Além disso, a qualidade dos produtos sólido, líquido e gasoso, é fundamental para comprovar a eficiência dos procedimentos adotados (DAS et al., 2021a).

O processo de torrefação também é chamado de pirólise lenta ou de meio. Geralmente ocorre em altas temperaturas de tal maneira que haja uma secagem, cocção ou o ato de “assar” a biomassa (AMIN, 2009; BARREIRO et al., 2013). Normalmente, a torrefação ocorre em atmosfera inerte usando N_2 gasoso. As temperaturas referentes ao processo podem ser classificadas como *light* (200°C a 235°C), intermediárias (235°C a 275°C) e intensas (275°C a 300°C) (CHEN et al., 2014). Um sistema de torrefação geralmente consiste na unidade de reação, injeção de gás inerte (nitrogênio), bem como sua unidade de limpeza e o rotâmetro para medir a vazão de gás (WU et al., 2012).

O processo de pirólise consiste na decomposição térmica da biomassa, a qual ocorre em elevadas temperaturas, de tal maneira que o produto seja composto por biocarvão, bio-óleo e produtos gasosos (SIRAJUNNISA; SURENDRHIRAN, 2016; XIONG ET AL., 2017; SENTHIL; LEE, 2021). Nessa termoconversão, fatores como temperatura, tempo de reação, fluxo de gás e a taxa de aquecimento influenciam diretamente no processo de formação do material carbonáceo. Além disso, tratando-se de pirólise de biomassa, tem-se que entre 200°C e 260°C ocorre a decomposição da hemicelulose que é seguida pela decomposição de celulose

em faixa de 240°C a 350°C e, então, pela decomposição da lignina que tem seu início a 280°C e pode ocorrer até 500°C (SENTHIL; LEE, 2021).

No processo de pirólise, os biocarvões são formados em baixa faixa de temperatura, já o produto líquido (bio-óleo) forma-se a uma faixa de 450°C a 550°C, enquanto o biogás se forma em faixas de temperaturas maiores que esse valor. Tendo como base a taxa de aquecimento, a pirólise pode apresentar métodos diferentes, nos quais, além dos que já foram mencionados, existe também a pirólise catalítica que pode ser realizada *in situ* e *ex-situ*. Na primeira, os catalisadores são adicionados junto à matéria-prima a ser pirolisada, já na segunda, os catalisadores são adicionados em coluna a parte (AUERSVALD et al., 2019; BABICH et al., 2011 LEE et al., 2017).

A gaseificação se apresenta como o processo de termoconversão de biomassa mais estável. Nesse processo a biomassa é transformada em combustível gasoso. O *syngas* formado é uma mistura de gases, sendo que os principais que o compõe são: H₂, CO, CO₂ e CH₄. Além desses, existem também os gases secundários na composição como C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₆ (ARUN et al., 2021; HIRANO et al., 1998; RAWAT et al., 2011).

O último estágio da gaseificação ocorre na ausência total de oxigênio. Nessa etapa ocorre a conversão total da biomassa em *syngas* com auxílio de agentes gaseificantes como ar em elevadas temperaturas (700°C a 1000°C) (DAS et al., 2021a). Para o processo de gaseificação, bem como na pirólise, as biomassas devem estar secas para maximizar sua eficiência (BARREIRO ET AL, 2013).

As termoconversões citadas anteriormente são classificadas como processos secos, nos quais biomassa destinada aos mesmos deve estar seca. Os chamados processos úmidos são aqueles nos quais a reação de conversão termoquímica ocorre em meio úmido, ou seja, com a presença de água. No que se refere a esses processos de termoconversão úmidos tem-se a gaseificação hidrotérmica (HTG), a liquefação hidrotérmica (HTL) e a carbonização hidrotérmica (HTC).

2.2.2 Processos hidrotérmicos para conversão de biomassa

A gaseificação hidrotérmica se refere ao processo em meio úmido onde as condições de operação favorecem à formação da água supercrítica (374°C e 22,1MPa), agindo então como solvente e reagente. As condições de operação do processo vão de 400 a 700°C de temperatura e pressões de 25 a 30 MPa. Vários autores vêm testando o procedimento em temperaturas de 360 – 700°C, em tempos de reação de variam de 1 a 90 min com frações de biomassa que podem

variar de 2,5 a 20% (CHAKINALA et al., 2010; GUAN et al., 2012). Quando ocorre em meio catalítico, a gaseificação apresenta eficiência em torno de 75% (CHAKINALA et al., 2010).

A composição do gás seco em reação não catalisada constitui de CO_2 , CO , H_2 , CH_4 e alguns componentes $\text{C}_2 - \text{C}_3$. Fatores como elevado tempo de residência, baixa concentração de biomassa e elevadas temperaturas contribuem para o aumento do rendimento do produto gasoso. Embora haja grandes vantagens nesse processo de termoconversão, como a elevada eficiência e o uso da biomassa úmida (vantagem dos processos hidrotérmicos), o custo energético é elevado, pois é evidente que se torna necessário uma elevada temperatura para manter a água em condições supercrítica, bem como custo com material, já que o mesmo deve ser resistente tanto à temperatura em que o sistema ocorre quanto à pressão no interior do reator (BARREIRO et al., 2013; CHAKINALA et al., 2010).

Na liquefação hidrotérmica ocorre o aquecimento da biomassa em temperaturas medianas (280 – 370°C) e elevadas pressões (10 a 25MPa). Este processo apresenta como principal produto o bio-óleo, bem como os produtos sólido e gasoso (TOOR et al., 2011). O produto líquido pode apresentar valor energético semelhante ao petróleo (DAS, 2011).

Através de estudos relacionados ao processo de liquefação hidrotérmica foi detectado que fatores como o tempo de reação entre 5 e 120 min, bem como a temperatura têm influência no processo. Além disso o máximo rendimento de bio-óleo que pode ser obtido durante o processo é de 50 a 60% (BILLER; ROSS, 2011; BROWN et al., 2011; DOTE et al., 1994).

A carbonização hidrotérmica, a qual será descrita na secção 2.2.2.2., tem como principal produto o hidrocarvão e, ocorre em baixas temperaturas (160 a 250°C) e elevadas pressões (5 a 50 MPa). O hidrocarvão obtido nesse processo apresenta fortes características hidrofóbicas e é facilmente separado do produto líquido. Este produto sólido pode apresentar diversas aplicações na indústria, inclusive seu uso como combustível sólido (CHANDRA et al., 2012; LIBRA et al., 2011; ZHAO et al., 2014). A Figura. 2.6 ilustra graficamente as regiões relacionadas aos processos hidrotérmicos de conversão de biomassa no que diz respeito à temperatura e pressão.

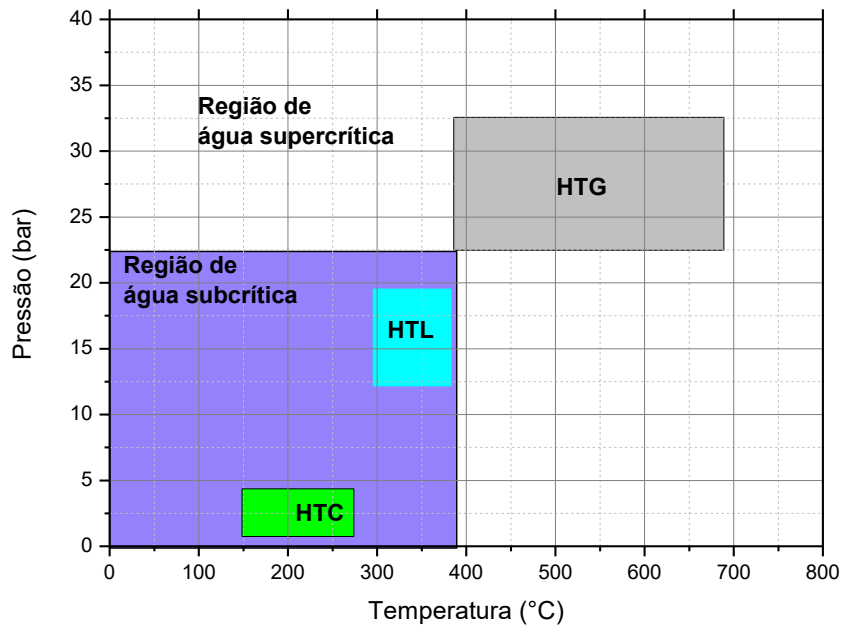


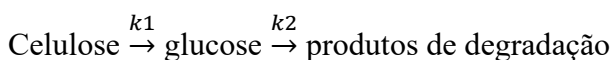
Figura 2.6 – Esquemática dos processos hidrotérmicos.
 Fonte: Adaptado de KHAN ET AL., 2019

2.2.2.1 Mecanismo de reação nos processos hidrotérmicos

Durante os processos hidrotérmicos de conversão existem etapas reacionais que seguem as mesmas seqüências das rotas pirolíticas (HASHAIKE et al., 2007)). Esses mecanismos não são conhecidos devido à complexidade do material e, dentre as principais rotas tem-se: hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação (NOGUEIRA, 2020).

O processo de hidrólise costuma ocorrer em temperaturas elevadas e baixo tempo de reação. Nesse processo, as moléculas de água se dividem em hidroxila (-OH) e hidroxônio (H_3O^+) os quais são responsáveis por quebrar as ligações poliméricas existentes, transformando assim as cadeias de glicose em pequenas moléculas de glucose (FUNKE e ZEIGLER, 2010; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010).

Durante o processo de hidrólise, em relação à celulose, tem-se reações de pseudo primeira ordem nas quais ocorre a transformação da glucose em produtos como hidóximetil furfural (HMF) e outros como, ácido fórmico, ácido láctico (MA et al., 2012). O esquema reacional pode ser dado por:



A atuação das moléculas de água em elevada temperatura ocorre diretamente nas pontes de hidrogênio na estrutura cristalina. Outra influência ocorre também nas ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), gerando então os monômeros de glucose (PETERSON et al., 2008).

Sabendo que a lignina é composta por cadeias compostas por grupos fenil, em sua maioria, o processo de hidrólise dela tem como principais produtos seus derivados fenólicos. No entanto, sua hidrólise costuma ocorrer em processos catalíticos, por exemplo, no caso da catálise ácida em processo de pirólise usando HZSM-5 (MA et al., 2012). Em processo de carbonização hidrotérmica, pode-se obter efeitos similares, haja vista que as condições de operação (temperatura e pressão) contribuem para uma catálise ácida por parte da formação de H_3O^+ pela água, logo há uma facilidade para obtenção dos derivados fenólicos da lignina (KHAN et al., 2019).

Os processos de desidratação e descarboxilação diferem em relação a expulsão de um elemento químico. Enquanto na desidratação ocorre a expulsão de átomos de oxigênio (O) e hidrogênio (H), na descarboxilação ocorre a expulsão de oxigênio e carbono (C). Entretanto, o processo de desidratação é melhor visado haja vista que resulta em materiais ricos em carbono. A desidratação é realizada quando se deseja retirar moléculas de água de um determinado material e requer uma quantidade significativa de água no processo (em estado subcrítico) para que seja bem efetivado, porém os materiais orgânicos conseguem reagir bem às condições de água subcrítica (AINDA et al., 2007; CHHEDA e DUMESIC, 2007).

O processo de desidratação pode ser representado conforma a reação:



No processo de carbonização hidrotérmica, a descarboxilação deve ser minimizada para que se possa preservar a estrutura polimérica da biomassa. Assim, pode-se obter um material rico em carbono. Dessa forma a razão O/C apresenta uma elevada redução tendo então carbono retido em sua estrutura básica (TITIRICI et al., 2007).

O calor aplicado nos processos hidrotérmicos tende a promover o decréscimo nas forças de Van der Waals e nas ligações de hidrogênio existentes entre os átomos. Dessa maneira íons frágeis com baixa energia se movem de uma estrutura primária e o grupo hidroxila tende a reter as moléculas de água quando a temperatura é reduzida. Nessas condições, boa parte dos grupos hidroxila são transformados em moléculas de água, ocorrendo assim a formação de novos

produtos. Por fim, os materiais ricos em carbono são formados na etapa de carbonização em que uma junção de polimerização e aromatização são esperadas (FUNKE e ZEIGLER, 2010).

A Figura. 2.7 apresenta um esquema dos produtos formados conforme o mecanismo de reação dos processos hidrotérmicos.

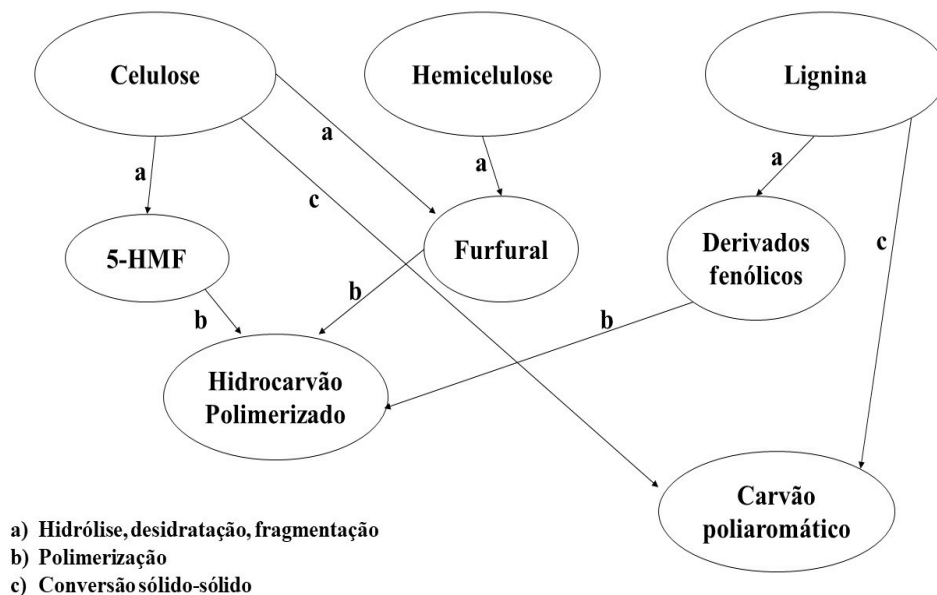


Figura 2.7 – Mecanismo de formação de materiais carbonáceos durante processo de carbonização hidrotérmica.
 Fonte: Adaptado de Khan et al., 2019.

A estabilidade termodinâmica da água no processo permite que haja uma condensação do carbono e aumente a energia gerada. Processos hidrotérmicos como a carbonização hidrotérmica, por exemplo, têm sua premissa definida a partir do processo de coalificação, o qual eleva o potencial de queima de um material carbonáceo, aumentando sua densidade energética (CHUAH et al., 2006).

2.2.2.2 Carbonização hidrotérmica (HTC)

Os primeiros experimentos de carbonização hidrotérmica foram realizados em 1911 por Friedrich Biergus, que estudava a produção de hidrogênio via oxidação de carvão. Ao usar turfa como matéria-prima, ele observou que o produto de reação se assemelhava com carvão natural. Baseado nesse estudo, outro pesquisador a realizar importante marco através da carbonização hidrotérmica foi Ruyter em 1982, o qual verificou o enriquecimento de materiais de baixo valor agregado, desde resíduos de biomassa até carvão betuminoso. Dando continuidade à linha de

pesquisa, no início do século XXI surgiram os primeiros trabalhos a respeito da síntese de materiais carbonáceos a partir de açúcares (TITIRICI et al., 2015; WANG et al., 2001).

No que se refere à carbonização hidrotérmica propriamente dita, não há, no presente momento, estudos suficientes que sejam capazes de explicar em detalhes os fenômenos químicos existentes no processo. Entretanto por ocorrer em região favorável à água subcrítica, sabe-se que temperatura e pressão podem ter efeitos significativos quanto a sua eficiência. Sabendo disso, o aumento da temperatura para acima de 374°C proporciona mudanças drásticas, haja vista que ocorre uma elevada ionização da água, aumentando assim a presença de H_3O^+ e OH^- (KHAN et al., 2019). Nessas condições subcríticas, o processo dominante, em relação ao mecanismo de reação, é a desidratação.

Dessa forma, as condições de operação favorecem a quebra de ligações poliméricas de OH e COOH dos componentes de baixo peso molecular que posteriormente tornam-se miscíveis na água subcrítica (KRUSE, 2008).

Quanto à faixa de operação, conforme a Figura. 2.6 já vista, a carbonização hidrotérmica costuma ocorrer em faixas de temperatura que vai de 180 a 250°C (KHAN et al., 2019). Alguns autores, como Funke e Zeigler (2010), fazem referência à faixa de temperatura entre 100 e 240°C, porém, segundo os autores, essa faixa de temperatura é ideal para a formação do produto sólido, o hidrocarvão. Durante o procedimento reacional, celulose, hemicelulose e lignina começam a se decompor em temperatura de 180°C, podendo ocorrer até 200°C (FUNKE; ZEIGLER, 2010).

Existem pesquisas baseadas na carbonização hidrotérmica cujo principal objetivo foi verificar o potencial energético dos hidrocarvões produzidos. Martinez et al. (2021) realizaram experimentos com 4 tipos de biomassa, sendo elas, “pergaminho” de grão de café, madeira de café, bambu e eucalipto, de tal modo a obter um combustível. Além deste, outros autores investigaram o processo de carbonização hidrotérmica de resíduos plásticos despejados no mar como alternativa de redução de poluição do ecossistema aquático, bem como a possibilidade de uma nova fonte energética (IÑIGUEZ et al., 2019). Os autores conseguiram que os íons de cloro permanecessem no líquido da carbonização hidrotérmica e a quantidade de nitrogênio presente no hidrocarvão foi reduzida, o que implica na redução de NO_x

De maneira geral, os reatores utilizados para o processo de carbonização hidrotérmica se apresentam como reatores cilíndricos com resistência para aquecimento, sistema de agitação e bem isolados para que haja um controle da pressão do sistema. Na Figura 2.8 observa-se um modelo de reator de carbonização hidrotérmica utilizado no trabalho de Silva et al. (2021).



Figura 2.8 - Reator de carbonização hidrotérmica em escala a de bancada utilizado no trabalho de Silva et al. (2021)

Outros autores estudaram processo de carbonização hidrotérmica de lodo de estação de tratamento de esgoto, no entanto, impregnando sais de alumínio e magnésio na tentativa de se obter um adsorvente para Pb^{2+} (LUO et al., 2020). Existem também pesquisas em que o processo de carbonização hidrotérmica foi utilizado para a recuperação de nitrogênio e fósforo presentes na biomassa para utilização como nutrientes (ARAGON-BRICEÑO et al., 2021).

2.2.2.2.1 Hidrocarvão

O hidrocarvão é o produto mais desejado de ser obtido ao ser realizado a carbonização hidrotérmica. Ele apresenta propriedades hidrofóbicas as quais se apresentam melhores que aquelas da biomassa de alimentação, tais como densidade energética e performance de combustão (KHAN et al., 2021).

Quando comparado ao biocarvão obtido no processo de pirólise, tem-se como principal diferença a ausência da etapa de secagem da biomassa, sendo então obtido em meio úmido. Outras diferenças referem-se às temperaturas de processo. Enquanto, também quando comparado à pirólise, na carbonização hidrotérmica o biocarvão se forma em elevadas temperaturas, a formação do hidrocarvão ocorre em temperaturas mais baixas e, além disso, o

hidrocarvão pode conter também cerca de 45 – 70% a mais de carbono (KAMBO e DUTTA, 2015). Quanto à aplicabilidade em processos combustivos, o hidrocarvão é a melhor escolha pois apresenta também uma elevada densidade energética (KHAN et al., 2021; KIM et al., 2014).

O hidrocarvão resultante da HTC pode apresentar diversas aplicações industriais, sendo uma delas como combustível sólido conforme autores citados anteriormente. Outra aplicação do hidrocarvão é como material solvente para ecossistemas aquosos, geralmente onde há efluentes líquidos (GWENZI et al., 2017). Neste sentido, quanto ao uso como adsorvente, são fortemente aplicados na adsorção de íons de metais pesados como chumbo quando ativados com KOH ou NH₃. Além dos metais pesados, o hidrocarvão também pode ser utilizado para sequestro de carbono em adsorção de CO₂ (KHAN et al., 2021). Além destas, o hidrocarvão também apresenta um elevado potencial para produção de gás de síntese via gaseificação, haja vista que pode proporcionar elevada formação de monóxido de carbono (CO), gás hidrogênio (H₂) e gás metano (CH₄) (KHAN et al., 2019).

Outra aplicação para o hidrocarvão é como catalisador para a produção de gás hidrogênio ou mesmo para induzir formação de compostos fenólicos (KHAN et al., 2019). Outros autores usaram os hidrocarvões para confecção de esferas catalíticas através do uso de sais de ferro. As microesferas de carbono produzidas por Gai et al. (2017) foram capazes de promover a degradação de compostos fenólicos.

Além das aplicações citadas previamente, existe também a possibilidade de utilização dos hidrocarvões para fins de compensação do solo, ou mesmo como fertilizantes, conforme sua concentração de nitrogênio e outros nutrientes. Outro fator que corrobora para tal finalidade é a acidez do hidrocarvão. Dessa forma, solos altamente alcalinos, por exemplo, podem ter sua qualidade aumentada após a adição do hidrocarvão (KHAN et al., 2021).

Quanto a sua aplicação como combustível sólido, os hidrocarvões gerados a partir da carbonização hidrotérmica de madeira de eucalipto e galhos de bambu no estudo realizado por Martinez et al. (2021), por apresentarem maior percentual de carbono fixo, apresentaram maior percentual de geração de energia quando comparados aos resíduos de café. Quanto a tal aplicação, algumas variáveis como temperatura, tempo de residência e a relação biomassa/água são significativas quando estudadas em função da densidade energética. Autores como Sabio et al. (2016) estudaram os efeitos das variáveis na carbonização hidrotérmica da pele de tomate e Park et al. (2018) ao fazerem estudos similares em carbonização hidrotérmica de algas, notaram que o poder calorífico superior do hidrocarvão apresentou aumento de 60% em comparação ao da biomassa original.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram abordados os materiais utilizados nos procedimentos experimentais, bem como todo aparato necessário para o desenvolvimento dos mesmos. Além disso foram abordadas metodologias referentes à caracterização da matéria-prima em uso, como também caracterização dos produtos de reação. As metodologias relacionadas ao processo de carbonização hidrotérmica da biomassa também foram abordadas neste capítulo, bem como a análise estatística e o estudo de otimização usando a função.

3.1 Material

Os resíduos de acerola utilizados nesse trabalho foram obtidos da empresa Fruteza, indústria de polpas e sucos, localizada em Dracena - SP. O teor de umidade inicial da biomassa, 80% (b.u.), foi determinado através de secagem em estufa de circulação de ar em temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24h. A moagem e a separação foram etapas seguintes a fim de manter a homogeneidade do material particulado. A faixa granulométrica usada para padronizar a biomassa foi de 0,125 a 2,00mm. Após essa sequência, a biomassa foi armazenada em sacos de polietileno os quais foram dispostos até o momento da realização dos experimentos.

Essas etapas, de pré-secagem e separação granulométrica, foram realizadas de tal forma a obter uma homogeneidade das amostras. Na Figura 3.1, pode-se visualizar a biomassa seca e a biomassa moída e já na faixa granulométrica dos experimentos.



Figura 3.1 – Resíduo de acerola in natura (a) e triturado e separado na faixa granulométrica (b).

O trabalho teve seu desenvolvimento experimental em 3 etapas, sendo a primeira, a caracterização da biomassa seca (NOGUEIRA ,2020) e a caracterização da biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico.

Na segunda etapa, foi avaliada a carbonização hidrotérmica da biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico imersa em solução de cloreto de zinco. Mantendo fixas as condições de pré-tratamento da biomassa, foi realizado um planejamento experimental tipo composto central (PCC) no qual foram avaliados os efeitos de temperatura, concentração da solução salina e tempo de reação em relação ao rendimento de hidrocarvão (RY), poder calorífico superior (PCS), eficiência energética (EY) e concentração de grupos funcionais oxigenados (OFG), as quais são variáveis de resposta. Ainda nesta etapa foi realizado a caracterização dos hidrocarbões obtidos nos pontos axiais.

A terceira etapa consistiu no tratamento estatístico dos dados, bem como o estudo da otimização, de tal forma a maximizar as variáveis de resposta (RY, PCS EY e OFG). As amostras obtidas nas condições ótimas foram submetidas às caracterizações químicas e físico-químicas.

Os procedimentos realizados durante a caracterização físico-química foram: análises elementar, imediata e somativa (teores de celulose, hemicelulose e lignina). Além destas, a caracterização química da biomassa *in natura* e tratada em CO₂ supercrítico foram: Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), termogravimetria (TGA) e grupos funcionais oxigenados totais (OFG) e GC-MS para o bio-óleo. Para caracterização morfológica do hidrocarvão foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

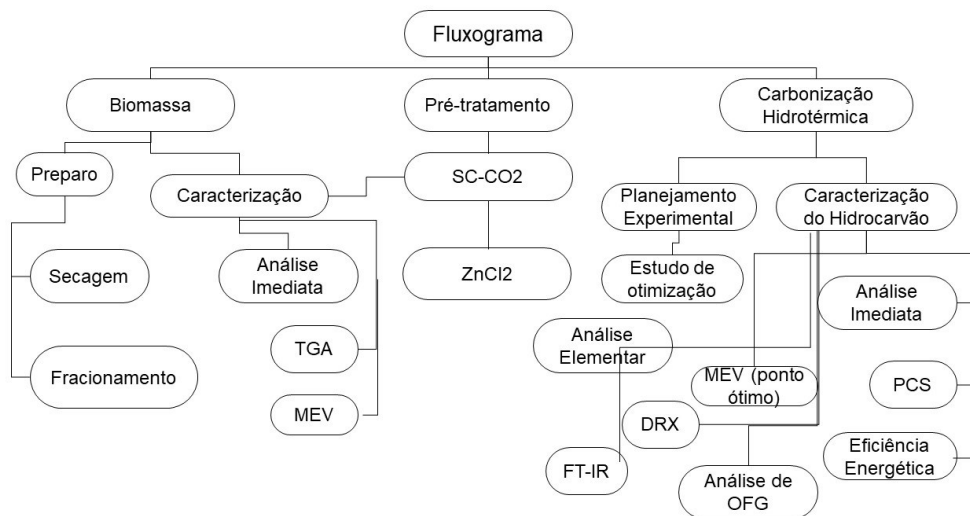


Figura 3.2 – Desenvolvimento dos testes experimentais.

3.2 Pré-tratamento em sistema de CO₂ supercrítico

O sistema de pré-tratamento consistia em um cilindro de CO₂ (Gama gases especiais – IBG, 99% de pureza), o qual era acoplado a uma bomba tipo seringa (ISCO, modelo 500D) com capacidade volumétrica de 508,2 mL e pressões mínima e máxima iguais a 0,7 e 258,55 bar, respectivamente. Para que o gás fosse resfriado antes de entrar na bomba, foi utilizado um banho termostático (TECNAL, TE-84). Outro banho, de mesma marca e modelo, foi utilizado para manter o extrator aquecido. O extrator consistia em uma estrutura cilíndrica de volume interno igual a 63 mL com as seguintes dimensões: altura igual a 20,5 cm e diâmetro interno do leito igual a 1,98 cm.

A bomba tipo seringa permite o controle da pressão durante a pressurização do CO₂ no extrator, dados que podem ser observados no painel da bomba e no manômetro do extrator. O vaso de coleta, e também para despressurização, apresenta duas válvulas tipo abre-fecha e duas resistências elétricas acopladas a um sistema de controle composto por um controlador de temperatura NOVUS modelo 1100, e um termopar tipo K, para a medida de temperatura. O sistema de aquecimento na saída do extrator permite que o CO₂ não fosse congelado ao ser despressurizado. Na Figura 3.3 pode-se observar o aparato experimental. Para o pré-tratamento do bagaço de acerola, as condições de operação da unidade foram fixadas em 200 bar de pressão e temperatura igual a 80°C (HAMZAM et al., 2015).



Figura 3.3 – Aparato experimental para pré-tratamento do bagaço de acerola em CO₂ supercrítico.
Fonte: Autor

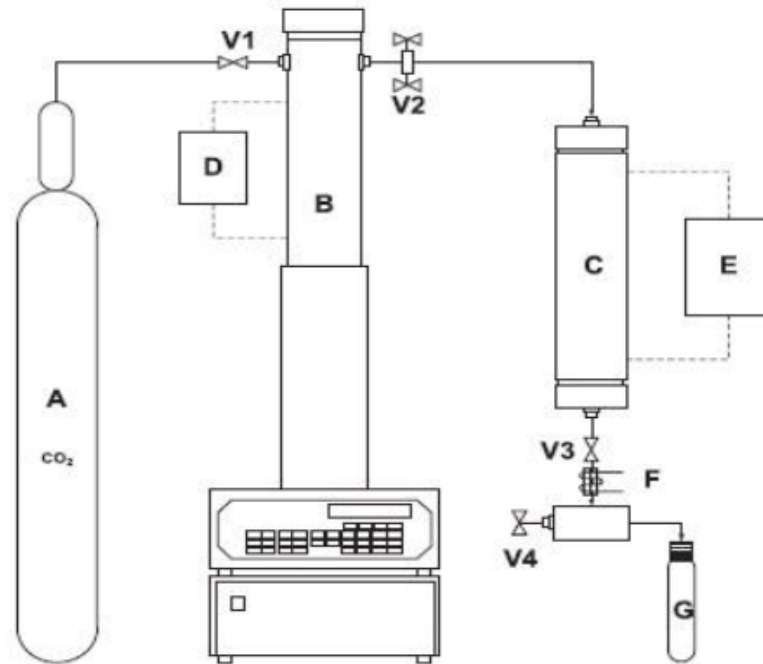


Figura 3.4 – Esquema do aparato experimental de pré-tratamento do bagaço de acerola em CO₂ supercrítico: (A) cilindro de CO₂; (B) bomba tipo seringa de alta pressão; (C) extrator; (D, E) banho termostático; (F) controlador de temperatura da válvula de expansão; (V1, V2) válvulas gavetas; (V3) válvula macrométrica; (V4) Válvula de expansão micrométrica; (G) frasco de coleta.

Fonte: Silva et al., 2014

O tempo de pré-tratamento pode ser variado conforme as misturas para umidificar a biomassa. Pasquini et al. (2005) recomenda tempos de 15 a 30 minutos para biomassas umidificadas com mistura água:etanol. No entanto, ao utilizar-se apenas da água como aditivo, o maior tempo promove maior extração, ou seja, maior ação do CO₂ supercrítico na quebra das ligações das fibras de hemicelulose e celulose (CHE HAMZAM et al., 2015; NARAYANASWAMY et al., 2011). Por conta disso, os tratamentos foram realizados em tempo de 30 min.

3.3 Caracterização físico-química da biomassa pré-tratada e do hidrocarvão

A seguir serão mostrados os procedimentos, bem como as metodologias adotadas para a caracterização físico-química da biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico, do hidrocarvão e do bio-óleo.

3.3.1 Análise imediata

Na análise imediata realizam-se procedimentos para a determinação dos teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. Todos os procedimentos foram realizados em triplicada e seguindo as normas da ASTM.

3.3.1.1 Umidade (%)

A determinação do teor de umidade foi realizada conforme o procedimento ASTM-E871-82 adaptados. As amostras de biomassa pré-tratadas foram submetidas a secagem em estufa em temperatura de $105 \pm 3^\circ\text{C}$. O tempo de estufa foi determinado em 24h de tal modo que a variação na massa final fosse mínima (inferior a 0,2%) (ASTM INTERNATIONAL, 1998b). O teor de umidade nas amostras foi determinado conforme a Eq. 3.1:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} * 100 \quad (3.1)$$

Em que: m_i é a massa inicial de amostra somada ao recipiente, m_f é a massa final de amostra somada ao recipiente e m_c é a massa do recipiente.

3.3.1.2 . Teor de cinzas (%)

A determinação do teor de cinzas foi realizada conforme o método ASTM-E1534-93 adaptada. As amostras foram incineradas em mufla a 600°C durante 4h, sendo que a contagem foi iniciada ao atingir a temperatura do setpoint. A taxa de aquecimento da mufla ficou definida em $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (ASTM INTERNATIONAL, 1998a). O teor de cinzas foi calculado conforme a Eq. 3.2:

$$\text{Teor de cinzas(\%)} = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} * 100 \quad (3.2)$$

Em que m_i é a massa de amostra somada à massa do cadinho, m_f é a massa final do procedimento somada à massa do cadinho e m_c é a massa do cadinho sem amostra.

3.3.1.3 Teor de materiais voláteis (%)

Os materiais voláteis foram determinados conforme a metodologia ASTM-E872-82. As amostras foram colocadas em cadinhos com tampas e levados à mufla a $950 \pm 20^\circ\text{C}$, durante 7 min. A taxa de aquecimento foi fixada em $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (ASTM INTERNATIONAL., 1998c). O teor de materiais voláteis foi calculado conforme a Eq 3.3:

$$\text{Teor de materiais voláteis (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} * 100 \quad (3.3)$$

Em que m_i é a massa inicial da amostra somada às massas do cadinho e da tampa do mesmo, m_f é a massa final de amostra após o intervalo de tempo estabelecido somada às massas do cadinho e da tampa e m_c corresponde à soma das massas do cadinho e tampa sem a amostra.

3.3.1.4 Teor de carbono fixo (%)

A determinação do teor de carbono fixo foi realizada de acordo com a metodologia ASTM standard D3172-89 (ASTM INTERNATIONAL, 2002) da diferença entre o teor de cinzas e o teor de materiais voláteis (Eq. 3.4) calculados conforme métodos da ASTM.

$$CF(\%) = 100 - CZ(\%) - MV(\%) \quad (3.4)$$

Em que CZ corresponde ao teor de cinzas, MV corresponde ao teor de materiais voláteis e CF ao teor de carbono fixo.

3.3.1.5 Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior da biomassa e dos hidrocarvões foi determinado conforme a metodologia proposta por Parikh et al. (2005) representada pela Eq. 3.5 que utiliza os parâmetros calculados na análise imediata.

$$PCS (MJ.kg^{-1}) = 0.3536(CF\%) + 0.1559(MV\%) - 0.0028(CZ\%) \quad (3.5)$$

Em que CZ corresponde ao teor de cinzas, MV corresponde ao teor de materiais voláteis e CF ao teor de carbono fixo

3.3.1.6 Fator de densidade energética (EDF)

O fator de densidade energética do hidrocarvão foi obtido pela relação entre poder calorífico do hidrocarvão e o poder calorífico da biomassa foi obtido conforme a Eq. 3.6 (MARTINEZ et al., 2021; REZA et al., 2013).

$$EDF = \frac{PCS_{Hc}}{PCS_{bio}} \quad (3.6)$$

Em que PCS_{Hc} é o valor do poder calorífico obtido para o hidrocarvão e PCS_{bio} é o valor do poder calorífico obtido para a biomassa.

3.3.1.7 Eficiência Energética

A geração de energia foi determinada pelo produto do rendimento de hidrocarvão e o fator de densidade energética de acordo com a Eq. 3.7. (MARTINEZ et al., 2021; REZA et al., 2013).

$$EY\% = RY\% * EDF \quad (3.7)$$

Em que $RY\%$ é o rendimento de hidrocarvão e EDF refere-se ao fator de densidade energética.

3.3.2 Análise elementar: composição C, H, O, N

Para a obtenção das razões O/C e H/C, as quantidades (em porcentagem) de C, H, e O dos hidrocarvões foram calculadas através de modelos empíricos propostos por Nhuchhen (2016), segundo respectivamente as Eq 3.8 (percentual de carbono), Eq.3.9 (percentual de hidrogênio) e Eq 3.10 (percentual de oxigênio).

$$C = -35,9972 + 0,7968 * MV + 1,3269 * CF + 0,3250 * CZ \quad (3.8)$$

$$H = 55,3678 - 0,4830 * MV - 0,5319 * CF - 0,56 * CZ \quad (3.9)$$

$$O = 223,6805 - 1,7226 * MV - 2,2296 * CF - 2,2463 * CZ \quad (3.10)$$

Nas correlações de Nhuchhen (2016), assume-se o teor de enxofre é 0%, haja vista que sempre apresenta baixas quantidades em biocarvões. O teor de N foi determinado de acordo com a Eq 3.11

$$N (\%) = 100 - C - O \quad (3.11)$$

3.3.3 Difratomia de Raio – X

A difratometria de raios – X foi realizada com o objetivo de verificar a estrutura cristalina e a composição tanto da biomassa, como do hidrocarvão. Esta análise foi executada num equipamento de marca Shimadzu modelo DRX-6000, com radiação Cu K α (1,540 Å). As análises foram realizadas utilizando 2 Θ entre 5° e 60° com um passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 s por passo.

3.3.4 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Análise de FT-IR foi realizada com o objetivo de identificar as ligações químicas e grupos funcionais presentes nas amostras de hidrocarvão e da biomassa. Esses espectros foram obtidos usando espectrofotômetro de infravermelho por reflexão atenuada total (ATR) de marca PerkinElmer, modelo Spectro two com 16 scanners e faixa de número de onde de 4000 a 500 cm⁻¹.

3.3.5 Fluorescência de Raios – X

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada para verificação dos compostos inorgânicos presentes no resíduo de acerola *in natura* e pré-tratado em CO₂ supercrítico. A análise de FRX foi realizada através de um espectrômetro pré-calibrado, modelo S8 TIGER, de marca Bruker. A biomassa foi misturada a um ligante (Multimix, PXR-200) e a mistura obtida foi homogeneizada e, posteriormente, utilizada na confecção de pastilhas com auxílio de uma prensa hidráulica manual e com carga aplicada de 300 kN durante 30s. A aquisição dos dados foi feita através do pacote de análise padronizado QUANTEXPRESS.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura proporcionou a verificação das estruturas superficiais do resíduo de acerola *in natura*, do resíduo pré-tradado em CO₂ supercrítico e do hidrocarvão obtido. As amostras foram fixadas em *stubs* de alumínio com fita dupla face de carbono. Em seguida, foram recobertas com uma fina camada de ouro com auxílio de um metalizador modelo SCD 050, de marca Leica. As amostras foram observadas usando um microscópio de varredura eletrônico (Carl Zeiss, modelo EVO MA10) trabalhando com uma tensão de 10 kV e uma distância de trabalho de 10 mm.

3.3.7 Teor de grupos funcionais oxigenados totais – Titulação de Boehm para o ponto ótimo

Visando a determinação do teor de grupos funcionais oxigenados. Foi realizada a titulação de Boehm, de acordo com a metodologia descrita por Fan et al. (2011). Nesse sentido, foram colocados 0,1 g do hidrocarvão produzido em 30 mL de soluções 0,1 M de hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou bicarbonato de sódio (NaHCO₃). As misturas foram agitadas à temperatura ambiente durante 24 h. Em seguida, cada solução foi filtrada e retirada uma alíquota de 5 mL, que foi titulada com ácido clorídrico (HCl). Na titulação de Boehm, assume-se que NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, o Na₂CO₃ neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos e, finalmente, o NaHCO₃ neutraliza os grupos carboxílicos. O teor de grupos funcionais oxigenados totais (OFG) foi determinado como sendo a soma dos teores de grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

3.4 Carbonização hidrotérmica

3.4.1 Aparato experimental para carbonização hidrotérmica

A unidade referente à carbonização hidrotérmica utilizada apresentou como componente principal um reator cilíndrico com volume de 295,7 cm³. O reator foi acoplado a um sistema de controle o qual permitiu a visualização do perfil de reação, além do acompanhamento, em tempo real, das possíveis variações durante a reação.

O sistema de controle de reação foi executado em interface do *software* “Labview”, sendo que todas as condições de operação (temperatura e pressão) foram organizadas em planilhas de dados para melhor visualização do comportamento da pressão com a variação das temperaturas de operação. Para o relé de estado sólido e para o reator foram instalados sistemas

de arrefecimento para alívio da perda de calor, bem como evitar superaquecimento do relé. As Figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 mostram a unidade de carbonização hidrotérmica.

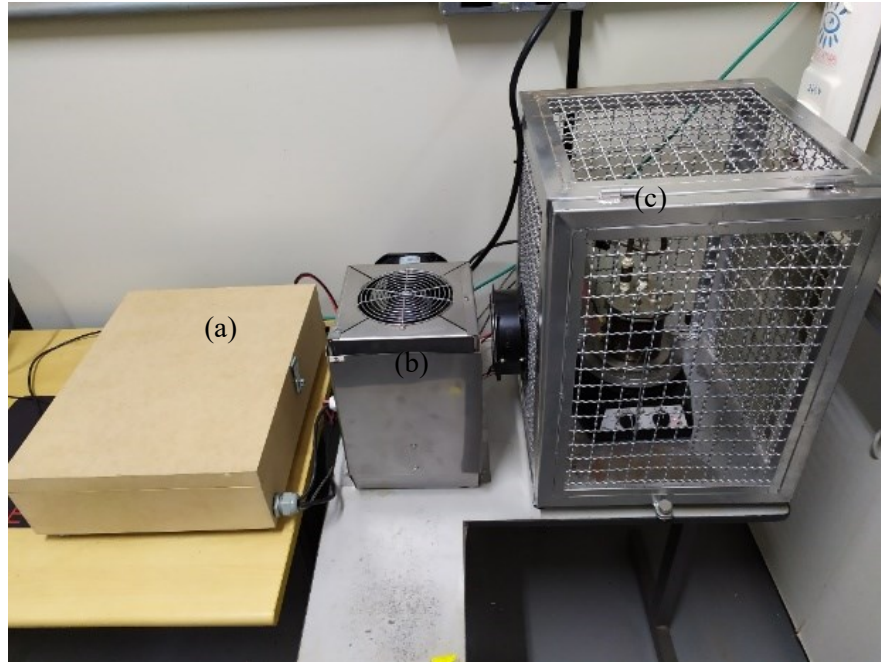


Figura 3.5 – Sistema de carbonização hidrotérmica: (a) sistema de controle, (b) sistema de arrefecimento, (c) reator.



Figura 3.6 – Sistema de carbonização hidrotérmica acoplado ao computador.

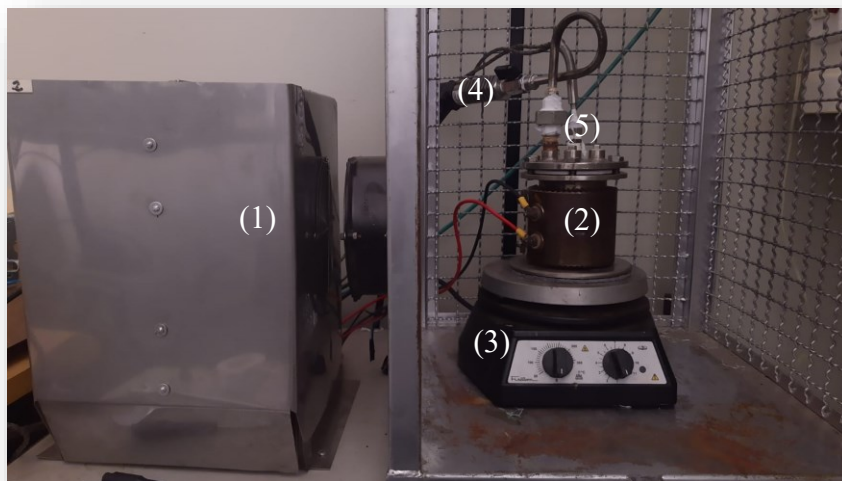


Figura 3.7 Sistema de arrefecimento e reator de carbonização hidrotérmica.

Conforme a Figura 3.7, tem-se: (1) sistema de arrefecimento, (2) reator de carbonização hidrotérmica envolto por uma resistência tipo coleira, (3) agitador magnético, (4) sensor de pressão de elevada temperatura e (5) termopar tipo J.

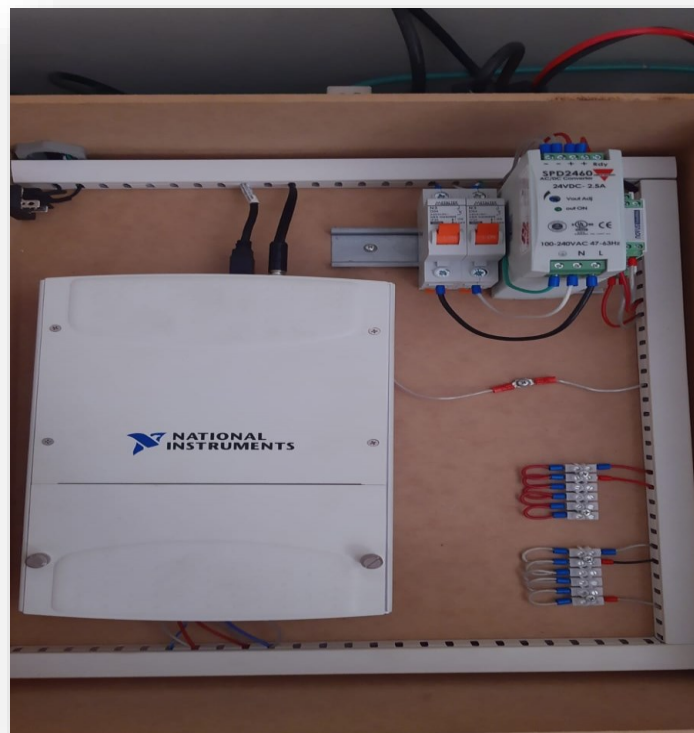


Figura 3.8 Sistema de automação para a unidade de carbonização hidrotérmica.

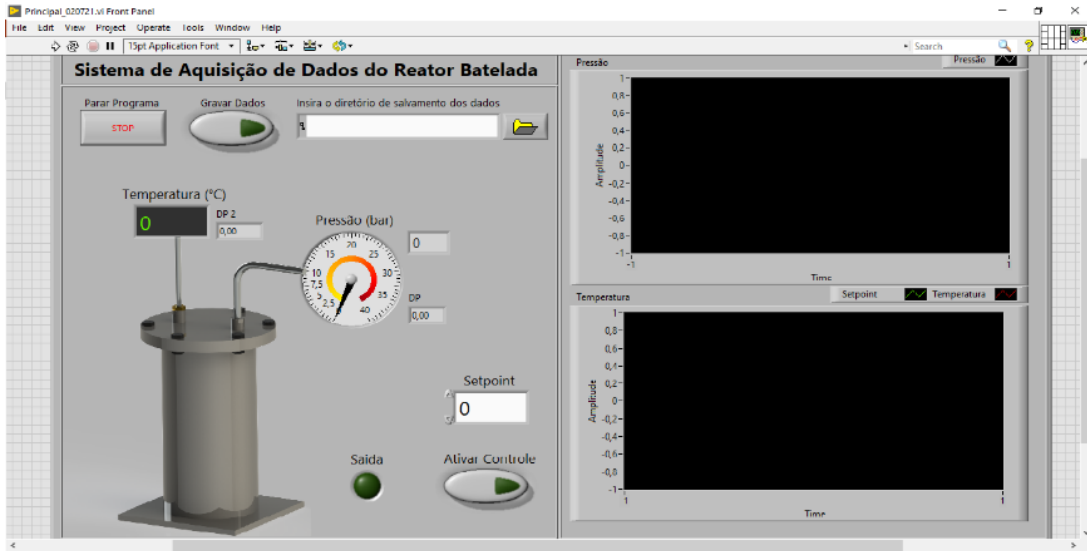


Figura 3.9 – Interface para visualização do processo reacional de carbonização hidrotérmica.

Conforme ilustrado na Figura 3.9, o reator foi colocado sobre um agitador magnético com o objetivo de manter a mistura entre a biomassa e a solução utilizada como pré-tratamento em estado homogêneo. Além disso o aquecimento do sistema foi realizado por uma resistência coleira acionada pelo sistema de controle.

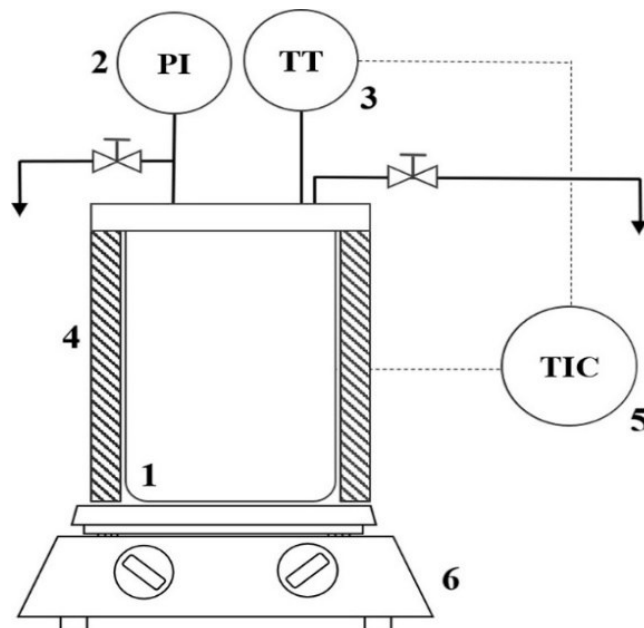


Figura 3.10 – Reator de carbonização hidrotérmica sobre agitador magnético para homogeneização.

Na Figura 3.10, de maneira ilustrativa, tem-se o modelo de reator utilizado no trabalho de Nogueira et al. (2019) em que os números indicados representam: (6) o agitador magnético, (3) e (2), respectivamente, o termopar e o sensor de pressão ligados ao sistema de controle bem como a resistência representada em (4), (1) o reator, e (5) o controlador PID, que neste estudo foi conectado em interface através do *software* “Labview”.

3.4.2 Procedimento experimental da carbonização hidrotérmica da biomassa pré-tratada

Para a realização da carbonização hidrotérmica, foram adicionados 50 mL de solução de $ZnCl_2$ junto à biomassa. A quantidade de biomassa foi definida em 5 g conforme condições ótimas obtidas em Nogueira (2020). Feito a adição da biomassa e da solução do sal adotado, o reator foi devidamente fechado e, então ajustou-se a agitação. Na sequência, o sistema foi aquecido por uma resistência tipo coleira a qual era acionada diretamente pelo controlador. A contagem do tempo de reação começou quando o sistema atingiu a temperatura desejada de acordo com o planejamento experimental, sendo encerrado então no momento em que se definiu como encerrada a “corrida”, ou seja, ao final do tempo de reação. Quando finalizado o tempo de reação, a coleira de aquecimento foi desligada acionando o sistema de arrefecimento do reator. Ao atingir temperaturas próximo a ambiente e pressão abaixo de 1 bar, o sistema de controle foi desligado seguindo para o processo de separação do hidrocarvão e do líquido.

A separação dos produtos foi realizada por filtração a vácuo com auxílio de filtro (4-12 μm). O filtrado foi armazenado em frasco âmbar e guardado em refrigerador para posterior extração do bio-óleo, enquanto o hidrocarvão (Figura 3.11) foi lavado com água deionizada e levado à estufa a $80 \pm 3^\circ C$ durante 24h para secagem. O rendimento de hidrocarvão foi calculado de acordo com a Eq 3.12:

$$RY(\%) = \frac{m_{Hc}}{m_{bio}} * 100 \quad (3.12)$$

Em que m_{Hc} é a massa de hidrocarvão e m_{bio} é a massa de biomassa que foi colocada no reator antes da carbonização hidrotérmica.



Figura 3.11 - Hidrocarvão.

3.4.3 Condições operacionais para os ensaios de carbonização hidrotérmica

Para a realização dos experimentos foi utilizado um planejamento composto central (PCC) no qual as variáveis independentes foram: temperatura (T), tempo de reação (t) e a concentração da solução do sal escolhido (C). Um dos níveis de temperatura estudado foi o mesmo valor de temperatura obtida por Nogueira (2020) como condição ótima. No entanto, a faixa investigada foi estabelecida de acordo com a literatura em estudos de carbonização hidrotérmica a partir de baixas temperaturas até valores correspondentes à liquefação hidrotérmica (ALVAREZ-MURILLO et al., 2015; REZA et al., 2014a; REZA et al., 2014b).

No presente trabalho, a relação biomassa-água (b/w) no processo de carbonização hidrotérmica foi definida como 10:1, conforme as condições ótimas obtidas por Nogueira (2020). Na literatura, encontram-se estudos com valores correspondentes a 5:1, 6:1, 8:1, 10:1 e 20:1 (GUO et al., 2016; SERMYAGINA et al., 2015), sendo que, que quanto maior a quantidade de água utilizada no processo, maior será o efeito da etapa de hidrólise

A faixa de concentração foi adaptada de CAO et al. (2020) para catálise *in-situ*. Essa metodologia adaptada para a carbonização hidrotérmica consistiu na produção de soluções aquosas de cloreto de zinco ($ZnCl_2$). De modo a se ter resultados expressivos, verificou-se a

necessidade de concentrações a partir de 2,0% (p/v) do sal em estudo. Dessa forma, fez-se uma adaptação na metodologia para estudar a influência da concentração como variável independente na carbonização hidrotérmica de resíduo de acerola.

Da mesma forma, a faixa experimental adotada para o tempo de reação também foi definida conforme estudos da literatura. Reza et al. (2014b) utilizaram faixa de tempo de 40 a 60 min, enquanto Guo et al. (2016) investigaram faixa de 30 a 480 min.

A Tabela 3.1 mostra os níveis do planejamento experimental (PCC) considerando as três variáveis independentes, cada uma em cinco níveis. Na tabela, os níveis as variáveis codificadas X_1 , X_2 , X_3 estão correlacionados com os das variáveis decodificadas T, t e C, respectivamente de acordo com as Eq 3.13 a 3.15.

Tabela 3.1 – Níveis do planejamento experimental da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola pré-tratado em CO₂ supercrítico

Variável codificada	Variável decodificada	Nível				
		$-\alpha = 1,2872$	-1	0	1	$\alpha = 1,2872$
X1	T (°C)	161,38	170	200	230	238,61
X2	t (min)	35,64	50	100	150	164,36
X3	C (%)	1,43	2,0	4,0	6,0	6,57

$$X1 = \frac{T(^{\circ}C) - 200}{30} \quad (3.13)$$

$$X2 = \frac{t_{(min)} - 100}{50} \quad (3.14)$$

$$X3 = \frac{C(\%) - 4,0}{2,0} \quad (3.15)$$

Com a obtenção dos produtos de carbonização hidrotérmica, as variáveis respostas obtidas em função daquelas em estudo foram o rendimento (SY%), poder calorífico superior (PCS), a geração de energia (EY%) e os grupos funcionais oxigenados (OFG).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes experimentais no que se refere à caracterização da biomassa *in natura* e pré-tratada. Além disso, são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos hidrocarvões produzidos a partir do processo de carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola pré-tradado, avaliando assim os efeitos das variáveis temperatura, tempo de reação e concentração de aditivo.

4.1 Caracterização do Resíduo de acerola

A análise imediata é importante tanto para a caracterização de uma determinada biomassa visando a sua possível utilização como combustível sólido, bem como para outras aplicações. Esta análise é de suma importância haja vista que seus parâmetros influenciam diretamente na qualidade da biomassa para tais aplicações, como também são responsáveis pela qualidade e viabilidade do carvão produzido. Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados referentes à análise imediata da biomassa *in natura*.

Tabela 4.1 – Análise imediata da biomassa (resíduo de acerola) *in natura*

Análise	Valor(%) ± desv.padrão
Teor de Umidade	80,84 ± 1,31 (b.u)*
Teor de Materiais voláteis (MV)	81,09 ± 0,67
Teor de Cinzas (CZ)	1,92 ± 0,21
Teor de carbono fixo (CF)	16,99 ± 0,71

*(NOGUEIRA, 2020)

Em testes realizados por Nogueira (2020) foi observado o elevado teor de umidade do resíduo de acerola *in natura*. Estudos anteriores também mostram resultados similares, ou seja, todos acima de 75%. Nogueira et al. (2019) observaram 80,68% de umidade no resíduo, enquanto Ramadan et al. (2018) observaram 78,57% de umidade. Dessa forma, pode-se

observar que o valor médio relacionado à umidade da biomassa em estudo é na proximidade dos 80% está próximo a valores observados em trabalhos prévios. A umidade influencia diretamente na aplicabilidade de uma biomassa, haja vista que se apresenta como um fator importante em relação à sua processabilidade (NOGUEIRA, 2020).

Referente ao teor de materiais voláteis (*MV*), foram observados valores médios de $81,09 \pm 0,67\%$ (b.s), ou seja, esse é o percentual de componentes leves presentes no resíduo de acerola. Em estudos anteriores foram obtidos $75,33 \pm 0,72\%$ (NOGUEIRA, 2020). Silva et al. (2020) realizaram a análise imediata dessa mesma biomassa após secagem em diferentes temperaturas, sendo que os autores verificaram que o resíduo de acerola, apresentou teor de materiais voláteis de $77 \pm 0,88$, $79,74 \pm 0,76$ (%) e $75,36 \pm 0,59$, respectivamente em 75, 50 e 100°C.

No estudo da aplicabilidade da biomassa como combustível sólido, os materiais voláteis são aqueles compostos os quais se desprendem da biomassa quando submetidos a perturbações referentes à temperatura. Esse conjunto de substâncias é formado por: hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, alcatrão e a umidade (DEMIRBAS, 2004). Além disso, os materiais voláteis apresentam forte influência na combustão do material (WEN et al. 2017).

Para o teor de cinzas, o valor encontrado foi de $1,92 \pm 0,21$ (%) (b.s). O teor de cinzas corresponde à presença de componentes inorgânicos na biomassa. Em trabalhos anteriores como o de Nogueira (2020), foi observado valor de $2,25 \pm 0,15$ (%) (b.s). Silva et al. (2020) para o resíduo de acerola seco em temperatura de 75°C encontraram teor de cinzas de $2,67 \pm 0,27$ (%) (b.s). Por outro lado, em Ramadan et al. (2018) o valor encontrado foi de $2,87 \pm 0,05\%$ (b.s) e, em Silva et al. (2016) o valor do teor de cinzas para o resíduo de acerola foi de $2,46 \pm 0,09$ (%) (b.s).

Segundo o estudo realizado por Silva et al. (2020), a temperatura de secagem influencia apenas no teor de materiais voláteis, haja vista que a variação entre os teores de cinzas obtidos após a secagem da biomassa nas temperaturas de 50°C, 75°C e 100°C foi de 0,01. Dessa forma pode-se dizer que, para o teor de cinzas, seu aumento ocorre conforme a concentração dos componentes inorgânicos presentes no bagaço de acerola, que é reflexo das condições de tratamento e cultivo.

O teor de carbono fixo é uma importante propriedade para a caracterização de biomassa. O valor de *CF* obtido foi de $16,99 \pm 0,71$ (%) (b.s). Nogueira (2020) obteve valor de $21,42 \pm 0,65$ (%) (b.s) e, Silva et al. (2020) obtiveram $20,33 \pm 0,88$ (%) (b.s) para o resíduo de acerola seco em 75°C. Na biomassa lignocelulósica, o *CF* é diretamente derivado da lignina sendo

então utilizado como principal fonte na formação de carvão nas reações de conversão térmica (MCKENDRY, 2002).

Embora a secagem da biomassa seja necessária em uma etapa prévia para alguns processos de termoconversões como a pirólise, por exemplo, que exige umidade menor que 10% (BRIDGWATER, 2012), processos hidrotérmicos utilizam a biomassa ainda úmida nas reações de conversão. Dessa forma, poupa-se a energia que seria gasta na secagem do material.

Neste trabalho a composição química da biomassa foi verificada através de fluorescência de raios-X, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.2. Conforme resultados, foi verificada a composição inorgânica da biomassa, tendo como matriz orgânica definida, a lignina. Tal definição se baseia no trabalho de Nogueira (2020) em que ao realizar a análise somativa do resíduo de acerola, verificou que, dentre os principais componentes do resíduo de acerola, a lignina se apresenta em maior quantidade. Na Tabela 4.3 é mostrada a composição de componentes inorgânicos do resíduo de acerola verificada por Nogueira (2020).

Tabela 4.2 – Concentração de inorgânicos no resíduo de acerola.

Componente	Teor (%)	Componente	Teor (ppm)
K	0,71	Fe	44
Ca	0,25	Mo	33
P	0,12	Sr	18
Mg	0,09	Zn	15
S	0,08	Cu	15
Cl	0,07	Rb	8
Al	0,03		
Si	0,01		

Tabela 4.3 – Fluorescência de raio-X (FRX) para resíduo de acerola

Componente	Teor (%)	Componente	Teor (%)
K	3,15	Fe	0,03
Ca	1,19	Mo	0,03
P	0,38	Zn	0,02
Mg	0,13	Cu	0,01
Cl	0,46	Rb	0,01
Sr	0,04	Mn	0,01
Ru	0,04	Al	60 ppm
Si	0,03		

NOGUEIRA (2020)

Comparando ambas, os resultados do presente trabalho com aqueles obtidos por Nogueira (2020), é notável a diferença de concentração dos componentes, onde estas se mostram superiores na Tabela 4.3. Ao se tratar de biomassa, um fator que pode influenciar na

concentração dos nutrientes são as condições de cultivo, ou seja, o tipo de solo para a plantação, clima e fertilizantes.

Conforme observado, os metais presentes em maior quantidade foram potássio, cálcio e magnésio. Todos correspondem a metais alcalinos e alcalinoterrosos. Tratando-se de conversão térmica de biomassa, os metais alcalinos e alcalinoterrosos apresentam elevado potencial catalítico. Em seu estudo, Nan et al. (2020) realizaram pirólise de estrume de vaca usando como catalisadores $MgCl_2$, KCl , $CaCl_2$ e $NaCl$. Além destes autores, Fan et al. (2021) realizaram estudo de pirólise utilizando como catalisador o KCl , chegando à conclusão de que o mesmo apresenta efeitos diretamente relacionados à produção do biocarvão, ou seja, aumenta o rendimento do mesmo.

A caracterização morfológica da biomassa foi verificada através de microscopia eletrônica de varredura. Mesmo sem pré-tratamento, o bagaço de acerola já seco e triturado apresenta uma estrutura bem porosa conforme pode-se ver na verificado na Figura. 4.1.

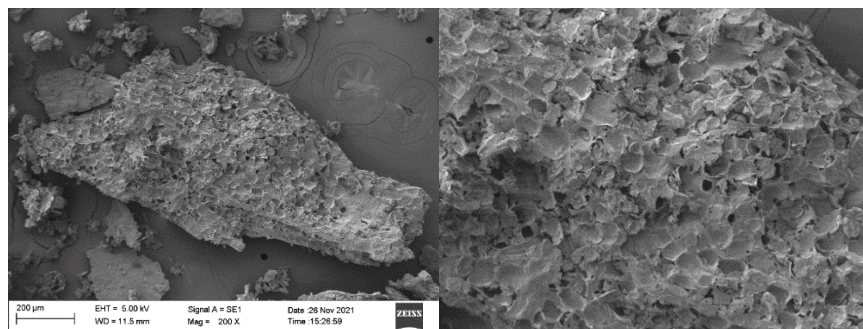


Figura 4.1 – Resíduo de acerola seco e fracionado.

Na Figura 4.2 tem-se o comportamento da biomassa em função do aumento de temperatura, verificado por meio de análise termogravimétrica. A biomassa seca e sem pré-tratamento em CO_2 supercrítico apresentou três eventos térmicos segundo o DTG, em que o primeiro foi de elevada intensidade, seguido por dois eventos de menor intensidade.

O comportamento referente à perda de massa, durante o primeiro evento, da amostra teve início em $100^\circ C$, sendo então encerrado em $350^\circ C$. Esse estágio pode ser caracterizado como etapa de desidratação da biomassa, pois dela foram removidas as moléculas de água responsáveis pelas pontes de hidrogênio entre celulose, hemicelulose e lignina (ZHANG et al., 2016). Nesse primeiro evento, a biomassa teve 60,82% de perda de massa.

Zhang et al. (2016) verificaram que após a etapa de desidratação inicia-se, de fato, a decomposição da matéria orgânica presente na amostra, por isso ocorre apenas em elevadas temperaturas. Sendo assim, a partir do segundo evento encontrado na DTG, o qual se iniciou em $351^\circ C$ (sendo finalizada em $440^\circ C$), teve-se a degradação dos componentes orgânicos da

biomassa, ou seja, a degradação da celulose, hemicelulose e da lignina. O segundo evento foi apresentou 32,10% de perda de massa.

Os 7,17% de massa restantes da amostra foram consumidos a partir de 441°C finalizando em 660°C (momento em que a curva de TGA se apresentou constante), caracterizando então o terceiro evento. Após essa temperatura não foram observadas variações na massa de amostra.

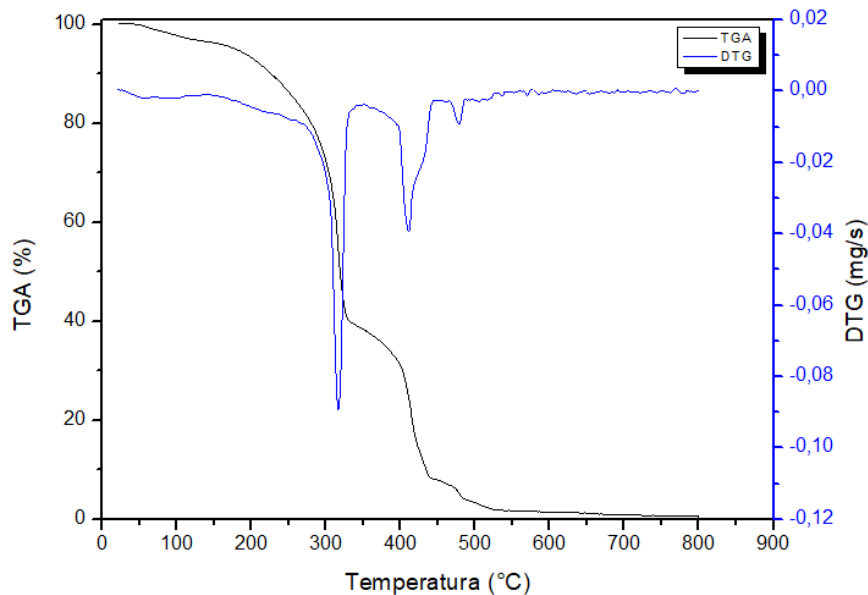


Figura 4.2 Análise termogravimétrica do resíduo de acerola seco e triturado.

4.2 Pré-tratamento em CO₂ supercrítico

Com o objetivo de melhorar a qualidade do resíduo de acerola, bem como promover melhor ação do aditivo a ser utilizado, foi realizado um tratamento em CO₂ supercrítico nas condições de 80°C e 200 bar. Tais condições foram adaptadas de Hamzam et al. (2015) com tempo de 30 min. O pré-tratamento teve como objetivo a quebra das fibras de celulose, hemicelulose e lignina. Tal ação foi favorável para o aumento da porosidade da biomassa conforme pode ser observado na Figura. 4.3.

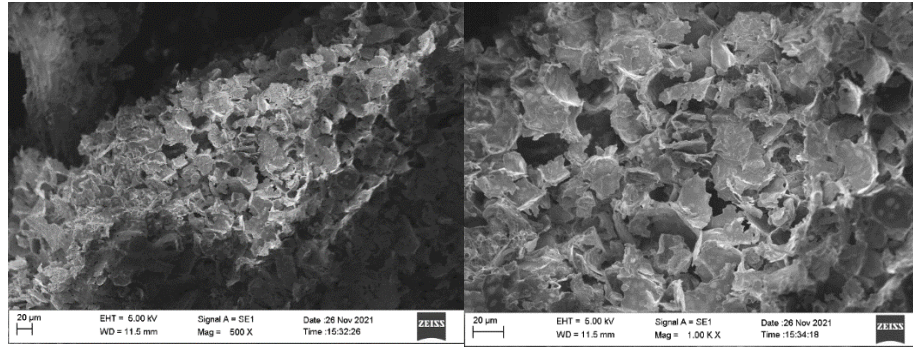


Figura 4.3 – Resíduo de acerola pré-tratado em CO₂ supercrítico

Analogamente, foi realizada análise de FRX para a biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico com objetivo de verificar se houvera alterações em sua composição, bem como a análise imediata com o objetivo de verificar a influência do pré-tratamento nas propriedades da biomassa. As Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente, mostram a composição da biomassa pré-tratada através da fluorescência de raio-X e os valores obtidos após a análise imediata.

Tabela 4.4 – Concentração de inorgânicos da biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico

Componente	Teor (%)	Componente	Teor (ppm)
K	0,71	Fe	39
Ca	0,25	Mo	19
P	0,12	Sr	19
Mg	0,10	Zn	19
S	0,10	Cu	15
Cl	0,07	Rb	8
Al	0,02		
Si	0,02		

Tabela 4.5 – análise imediata da biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico

Análise	Valor(%) ± desv.padrão
Teor de Umidade	63,36 ± 6,27 (b.u)
Teor de Materiais voláteis (MV)	81,63 ± 0,32
Teor de Cinzas (CZ)	2,01 ± 0,21
Teor de carbono fixo (CF)	16,35 ± 0,16

Quanto aos parâmetros físico-químicos verifica-se que não foram observadas mudanças consideráveis no resíduo de acerola. Ao comparar as Tabelas 4.2 e 4.4, observa-se que a concentração dos maiores constituintes inorgânicos (potássio e cálcio) permaneceram inalteradas. Foi observado apenas pequenas alterações no que diz respeito aos metais de

transição e o enxofre. Segundo Li et al. (2020) e Wu et al. (2011), a presença de cloro pode promover reações que levem a possíveis cenários de corrosão em equipamentos ou tubulações, no entanto a concentração de cloro encontrada no presente estudo, na biomassa tanto *in natura* como pré-tratada, foi baixa, inferior à encontrada em Nogueira (2020), e provavelmente não deve representar esse tipo de efeito deletério de forma intensa em uma possível aplicação.

Quando comparadas, as Figuras 4.1 e 4.2 nota-se uma diferença quanto a abertura de filamentos na biomassa, ou seja, houve rompimento das fibras de celulose, hemicelulose e lignina. Tal efeito pode ter sido promovido pela umidade de 75% a qual a biomassa foi inserida no reator. A presença da umidade induziu a formação de ácido carbônico o qual favoreceu a quebra dessas fibras presentes na biomassa lignocelulósica (SERNA et al., 2015; PASQUINI et al., 2005).

O meio ácido favorece o processo de hidrólise enzimática e, além disso, a presença de água tende a tornar o ambiente polar facilitando a quebra das fibras de hemicelulose e celulose haja vista que permite a abertura de poros na biomassa levando à profunda penetração do CO₂ na matriz. Sem a presença de água (umidade), o CO₂, por ser uma substância polar, não apresenta força para quebrar as pontes de hidrogênio entre a celulose e hemicelulose (BADGUJAR; DANGE; BHANAGE, 2021; HAZIRAH et al., 2015).

No campo das condições operacionais, temperatura e pressão são variáveis que influenciam de modo direto a ação do CO₂ supercrítico em determinada amostra. Quando se aumenta a temperatura tende-se a maior eficiência na quebra das fibras de hemicelulose haja vista que se tem um aumento na difusividade do CO₂ que resulta em uma maior área para uma posterior hidrólise enzimática (HAZIRAH et al., 2015; NARAYANASWAMY et al., 2011). Em seus trabalhos, esses autores obtiveram elevados teores de glucose em extração com CO₂ supercrítico em elevadas temperaturas.

Além disso, quando se aumenta a pressão do sistema promove-se um maior contato do CO₂ supercrítico com a biomassa e, dessa forma se tem uma ação mais intensa do gás na mesma, haja vista que o mesmo penetra de maneira mais rápida na biomassa. Em processos extrativos, o aumento da pressão resulta em maior rendimento de glucose (HAZIRAH et al., 2015; NARAYANASWAMY et al., 2011).

A análise termogravimétrica da biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico, conforme apresentada na Figura 4.4, apresentou dois eventos de elevada intensidade e apenas um de baixa intensidade, ao contrário do que foi observado para o TGA da biomassa sem pré-tratamento.

A etapa de desidratação ocorreu de 100 a 335°C, caracterizando o primeiro evento de elevada intensidade. O primeiro evento foi resultou em perda de massa de 55,51% O segundo

evento de elevada intensidade, responsável por 35,27% da perda de massa da amostra, foi a degradação dos componentes da biomassa, que ocorreu de 340 a 461°C. Essa intensidade se justifica por ação do pré-tratamento, pois o CO₂ supercrítico age diretamente na quebra das ligações entre os componentes da biomassa, abrindo assim suas fibras, o que ocorre com mais eficiência devido à presença do ácido carbônico formado pela água presente na biomassa em forma de umidade junto à presença do CO₂ (HAMZAM et al., 2015; PASQUINI et al., 2005; SERNA et al., 2015).

Os 9,21% de massa restantes foram consumidos no terceiro evento (evento de menor intensidade). Essa etapa se ocorreu de 466 a 718°C, ou seja, até o momento em que a curva de perda de massa se mostrou constante. A elevada intensidade no segundo evento indica o potencial da biomassa pré-tratada para posterior combustão (ZHANG et al., 2016). Sendo assim, pode-se observar que o pré-tratamento em CO₂ supercrítico, mesmo em curto tempo, proporcionou redução na perda de massa na etapa de desidratação.

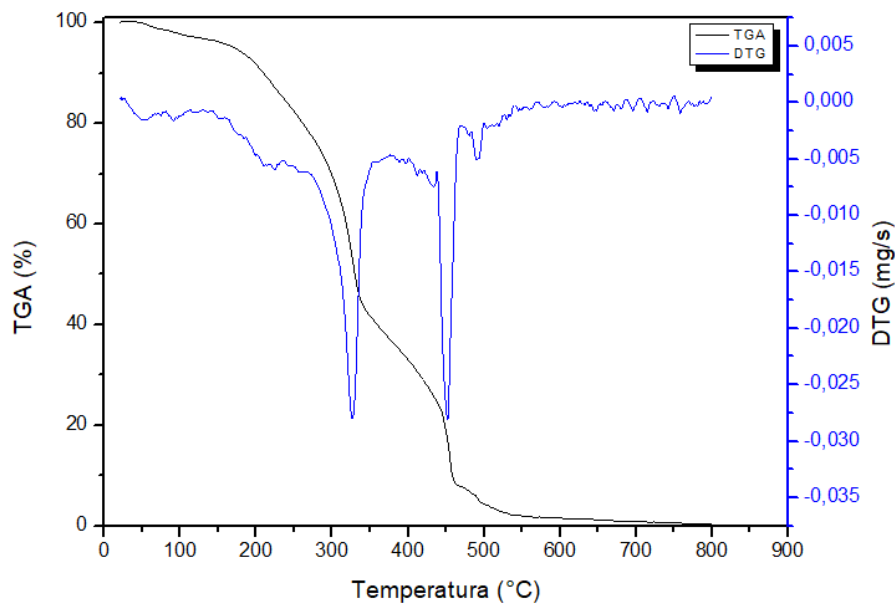


Figura 4.4 Análise termogravimétrica da biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico.

4.3 Carbonização hidrotérmica

O processo de carbonização hidrotérmica da biomassa foi realizado seguindo as condições definidas em um planejamento composto central (PCC) apresentado no Capítulo 3. Conforme condições experimentais, foi possível verificar o comportamento da variável independente temperatura (T) com foco na pressão resultante. As pressões verificadas por

Nogueira et al. (2019) registraram pressões conforme tabela de pressão de vapor da água, haja vista que realizaram a carbonização hidrotérmica do bagaço de acerola sem uso de aditivos, ou seja, apenas com água. Na Figura 4.3 é apresentado o gráfico de comportamento da pressão conforme temperatura da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola (experimento 11 do PCC) nas condições estabelecidas para este trabalho.

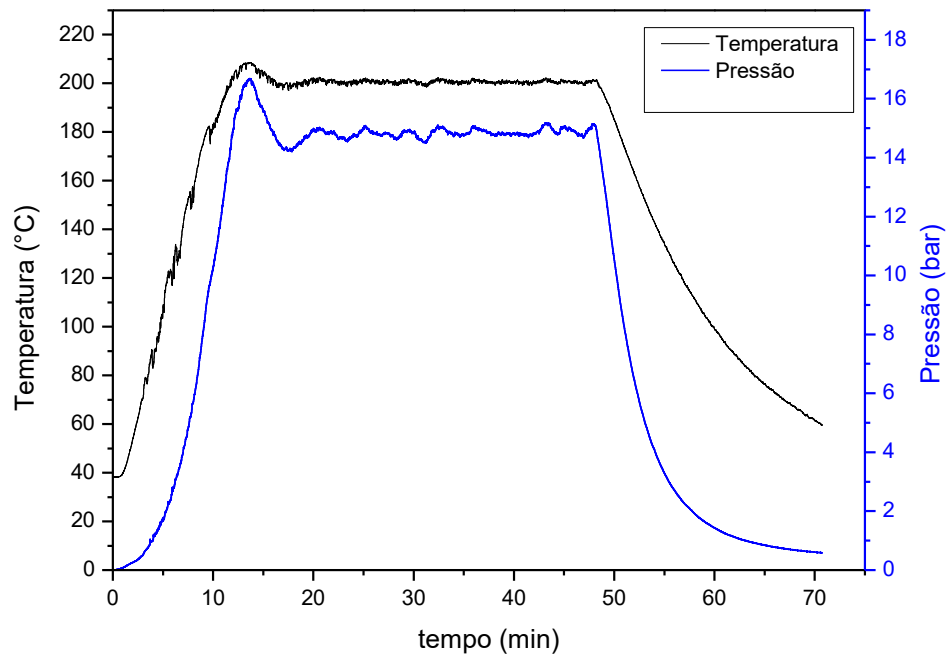


Figura 4.5 – Comportamento de temperatura e pressão no processo de carbonização hidrotérmica.

A Figura 4.5 refere-se ao teste 11 do planejamento experimental desenvolvido, a qual foi realizado nas condições de: 200°C de temperatura, tempo de 36 minutos e aditivo em concentração de 4%. O uso de cloreto de zinco como aditivo tem como justificativa à frequente aplicação de sais de cloro em pirólise de biomassa, devido à influência desses sais em propriedades como poder calorífico dos biocarvões (FAN et al., 2021). Além disso, é comum verificar a aplicação do mesmo no processo de ativação de biocarvões.

Através da Figura 4.5 nota-se que o processo apresentou seu overshoot aos 10 min e, foram necessários 15 min, aproximadamente, para que as curvas de temperatura e pressão se mostrassem estáveis, apresentando apenas variações relacionadas à precisão do termopar e do sensor de pressão.

A Tabela 4.6, apresenta as condições do planejamento experimental seguido das respostas obtidas em cada teste. Para o planejamento executado neste trabalho foram analisadas, em primeira ocasião, três respostas, sendo elas rendimento de sólido (RY em porcentagem),

poder calorífico superior (PCS) e eficiência energética (EY em porcentagem). As respostas podem visualizadas e comparadas teste a teste conforme a análise das Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, sendo elas RY, PCS e EY, respectivamente.

Tabela 4.6 – Planejamento experimental da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola e respostas obtidas aos testes

Experimento	T (°C)	t (min)	C (%)	RY (%)	PCS (MJ.kg ⁻¹)	EY (%)
1	170,00	50,00	2,00	62,55	19,01 ± 0,15	63,81 ± 0,52
2	170,00	50,00	6,00	58,73	19,27 ± 0,03	60,72 ± 0,11
3	170,00	150,00	2,00	59,41	19,90 ± 0,3	63,43 ± 0,96
4	170,00	150,00	6,00	59,72	20,54 ± 0,11	65,84 ± 0,35
5	230,00	50,00	2,00	48,02	22,89 ± 0,58	58,98 ± 1,5
6	230,00	50,00	6,00	44,97	23,81 ± 0,47	57,46 ± 1,13
7	230,00	150,00	2,00	45,26	24,11 ± 0,35	58,55 ± 0,86
8	230,00	150,00	6,00	40,16	24,46 ± 0,09	52,72 ± 0,19
9	161,38	100,00	4,00	61,43	19,71 ± 0,41	64,96 ± 1,35
10	238,62	100,00	4,00	43,28	23,72 ± 0,97	55,08 ± 2,24
11	200,00	35,64	4,00	54,6	19,70 ± 0,33	57,73 ± 0,98
12	200,00	164,36	4,00	51,08	21,47 ± 0,40	58,85 ± 1,09
13	200,00	100,00	1,43	55,77	20,87 ± 0,00	62,46 ± 0,00
14	200,00	100,00	6,57	51,49	21,53 ± 0,22	59,48 ± 0,62
15	200,00	100,00	4,00	54,76	21,69 ± 0,52	63,73 ± 1,54
16	200,00	100,00	4,00	54,36	21,45 ± 0,23	62,57 ± 0,66

A partir dos resultados experimentais foram obtidas as equações de regressão, sendo que os efeitos das variáveis independentes em cada resposta foram quantificados. Para este estudo, foi definido nível de significância (probabilidade máxima de erro no teste de hipótese) de 10% ($p < 0,10$) para cada coeficiente de regressão, em que os coeficientes de correlação quadráticos (r^2) para RY (%), PCS (MJ.kg⁻¹) e EY (%) foram 0,99, 0,96 e 0,84. Dessa forma, as variáveis independentes foram obtidas de forma codificada e através disso, foram obtidas as equações empíricas para representar as variáveis dependentes (respostas) em função das variáveis independentes.

$$RY(\%) = 54,09 - 7,55 * X1 - 1,02 * X1^2 - 1,26 * X2 - 0,73 * X2^2 - 1,53 * X3 - 0,68 * X1 * X2 - 0,58 * X1 * X3 \quad (4.1)$$

$$PCS(MJ.kg^{-1}) = 21,17 + 1,92 * X1 + 0,47 * X1^2 + 0,56 * X2 + 0,27 * X3 \quad (4.2)$$

$$EY(\%) = 61,51 - 3,43 * X1 - 1,58 * X2^2 - 1,05 * X3 - 1,24 * X1 * X2 - 0,83 * X1 * X3 \quad (4.3)$$

Em que: $X1 = \frac{T(^{\circ}C)-200}{30}$; $X2 = \frac{t(\text{min})-100}{50}$; $X3 = \frac{C(\%)-4}{2}$ conforme definido no Capítulo 3, na seção 3.4.3 deste trabalho.

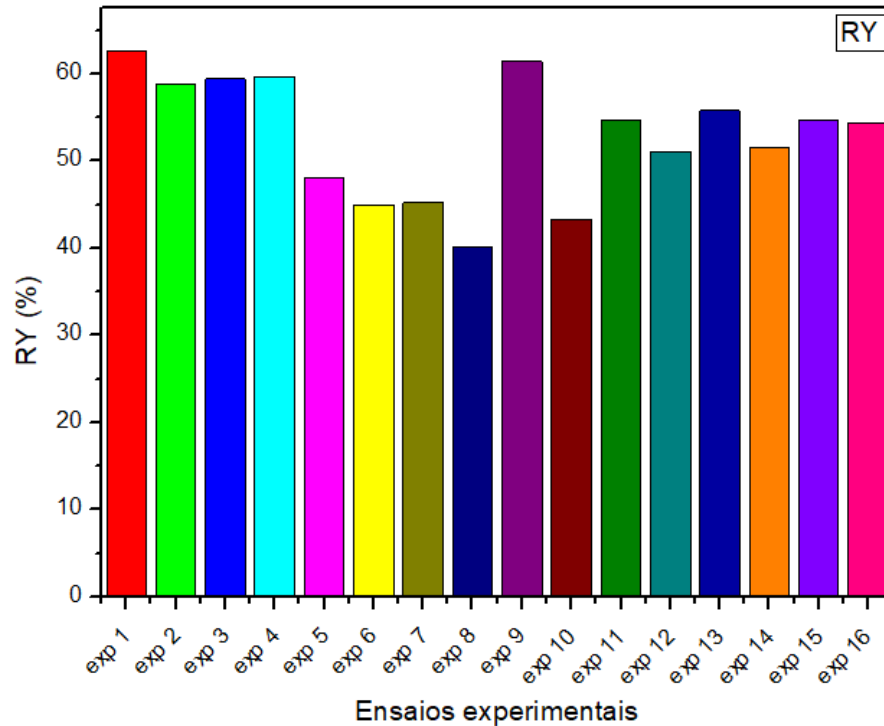


Figura 4.6 - Rendimento de sólido dos testes experimentais.

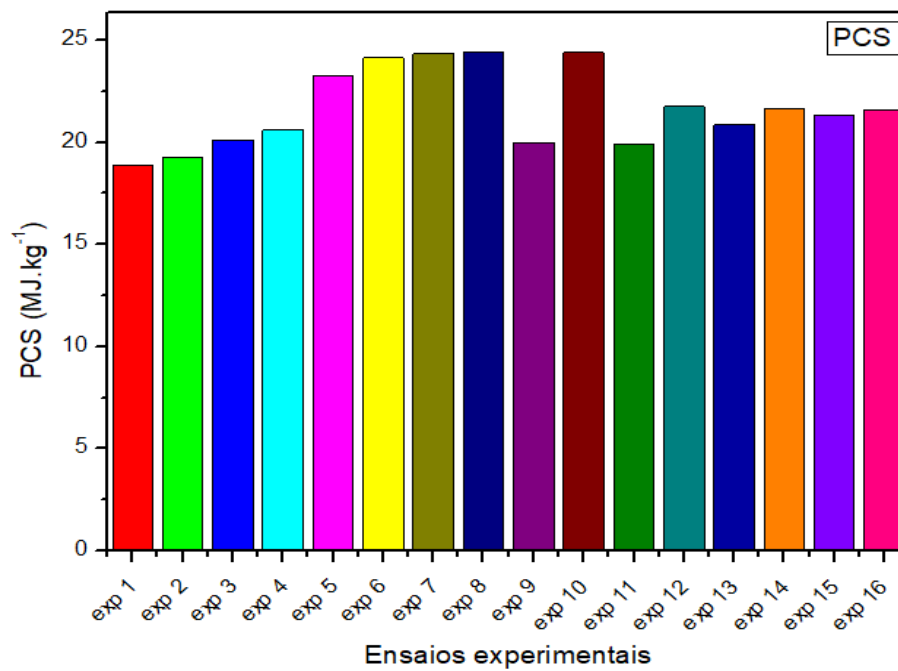


Figura 4.7 - Poder calorífico superior dos hidrocarbões.

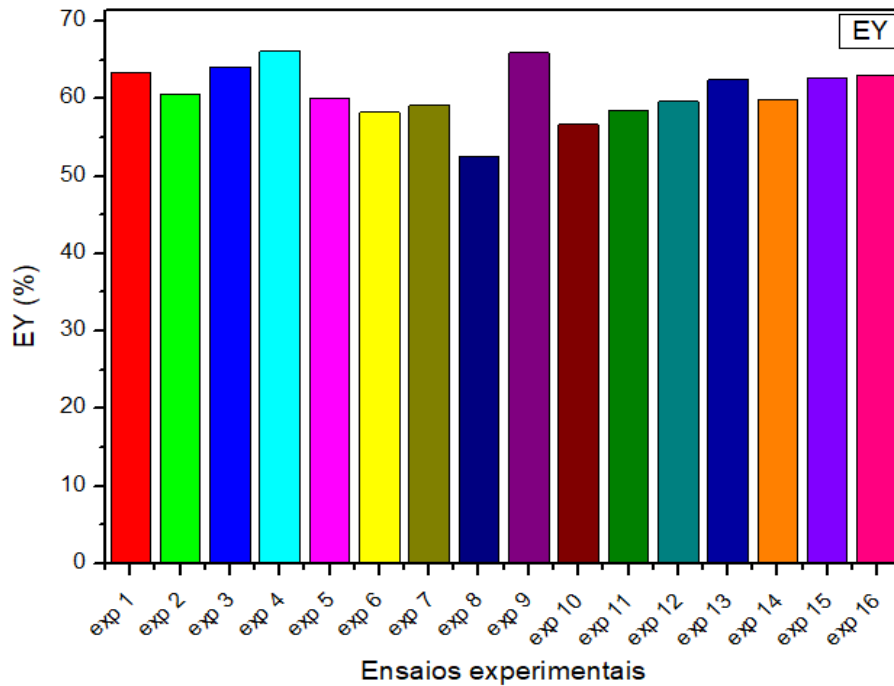


Figura 4.8 - Eficiência energética dos hidrocarbões.

4.3.1 *Rendimento de sólido RY(%)*

No que se refere ao rendimento de sólido (RY), no que se refere ao rendimento de sólido (RY), todas as variáveis se mostraram significativas, seja por meio de seus efeitos lineares efeitos quadráticos ou por interação entre os fatores. Dessa forma pode-se verificar tais influências analisando as superfícies de resposta a partir das quais verifica-se que o rendimento de hidrocarbão é diretamente relacionado à atuação das variáveis independentes durante os experimentos. Na Figura 4.9 é apresentado a superfície de resposta do rendimento em função das variáveis temperatura e tempo.

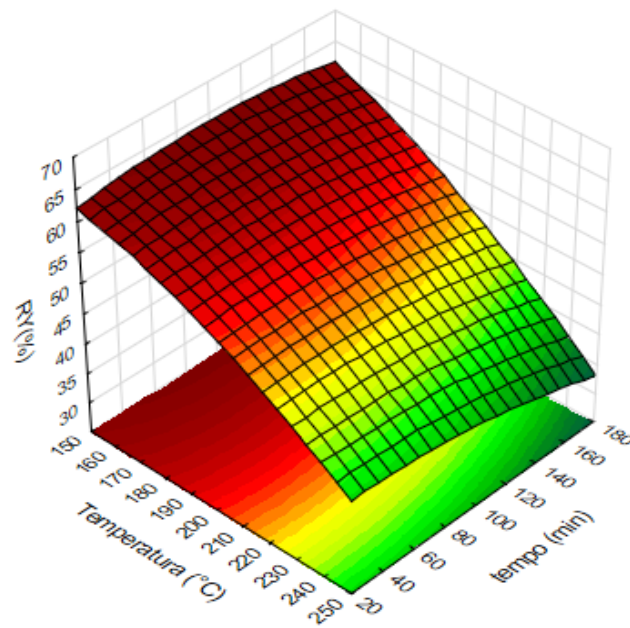


Figura 4.9 – Superfície de resposta para rendimento de sólido (RY%) com efeitos de temperatura (X1) e tempo de reação (X2).

Pode-se notar que conforme a temperatura se eleva, o rendimento de sólido (RY) caminha para o menor valor. Quanto ao tempo, os efeitos não lineares garantem a ele um comportamento “parabólico”. Sendo assim, em função do tempo, o rendimento de sólido (RY) caminha para um valor “máximo” de acordo com seu aumento e, posteriormente, começa a decrescer resultando em menores.

Para os processos hidrotérmicos, a temperatura é uma importante variável e com forte influência. Com o aumento da temperatura, ocorre uma ionização forçada da água onde suas propriedades são modificadas. Dessa forma, tem-se alterações na viscosidade do meio aquoso permitindo maior penetração de água subcrítica ou do aditivo nos poros da biomassa, o que consequentemente resulta em sua degradação (KHAN et al., 2019).

Além das condições propostas ao meio aquoso, o aumento da temperatura tem influência direta no mecanismo de reação dos processos hidrotérmicos. Conforme o aumento da temperatura, as reações de desidratação e descarboxilação se desenvolvem promovendo a quebra da celulose e hemicelulose. No que se refere à formação do hidrocarvão, a temperatura contribui para a reação de polimerização que ocorre após a degradação dos componentes orgânicos presentes na biomassa, sendo assim o rendimento de sólido é diretamente afetado pela temperatura (ALVAREZ-MURILLO et al., 2015; KHAN et al., 2019). Dessa forma verifica-se a razão pela qual o experimento 1 apresenta maior rendimento de hidrocarvão, enquanto os experimentos 5 a 8 realizados nas maiores temperaturas resultaram em rendimentos abaixo de 50%. Sendo assim confirma-se a afirmação de Khan et al. (2019) que reportam que

o baixo rendimento (por ação de elevadas temperaturas) é consequência das reações de desidratação e descarboxilação as quais resultam na redução do teor de oxigênio e hidrogênio dos sólidos, bem como redução do teor de materiais voláteis.

Nogueira et al. (2019), realizaram a carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola sem o uso de aditivos e, verificaram também que em baixas temperaturas foi obtido um maior rendimento de sólido. Outros autores como Lynam et al. (2012), Oliveira et al. (2013) Iñiguez et al. (2019) também observaram alto rendimento de sólido em baixas temperaturas de operação.

O experimento 1, foi realizado em baixo tempo de reação, o que consequente leva a uma baixa interação da biomassa com o meio reacional. O experimento 9 (161,38°C de temperatura) apresentou rendimento próximo ao obtido no experimento 1, mas foi realizado em tempo superior. Dessa forma, o tempo se apresenta como variável influente na carbonização hidrotérmica, embora seu efeito não tenha sido tão expressivo quanto ao da temperatura, conforme for constatado na Figura 4.9. Em seus experimentos, Alvarez-Murillo et al. (2015) também apresentaram menores rendimentos de hidrocarvão em temperaturas de 230°C obtendo-se valores de 30,98%, 33,21% e 46,82% de sólido, nos quais o tempo de reação foi variado de 3,2 a 35,8h. Conforme a Tabela 4.6, o menor rendimento, 40,16%, para tal temperatura foi obtido em 150 minutos de reação (2,5h).

A influência do tempo de reação na carbonização hidrotérmica, embora efeitos linear e quadrático negativos, apresenta comportamento parabólico, onde caminha para um valor maior e, posteriormente decresce conforme aumento do tempo de reação, sendo assim, conforme elevamos o tempo de reação, o rendimento de hidrocarvão (RY) pode diminuir, como é observado na Figura 4.9. Sendo assim, os experimentos 1, 2 e 9 apresentaram rendimentos significativos tanto pelo fator tempo isolado, como também pela interação entre esse fator e a temperatura. Experimentos como 7 e 8 apresentaram $RY < 50\%$ devido também à interação com o tempo, visto que foram tempos mais altos.

Nos experimentos de 13 a 16 realizados em temperatura e tempo intermediários, observa-se rendimentos acima de 50%. Os experimentos 15 e 16 consistem no ponto central e respectiva repetição, em que se observa boa repetibilidade com os valores de RY(%) haja vista que houve diferença de apenas 0,40%.

Os pontos axiais de temperatura (experimentos 9 e 10) foram essenciais para verificação dos mais fortes efeitos da temperatura nesse processo. O extremos de temperatura foram operados em tempo no nível central de 100 min (1,67h) e, entre ambos foi observado diferença de 18,15% em RY(%). No que se refere aos extremos de tempo, não houve diferença

significativa nos resultados de RY(%), evidenciando o efeito mais expressivo da temperatura e o fato de o termo quadrático ter ordem de grandeza próxima ao do efeito principal.

Sobre o tempo reacional, quando o mesmo é longo, a etapa de polimerização no mecanismo da carbonização hidrotérmica resulta em maior qualidade do carvão, no entanto menor o rendimento. Segundo Khan et al. (2019), para efetiva etapa de polimerização o tempo necessário é, de modo geral, pelo menos 4h. Em curto tempo de reação, o hidrocarvão apresenta algumas rachaduras e quebras na superfície e, quando elevamos o tempo de reação, ocorrem alterações nas propriedades da superfície, haja vista que, a dissolução de monômeros e sua posterior polimerização resultam em microesferas de carbono (KHAN et al., 2019). De modo análogo, Nogueira et al. (2019) obtiveram elevado rendimento de hidrocarvão em baixo tempo de reação, tal qual Álvarez-Murillo et al. (2015), Iñiguez et al. (2019) e Sermyagina et al. (2015).

A Figura 4.10 apresenta superfície de resposta evidenciando efeito da temperatura (X1) e concentração de aditivo (X3) no rendimento de hidrocarvão.

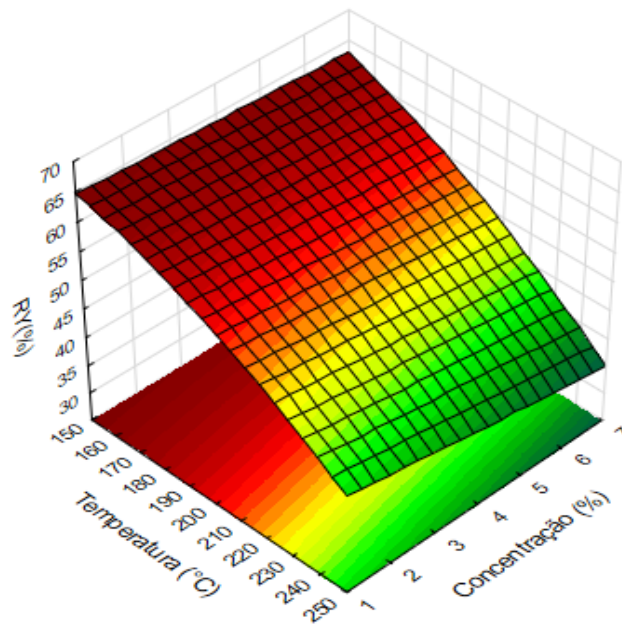


Figura 4.10 - Superfície de resposta para rendimento de sólido (RY%) com efeitos de temperatura (X1) e concentração de aditivo (X3).

Comparando resultados do experimento 1 com o experimento 2 nos quais se usa a maior concentração de aditivo e menores condições de tempo e temperatura, é observado a influência dessa variável quanto ao resultado de RY (%). A redução de RY quando se aumentou a concentração do aditivo se explica pelo caráter ácido do cloreto de zinco que favorece o consumo da biomassa. A mesma tendência também é observada ao se comparar os resultados

dos experimentos 7 e 8 que foram realizados em mesmas condições de temperatura e tempo, porém diferentes concentrações, sendo que se verifica que o experimento 8 apresenta menor valor de RY haja vista o uso de concentração maior. A diferença entre ambos os valores é de 5,10%. Dessa forma comprova-se que a concentração de aditivo apresentou influência, porém não tão intensa quanto a temperatura.

Nos experimentos 13 e 14 os quais representam os extremos de concentração, as variáveis tempo e temperatura permaneceram em valores de 100 min e 200°C, respectivamente. Nessa situação observou-se diferença de 4,28 em RY. Nessas condições, as concentrações de aditivo foram 1,47% para experimento 13 e 6,57% para o experimento 14, sendo que os valores de RY para cada um desses experimentos foram respectivamente 55,77% e 51,49%, ou seja, uma redução de 4,28 pontos percentuais no rendimento de hidrocarvão com o aumento no valor da concentração de aditivo do menor valor para o maior valor.

Lynam et al. (2012) realizaram experimentos de co-carbonização hidrotérmica usando sais como aditivo e, dentre eles dois sais de cloro (LiCl e CaCl_2). As condições experimentais foram em temperaturas semelhantes, sendo a máxima 260°C. Os rendimentos obtidos com os dois sais foram respectivamente 61,4 e 60,9%. Dessa forma a depender o tipo de sal de cloro, ele pode influenciar de maneira significativa no rendimento de hidrocarvão. Fan et al. (2021) ao estudar o efeito de cloreto de potássio aplicado à pirólise, por exemplo, verificaram que o sal influenciou no aumento do rendimento de sólido.

O cloreto de Zinco, usado como aditivo neste trabalho, é frequentemente utilizado em pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para posterior hidrólise enzimática. Sendo assim, o sal tende a degradar a biomassa, tanto nas fibras de celulose e hemicelulose de tal modo que seja favorecido a posterior atuação de enzimas. Neste sentido, são extraídos principalmente açúcares e componentes voltados à química fina (ROMERO et al., 2016). Segundo Romero et al. (2016), em condições envolvendo o ZnCl_2 , no pré-tratamento de biomassa, em que a temperatura foi 200°C foi notado grande dissolução de açúcares na biomassa estudada, mostrando assim que o sal tem efeito na biomassa a depender também de condições como temperatura, por exemplo.

Zhang et al. (2021) encontraram rendimentos em faixa de 52 a 63% de sólido para o processo de carbonização hidrotérmica de lodo fresco. Embora o menor valor encontrado seja superior ao valor obtido nesse estudo, não foi usado aditivo tal qual Nogueira et al. (2019). Ainda assim, os valores de RY obtidos neste trabalho chegaram próximos ao máximo obtido em Zhang et al. (2021). Em trabalhos como de Nakason et al. (2018), o rendimento máximo

obtido na produção de hidrocarvão a partir do rizoma de mandioca foi 59%, também realizada sem aditivos.

4.3.2 Poder calorífico superior (PCS(MJ.kg⁻¹))

O poder calorífico Superior é um parâmetro que informa exatamente a quantidade de energia por unidade de massa que determinado material combustível produz e, pode ser determinado matematicamente por diversas equações empíricas (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005). Na execução do planejamento experimental, o maior valor de PCS (MJ.kg⁻¹) obtido foi 24,46, nas condições de maiores tempo, temperatura e concentração de ZnCl₂. Nas menores condições seu valor foi 19,01 MJ.kg⁻¹, sendo que comparado ao poder calorífico da biomassa *in natura* tem-se uma diferença mínima haja vista que o valor obtido para tal foi 18,63 MJ.kg⁻¹.

Tal qual o rendimento de sólido, o PCS (MJ.kg⁻¹) também foi definido como resposta a ser estudada com relação aos efeitos das variáveis independentes. Nessas condições, segundo a Eq 4.2 tem-se, em ordem crescente de efeitos principais, concentração de ZnCl₂, tempo e temperatura. Ou seja, dentre as variáveis independentes, a concentração apresenta menor efeito, enquanto a temperatura age de maneira mais significativa. O tempo, embora com menor efeito que a temperatura se mostra mais forte que a concentração.

Sendo assim, relacionando os dados da Tabela 4.6 com a Eq (4.2), confirma-se o efeito positivo de T(°C), t (min) e C(%) no aumento dos valores de PCS (MJ.kg⁻¹). Na Figura 4.11 observa-se a superfície de resposta do PCS (MJ.kg⁻¹) em função da temperatura e tempo

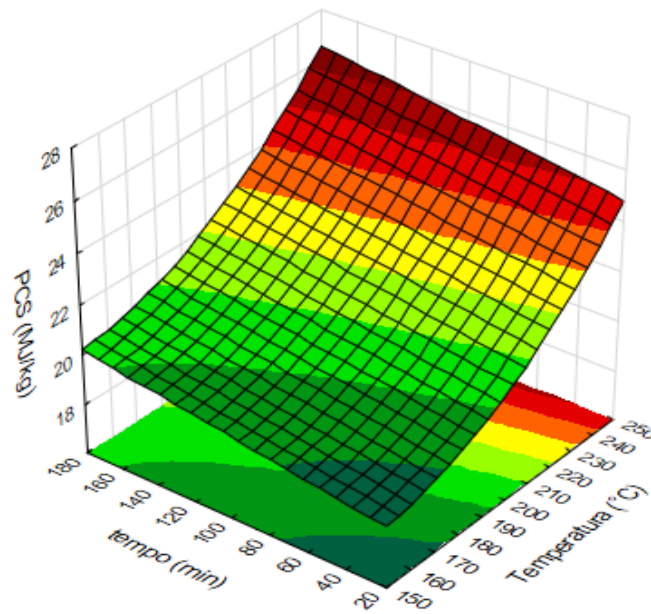


Figura 4.11 Superfície de resposta para poder calorífico superior PCS (MJ.kg⁻¹) em função de temperatura (X1) e tempo de reação (X2).

Ao observar os experimentos de número 9 ao 12, os quais representam pontos axiais de temperatura e tempo em concentração constante de ZnCl₂, a diferença de PCS (MJ.kg⁻¹) entre 10 e 9 foi 4,01, enquanto para os experimentos 12 e 11 foi 1,77. Fazendo comparação similar entre os experimentos 1 e 7 (mesmo tempo e mesma concentração), a diferença no PCS (MJ.kg⁻¹) foi de 5,10. Já nos experimentos 6 e 8, em que os tempos de reação foram 50 e 150 min, respectivamente, a diferença entre os valores do PCS (MJ.kg⁻¹) foi apenas de 0,65. O mesmo se observa comparando os experimentos 5 e 7 em que o aumento do tempo de reação proporcionou uma diferença de 1,22 MJ.kg⁻¹ nos valores de poder calorífico. Enquanto isso, a variação de temperatura observada entre nos experimentos 3 e 7 conduziu um aumento de 4,21 MJ.kg⁻¹ no poder calorífico. Dessa forma, entre as variáveis temperatura e tempo de reação, a primeira tem uma influência mais expressiva mais nos resultados.

Khan et al. (2019) afirmaram que o aumento de temperatura influenciou diretamente na degradação da hemicelulose e celulose (a partir de 220°C). Dessa forma, carvão tende a ser formado por componentes da lignina, que tem suas fibras mais resistentes. Guo et al. (2016) verificaram que o poder calorífico de hidrocarvão com base em lignina foi maior em relação aos de celulose e hemicelulose, sendo valores entre 23,3 e 26,6 MJ.kg⁻¹ para o PCS dos carvões com base de lignina; PCS a partir de 17,9 MJ.kg⁻¹ para carvões referentes à base de celulose e aqueles menores que 17,3 MJ.kg⁻¹ foram referentes ao carvão de hemicelulose.

O tempo de reação influencia no contato da biomassa com o meio reacional e, sendo assim quanto maior o tempo, dependendo das condições de temperatura, maior vai ser a

degradação das fibras de hemicelulose e celulose, obtendo-se, então, maior valor no poder calorífico. A Figura 4.12 apresenta a superfície de resposta evidenciando o efeito do tempo de reação (X2) e da concentração de aditivo (X3) no poder calorífico superior (PCS).

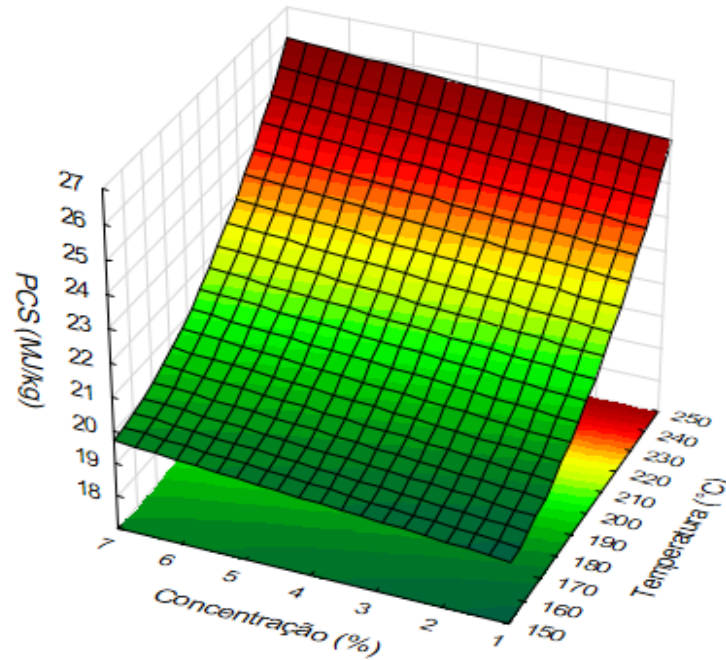


Figura 4.12 Área superficial para poder calorífico superior PCS (MJ.kg⁻¹) em função de temperatura (X1) e concentração de aditivo (X3).

Os efeitos de concentração, embora afetem positivamente o PCS (MJ.kg⁻¹), não são tão intensos quanto os efeitos da temperatura e o tempo de reação. Por ter influência direta no mecanismo de reação, o ZnCl₂ tende a acelerar etapas como desidratação, fragmentação e hidrólise. O desmembramento das fibras de hemicelulose e celulose em moléculas menores tornam o sólido rico em lignina, que apresenta maior poder calorífico segundo a classificação de Guo et al. (2016).

Conforme citado, o tempo de reação garante a permanência da biomassa no reator, nas devidas condições de operação. Assim, com maior tempo, em elevada temperatura, tem-se o melhor aproveitamento do mecanismo de reação da carbonização hidrotérmica.

A partir da comparação dos experimentos conduzidos nos pontos axiais de tempo (experimento 11 e experimento 12), nos quais foram mantidas as condições de temperatura e concentração, e para comparação dos experimentos realizados nos pontos axiais de concentração (experimentos 13 e 14), em que se tem as mesmas condições de temperatura e tempo, mais uma vez se verifica que o tempo de reação apresenta maior influência no aumento do PCS (MJ.kg⁻¹). As respectivas diferenças entre os pontos axiais avaliando os efeitos de

tempo e concentração foram de 1,77 e 0,66, mostrando uma menor diferença. E por consequência menor efeito, relacionados à concentração de cloreto de zinco quando comparado ao tempo de reação. Toda via, o efeito positivo do $ZnCl_2$ está diretamente relacionado ao aumento do teor de carbono fixo nos hidrocarvões.

Nakason et al. (2018) analisaram o poder calorífico superior de hidrocarvões obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de rizoma de mandioca. Os pesquisadores observaram, assim como neste trabalho, que quanto maiores o tempo e a temperatura, maior o valor do PCS. O menor PCS foi a $160^\circ C$ com 3h de reação ($20,8 MJ.kg^{-1}$), enquanto o maior valor foi a $200^\circ C$ e 3 horas de reação ($23,7 MJ.kg^{-1}$). Os autores não estudaram o uso de aditivos, porém verificaram a influência da quantidade de biomassa, observando assim que o maior valor de PCS foi obtido com 10g de biomassa a $200^\circ C$ e 3h ($24,4 MJ.kg^{-1}$). Tal resultado se assimila ao experimento 8 deste trabalho, no qual simultaneamente, maiores temperaturas, tempo de reação e concentração de aditivo resultaram em maior PCS ($MJ.kg^{-1}$), 24,46 ($MJ.kg^{-1}$).

Outro estudo similar foi o de Mèndez et al. (2019) que realizaram carbonização hidrotérmica de microalga. Mais uma vez, foi observado que quanto maior a temperatura e o tempo de reação, maior o valor do PCS, haja vista que o maior valor obtido ($23,25 MJ.kg^{-1}$) foi encontrado nos maiores tempo e maior temperatura analisados, ou seja, 6 h e $230^\circ C$ respectivamente. De modo análogo ao estudo citado, no presente trabalho, tempo e temperatura influenciaram no comportamento do PCS ($MJ.kg^{-1}$).

Embora haja estudos relacionados ao uso de aditivos na carbonização hidrotérmica, eles ainda são escassos. Li et al. (2020) utilizaram $ZnCl_2$ na carbonização hidrotérmica carbonização hidrotérmica de serragem de bambu, em concentração de 12 mmol observaram que aumentando a concentração do $ZnCl_2$ tem-se maior dissolução das fibras de celulose e hemicelulose em açúcares e um consequente aumento no teor de carbono hidrocarvão, o que por conseguinte pode aumentar o poder calorífico e, então aumentar o PCS.

Lynam et al. (2012) realizaram procedimento de carbonização hidrotérmica utilizando sais de cloro, como variáveis qualitativas, e verificaram que eles apresentaram maior influência no valor do PCS ($MJ.kh^{-1}$). Xu et al. (2019) estudaram o efeito de sais de potássio, na carbonização hidrotérmica de cascas de arroz e verificaram que o uso de KCl e K_2SO_4 resultaram nos maiores aumentos no poder calorífico do hidrocarvão.

4.3.3 Eficiência energética EY(%)

A Figura 4.13 apresenta a superfície de resposta evidenciando o efeito da temperatura (X1) e do tempo de reação (X2) na eficiência energética (EY).

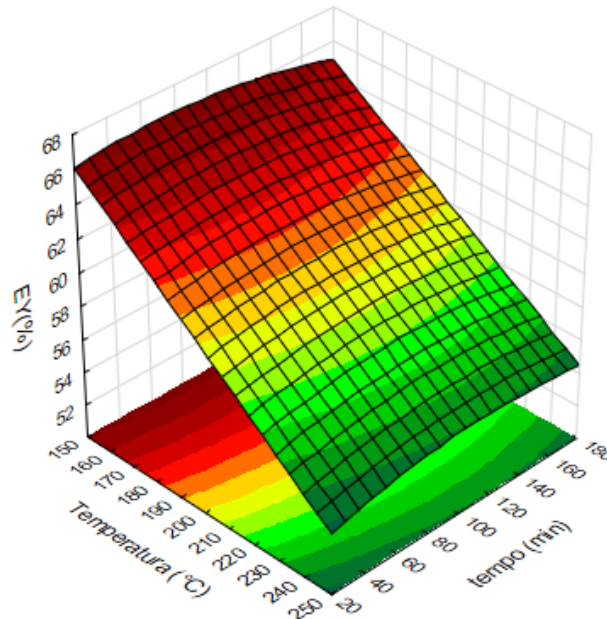


Figura 4.13 Superfície de resposta para poder eficiência energética EY (%) em função de temperatura (X1) e tempo de reação (X2).

No que se refere à eficiência energética EY (%), as três variáveis também influenciaram, seja pelo efeito principal, pelo termo quadrático ou ainda com interação entre os fatores. Observando a Figura 4.13, nota-se que aumentando o tempo de reação, tem-se o consequente aumento da eficiência energética, até certo ponto, a partir do qual começa a decrescer, haja vista o comportamento não linear conforme Eq 3.6, na qual se observa o efeito significativo do termo quadrático. Nos experimentos de 1 a 4 foram observados valores entre 60,72 e 65,84. Destaca-se o valor de 63,81 obtido em condições de menores de temperatura, tempo de reação e concentração de sal. Vale ressaltar que no experimento 4 obteve-se a eficiência mais alta (65,84%), em menor temperatura, porém com maior tempo de reação, e adotando uma elevada concentração de aditivo.

Nos experimentos de 5 a 8, realizados no valor mais elevado de temperatura (X1=+1), o valor de EY (%) teve uma tendência a reduzir quando comparado aos experimentos de 1 a 4, apresentando valores entre 52,72 e 58,98. A queda nos valores de RY (%) resulta na redução de EY (%) haja vista maior degradação da biomassa quanto ao mecanismo da HTC.

Em seus experimentos, Sermyagina et al. (2015) observaram a redução nos valores de eficiência energética para hidrocarvões conforme aumentaram a temperatura e o tempo de

reação. Os autores verificaram que, mesmo com o aumento do valor de poder calorífico, a temperatura e o tempo de reação influenciam na redução do rendimento dos hidrocarvões, resultando em menor eficiência energética. O mesmo foi observado analisando a Figura 4.9, verifica-se uma região de máximo em tempo de reação intermediário e temperatura mais baixa, de acordo com as condições experimentais utilizadas neste estudo. A Figura 4.14 apresenta a superfície de resposta evidenciando o efeito do tempo de reação (X2) e da concentração de aditivo (X3) na eficiência energética (EY).

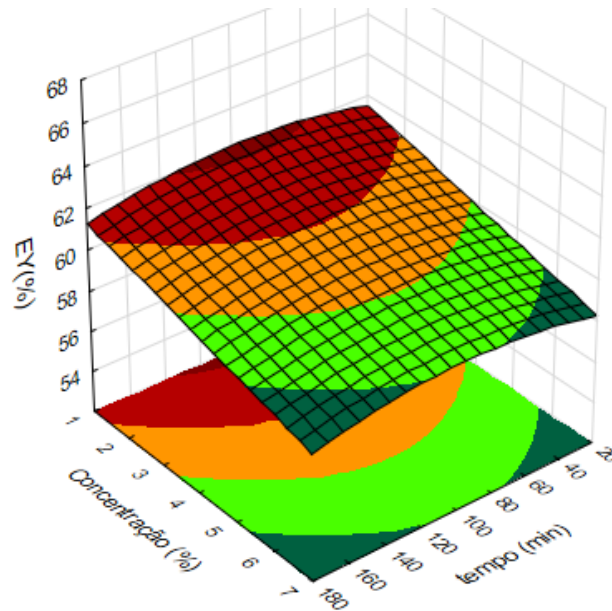


Figura 4.14 Superfície de resposta para eficiência energética EY (%) em função de tempo de reação (X2) e concentração de aditivo (X3).

Temperatura, tempo de reação e concentração influenciaram significativamente no valor de EY (%). Nesse sentido, a concentração de aditivo é responsável pela dissolução de celulose e hemicelulose em açúcares de cadeias menores, ou seja, atua diretamente na degradação da biomassa. As respostas RY e PCS afetam a EY e as condições que promovem a redução de RY (%), também promovem o aumento no PCS (MJ.kg^{-1}) levando em conta o consequente aumento na concentração de carbono explicada por Li et al. (2020) e a forte influência dos cloretos no poder calorífico de biocarvões e hidrocarvões (XU et al., 2019).

Dessa forma, conforme observa-se nas Figuras 4.13 e 4.14, concentrações de aditivo temperaturas baixas e tempos de reação intermediários resultam em elevados valores de EY (%). Quando a reação é longa a tendência foi a queda nos valores de RY (%), embora também a elevação no PCS (MJ.kg^{-1}).

4.4 Caracterização do hidrocarvão

As 16 amostras de hidrocarvão obtidas através dos testes referentes ao planejamento experimental executado foram caracterizadas através de análise imediata, análise elementar para composição de C, H, O e N, difratometria de raio-X (DRX), espectrometria de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR), pela verificação dos grupos oxigenados totais (OFG) por meio da titulação de boehm e por análise termogravimétrica.

4.4.1 Análise imediata

Na Tabela 4.7 são mostrados os resultados obtidos através da análise imediata dos hidrocarvões referentes à cada condição estabelecida no planejamento experimental. As variáveis independentes apresentaram forte influência, principalmente quanto ao teor de materiais voláteis e carbono fixo. Conforme verificado na Tabela 4.6 e nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, todas as variáveis independentes apresentam influência positiva sobre os resultados do poder calorífico superior (PCS).

Tabela 4.7 – Análise imediata dos hidrocarvões.

Experimentos	MV (%)	CZ (%)	CF (%)	PCS (MJ/kg)
1	80,90 ± 0,19	0,98 ± 0,33	18,12 ± 0,51	19,01 ± 0,15
2	79,94 ± 0,08	0,80 ± 0,14	19,26 ± 0,06	19,27 ± 0,03
3	76,64 ± 0,72	0,86 ± 0,44	22,50 ± 1,16	19,90 ± 0,30
4	73,31 ± 0,47	0,89 ± 0,05	25,80 ± 0,52	20,54 ± 0,11
5	59,37 ± 3,25	2,03 ± 0,17	38,60 ± 3,08	22,89 ± 0,58
6	55,69 ± 2,96	1,50 ± 0,32	42,82 ± 2,63	23,81 ± 0,47
7	52,98 ± 1,43	2,16 ± 0,19	44,87 ± 1,63	24,11 ± 0,35
8	52,51 ± 0,47	1,43 ± 0,51	46,06 ± 0,04	24,46 ± 0,09
9	77,20 ± 0,90	1,08 ± 0,64	21,72 ± 1,54	19,71 ± 0,41
10	53,25 ± 4,82	3,09 ± 0,04	43,66 ± 4,85	23,72 ± 0,97
11	78,70 ± 1,19	0,27 ± 0,28	21,03 ± 1,46	19,70 ± 0,33
12	67,96 ± 1,56	1,25 ± 0,24	30,79 ± 1,81	21,47 ± 0,40
13	71,98 ± 0,57	0,72 ± 0,31	27,30 ± 0,26	20,87 ± 0,00
14	69,55 ± 1,09	0,23 ± 0,02	30,23 ± 1,11	21,53 ± 0,22
15	64,93 ± 4,91	2,32 ± 1,24	32,76 ± 3,67	21,69 ± 0,52
16	65,88 ± 0,50	2,45 ± 0,36	31,67 ± 0,85	21,45 ± 0,23

Analisando os materiais voláteis, é observado que o aumento de temperatura e tempo de reação resultou em redução em seus valores. Além disso, essa redução também se explica por

ação da concentração de $ZnCl_2$ haja vista que o sal tem propriedade de concentrar carbono no material. Dessa forma, enquanto MV(%) apresentaram valores reduzidos, os teores de CF(%) aumentaram conforme as três variáveis independentes foram elevadas.

De acordo com as condições experimentais visualizadas na Tabela 4.6 e, fazendo as devidas relações com os resultados da análise imediata, verifica-se que: o teor de materiais voláteis (MV) diminuiu e o teor de carbono fixo aumentou conforme aumentaram a temperatura e tempo de reação. Sendo assim, o maior valor para MV foi obtido no experimento 1 (80,9%), seu menor valor foi obtido no experimento 8 (52,51%), sendo (considerando os 8 primeiros experimentos, correspondentes ao planejamento 2^3) o experimento 1 foi realizado em menores valores de temperatura, tempo e concentração de aditivo, o experimento 8 foi conduzido nos maiores valores.

A concentração de aditivo se mostrou influente quanto aos MV(%), pois ao comparar os pontos axiais de concentração (experimentos 13 e 14), em que se tem condições fixas de temperatura e tempo de reação para ambos os testes, a menor concentração de aditivo resultou em maior teor de MV. Já o efeito da temperatura em MV pode ser observado comparando os resultados dos experimentos de 1 a 4 e de 5 a 8, em que se observa que baixas temperaturas resultaram em maiores valores de MV, enquanto que temperaturas elevadas, levaram a baixos teores de voláteis. A Figura 4.15 mostra os valores de MV conforme os testes experimentais.

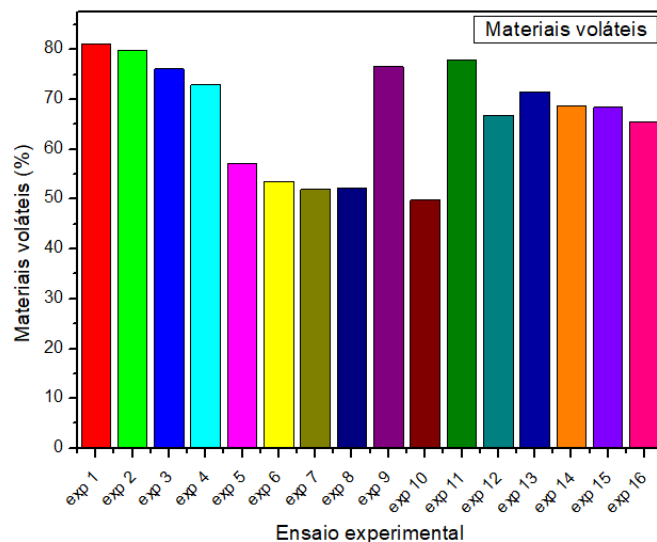


Figura 4.15 - Teor de materiais voláteis dos hidrocarbões.

Os efeitos da temperatura para com MV foram também observados nos experimentos de Wilk et al. (2021) em hidrocarbões oriundos da carbonização hidrotérmica de polpa de beterraba. Em menor temperatura o MV obtido foi de 77,78%, enquanto em maior temperatura

foi de 66,71%. Nakason et al. (2018) ao analisarem hidrocarbões de rizoma de mandioca produzidos em temperaturas de 160°C e 200°C, respectivamente, obtiveram teores de voláteis de 70,1% e 60,3%, para condições fixas de razão mássica e tempo de reação. No estudo de Zhang et al. (2021) observou-se que, conforme realizou-se elevação da temperatura de carbonização hidrotérmica de lodo de água doce, obteve-se o decréscimo nos valores de MV, sendo que para as temperaturas de 140, 160, 180 e 200°C foram verificados respectivamente 47,95, 42,83, 36,54 e 35,49% de MV. Dessa forma a literatura confirma que o teor de materiais voláteis MV(%) tende a ser inversamente proporcional à temperatura.

Conforme a disposição dos dados na Tabela 4.7, é observado que houve uma forte variação nos valores referentes ao teor de cinzas (CZ%). Os valores mais baixos e mais alto encontrados para o teor de cinzas (CZ%) foram 0,23 e 3,09%, respectivamente. Tais valores são referentes aos experimentos 14 e 10, nos quais o primeiro se refere ao ponto axial de maior concentração, e o segundo ao ponto axial de maior temperatura. Nos pontos centrais (experimentos 15 e 16) foi observado valores de CZ% iguais a 2,32 e 2,45%. Os experimentos de 1 a 4, realizados em baixas temperaturas, apresentaram resultados na faixa de 0,80 a 0,98 %, já os testes de 5 a 8 (realizados em altas temperaturas) apresentam CZ% na faixa de 1,43 a 2,16 %. O mesmo foi observado por Reza et al. (2013) que verificaram que o teor de cinzas de hidrocarbão resultante da carbonização hidrotérmica de cascas de arroz aumentou, variando entre 21,1 e 29,8% para baixa e elevada temperaturas. O mesmo comportamento foi observado por Zhang et al. (2021) que realizaram carbonização hidrotérmica de lodo de água doce, com a variação de temperatura de 140°C a 200°C, em que o CZ% variou de 51,64 a 62,76 com a elevação da temperatura. Na Figura 4.16 pode-se observar os valores do teor de cinzas conforme os experimentos realizados.

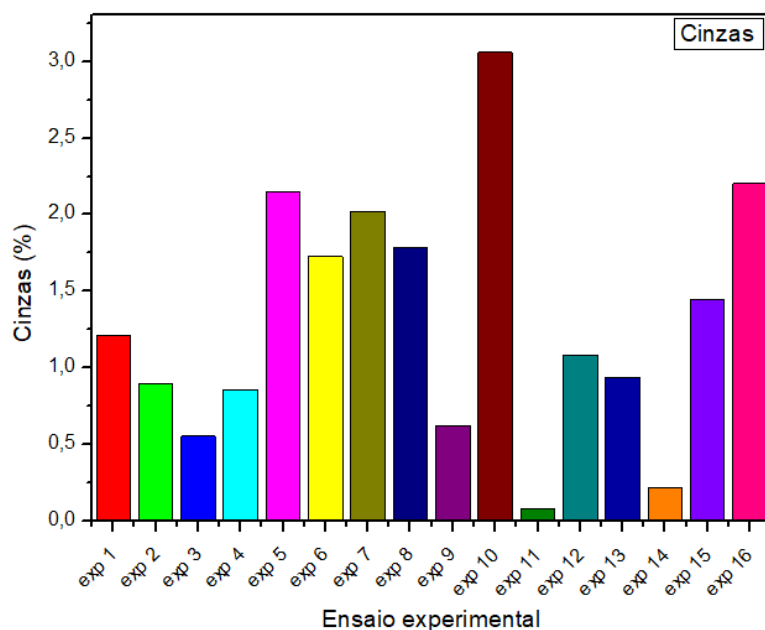


Figura 4.16 - Teor de cinzas dos hidrocarvões.

Embora tenha havido tendência de crescimento de CZ% com a temperatura, nota-se a ocorrência de oscilações, como observado nos experimentos de 5 a 8. Tal comportamento também foi observado por Reza et al. (2021) na carbonização hidrotérmica de miscanthus e grama.

O baixo teor de cinzas presentes nos hidrocarvões indica a baixa concentração de componente inorgânicos em concordância com o obtido na caracterização da biomassa *in natura*, que apresentou CZ de 1,92 e 2,01% e após o pré-tratamento em CO₂ supercrítico. Reza et al. (2013) informaram que os componentes inorgânicos têm a tendência de serem consumidos durante a HTC. Além disso, Xu et al. (2019) mencionaram que em presença alcalina o teor de cinzas tende a aumentar em hidrocarvões devido a tendência de precipitação de íons. Dessa forma, sendo o ZnCl₂ um sal ácido, é esperado baixos valores em CZ. Portanto, espera-se menor teor de cinzas em maiores concentrações, conforme foi observado então no experimento 14 desse planejamento, que foi realizado na maior concentração de aditivo.

Os maiores resultados para o teor de carbono fixo (CF%) foram observados nos experimentos de 6 a 8, sendo seu maior e menor valor respectivamente, nos experimentos 8 e 1. Vale ressaltar que para o ensaio 8 as condições foram de maior temperatura, maiores tempo e concentração (considerando os 8 primeiros experimentos, correspondentes ao planejamento 2³), enquanto para o experimento 1 foram as menores. Em geral, o tempo e a temperatura de reação tenderam a diminuir os teores de voláteis e a incrementar os valores de carbono fixo.

Analisando os pontos axiais de menor e maior temperatura (experimentos 9 e 10, observa-se que o valor de CF% é quase o dobro para o experimento de maior temperatura (teste 10). Nesse mesmo sentido, os pontos axiais de concentração de ZnCl₂ (experimentos 13 e 14) mostram que uma maior concentração de aditivo resulta em maior teor de carbono no hidrocarvão. A Figura 4.17 mostra o teor de carbono fixo conforme os ensaios experimentais realizados.

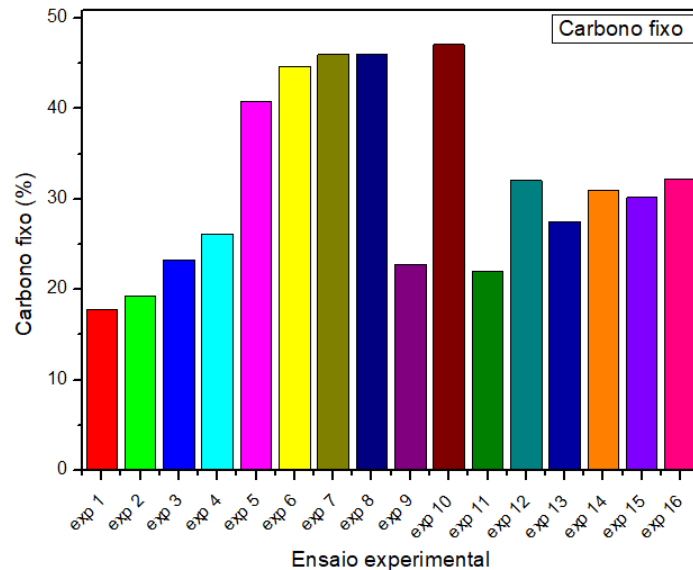


Figura 4.17 - Teor de carbono fixo dos hidrocarvões.

Segundo Martinez et al. (2021) o teor de carbono fixo garante maior qualidade do hidrocarvão como combustível sólido e seu aumento é influenciado pela despolimerização e desvolatilização. No que se refere à despolimerização, a presença do cloreto de zinco contribui nas etapas de desidratação e fragmentação no mecanismo de reação da HTC, ou seja, o aditivo utilizado contribui diretamente para o aumento de CF%.

Dependendo da biomassa utilizada, pode-se observar também maiores ou menores valores de CF. Martinez et al. (2021) realizaram carbonização hidrotérmica de eucalipto e madeira de café em temperaturas de 180, 200, 220, e 240°C em 3h de reação. Em 200°C o CF% obtido para ambas as biomassas foram de 34,3 e 25,2%. Nakason et al. (2018), em 200°C e 1h de reação, obtiveram 34,8 de CF% na carbonização hidrotérmica de rizoma de mandioca. Dessa forma, os resultados obtidos no presente trabalho através da execução do planejamento experimental, embora em menores tempos de reação, com o uso do cloreto de zinco como aditivo se mostraram eficiente para aumentar o teor de carbono fixo dos hidrocarvões.

Em relação ao poder calorífico, Martinez et al. (2021) encontram PCS (MJ.kg⁻¹) para hidrocarvões de eucalipto e madeira de café iguais a 24,6 e 22,8 MJ.kg⁻¹. Toda via não foi usado

aditivo e as condições de reação foram 200°C e 3h. Dessa forma, tanto o ponto axial de concentração como os pontos centrais do planejamento do presente estudo, apresentaram valores de poder calorífico próximos ao obtido por Martinez et al. (2021) no hidrocarvão de madeira de café. Correa et al. (2019) realizaram a carbonização hidrotérmica de macauba, palha de trigo e casca de pinheiro em tempo e temperatura fixos de 5h e 220°C. O procedimento foi realizado sem aditivos. Os valores de PCS (MJ.kg^{-1}) foram respectivamente 26,4, 26,7 e 25,6 MJ.kg^{-1} . Sendo assim, conforme os ensaios referentes ao planejamento experimental deste trabalho, o uso de aditivo tem acelerado o mecanismo de reação da HTC chegando ao ponto de alcançar maiores valores de PCS (MJ.kg^{-1}) em menores tempos de reação, pois os experimentos citados foram realizados a 200°C e 100 minutos (1,67h).

Conforme dados da Tabela 4.8, os valores de PCS (MJ.kg^{-1}) obtidos para a carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola por Nogueira (2020) foram relativamente baixos. Apenas os experimentos 18 e 24 apresentaram valores acima de 21, sendo estes 21,16 e 21,49 MJ.kg^{-1} , porém os tempos de reação adotados foram longos (2,5h, 5,0h e 7,5h). Enquanto isso, os maiores valores obtidos neste planejamento foram 24,11 e 24,46 MJ.kg^{-1} em tempo máximo de 2,5h (150 minutos). Logo, a presença de ZnCl_2 melhora o poder calorífico dos hidrocarvões.

Tabela 4.8 – Poder calorífico dos pontos axiais de Nogueira (2020)

Experimentos	T(°C)	t(h)	RT%	pH	w(rpm)	PCS (MJ/kg)
17	154	5	7	7	1500	19,63
18	206	5	7	7	1500	21,16
19	180	0,7	7	7	1500	20,64
20	180	9,3	7	7	1500	19,92
21	180	5	1,8	7	1500	18,53
22	180	5	12,2	7	1500	20,91
23	180	5	7	1,8	1500	17,83
24	180	5	7	12,2	1500	21,49
25	180	5	7	7	450	20,25
26	180	5	7	7	2550	17,66

Adaptado de Nogueira (2020)

Na Tabela 4.9 verifica-se os valores de PCS (MJ.kg^{-1}) obtidos nos pontos axiais do PCC estudado de Martins (2021), na carbonização hidrotérmica de resíduo de acerola usando solventes eutéticos como aditivo. Pode-se observar que: embora a temperatura adotada pelo autor tenha sido maior em relação à utilizada neste trabalho, no mesmo experimento referente ao axial de maior temperatura, o PCS obtido se mostrou inferior ao deste trabalho conforme

pode ser visto no experimento 10 da Tabela 4.7, sendo a diferença entre ambos de 4,61 MJ.kg⁻¹.

Tabela 4.9 – Poder calorífico dos pontos axiais de Martins (2021)

Experimentos	T(°C)	t(h)	DES (%)	PCS (MJ/kg)
9	136	2,2	40	18,25
10	254	2,2	40	19,11
11	195	0,5	40	18,22
12	195	4	40	19,27
13	195	2,2	6	18,95
14	195	2,2	74	17,78

Adaptado de Martins (2021)

Isso ocorreu porque os aditivos utilizados neste planejamento e por Martins (2021) apresentaram efeitos opostos. Enquanto o ZnCl₂, adotado neste trabalho, contribuiu para o aumento do poder calorífico por atuar na retenção de carbono no material, o solvente eutético estudado por Martins (2021) contribuiu para a redução do poder calorífico conforme comprovado fisicamente e estatisticamente pelo autor.

Nessas condições, o aumento do poder calorífico com solventes eutéticos foi em média 10% segundo o autor. Para o valor máximo encontrado neste trabalho (24,46 MJ.kg⁻¹), podemos observar um aumento de 49,6% em relação à biomassa pré-tratada em CO₂ supercrítico e 49,93% no que se refere à biomassa *in natura*. Dessa forma, o cloreto de zinco promove a otimização do poder calorífico dos hidrocarbões.

4.4.2 Composição C, H, O e N

Na Tabela 4.10 estão apresentados os resultados da análise elementar, obtidos conforme Equações 3.7 a 3.10, seguido das razões H/C e O/C as quais determinam a qualidade de um biocarvão.

Conforme a disposição dos dados, pode-se observar que em baixas temperaturas (experimentos de 1 a 4) a composição de carbono obtido foi na faixa de 50 a 55%, em temperaturas mais altas (experimentos de 5 a 8) essa faixa sobe para 60 a 66%. No que se refere ao oxigênio, verifica-se o inverso de C%, pois quando a temperatura é elevada, o teor de O% tendeu a decrescer. Isso ocorre em virtude do mecanismo da HTC, a elevação da temperatura intensifica a quebra das moléculas de celulose e, posteriormente a quebra da lignina através da hidrólise, desidratação e descarboxilação. Dessa forma, os teores de carbono e oxigênio

tenderam a crescer e decrescer, respectivamente com o aumento da temperatura. O teor de hidrogênio (H%) sofreu pequenas variações, as diferenças não ultrapassam 2%. Os experimentos em que foram usadas elevadas concentrações de ZnCl₂ também apresentaram menores percentuais de oxigênio haja vista sua interação direta com as etapas de hidrólise e desidratação da biomassa (AZZAZ et al., 2020; KHAN et al., 2019; ROMERO et al., 2016). Os menores percentuais de oxigênio foram obtidos nos experimentos 8 e 10, o primeiro realizado a 230°C, 150 min e ZnCl₂ 6%, enquanto o segundo foi a 238,6°C, 100 min e ZnCl₂ 4%. Conseqüentemente, os maiores percentuais de C% também foram obtidos nesses experimentos.

Tabela 4.10 – Composição C, H, O, N dos hidrocarbões e razões O/C e H/C

Experimento	C	H	O	N	O/C	H/C
1	50,64 ± 0,43	6,11 ± 0,00	41,72 ± 0,09	1,53 ± 0,34	0,62	1,45
2	51,36 ± 0,10	6,06 ± 0,01	41,24 ± 0,04	1,34 ± 0,14	0,60	1,42
3	53,13 ± 0,84	5,90 ± 0,02	39,56 ± 0,36	1,40 ± 0,46	0,56	1,33
4	54,96 ± 0,31	5,74 ± 0,02	37,87 ± 0,24	1,43 ± 0,05	0,52	1,25
5	61,58 ± 1,64	5,02 ± 0,16	30,79 ± 1,65	2,60 ± 0,17	0,38	0,98
6	64,17 ± 1,32	4,86 ± 0,15	28,93 ± 1,50	2,04 ± 0,33	0,34	0,91
7	65,02 ± 0,99	4,71 ± 0,06	27,54 ± 0,72	2,73 ± 0,20	0,32	0,87
8	66,01 ± 0,24	4,71 ± 0,04	27,32 ± 0,25	1,97 ± 0,53	0,31	0,86
9	52,60 ± 1,15	5,92 ± 0,03	39,84 ± 0,44	1,63 ± 0,68	0,57	1,35
10	63,94 ± 2,72	4,70 ± 0,23	27,67 ± 2,44	3,70 ± 0,05	0,33	0,88
11	52,58 ± 0,94	6,02 ± 0,05	40,62 ± 0,60	0,79 ± 0,29	0,58	1,37
12	57,58 ± 1,12	5,47 ± 0,07	35,15 ± 0,79	1,80 ± 0,26	0,46	1,14
13	55,87 ± 0,01	5,68 ± 0,04	37,20 ± 0,29	1,25 ± 0,32	0,50	1,22
14	57,72 ± 0,63	5,57 ± 0,05	35,98 ± 0,55	0,73 ± 0,02	0,47	1,16
15	58,20 ± 1,50	5,29 ± 0,27	33,60 ± 2,51	2,91 ± 1,29	0,43	1,09
16	57,53 ± 0,63	5,33 ± 0,01	34,08 ± 0,25	3,06 ± 0,37	0,44	1,11

Na Tabela 4.11 observa-se composições de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio obtidas para os hidrocarbões de Nogueira (2020) para a carbonização da biomassa estudada no presente trabalho sem aditivos ou pré-tratamento. Referentes aos pontos axiais do PCC da Tabela 4.9 (experimentos de 9 a 14), o menor percentual de oxigênio obtido no presente estudo foi de 27,67% (experimento 10), enquanto para Nogueira (2020) foi de 30,79% (experimento 24). Dessa forma pode-se concluir que o uso do ZnCl₂ proporcionou reduções em O% e um conseqüente aumento em C% por influência no mecanismo reacional.

Tabela 4.11 – Composição C, H, O, N e razões O/C, H/C por Nogueira (2020).

experimentos	C%	H%	O%	N%	O/C	H/C
17	53,5	5,79	37,71	1,59	0,52	1,29
18	56,31	5,44	31,65	1,71	0,42	1,15
19	54,56	6,17	37,09	1,39	0,51	1,35
20	53,48	5,76	35,8	1,32	0,5	1,28
21	51,08	5,73	38,8	0,99	0,57	1,34
22	54,72	5,9	33,68	1,33	0,46	1,29
23	49,21	5,4	36,55	1,04	0,56	1,31
24	55,66	5,72	30,79	1,72	0,42	1,22
25	53,33	5,82	34,14	1,62	0,46	1,25
26	47,48	5,73	36,86	1,51	0,52	1,28

Adaptado de Nogueira (2020)

Correa et al. (2019) encontraram teores de carbono acima de 60% e oxigênio inferiores a 30% em hidrocarbões produzidos a partir de palha de trigo, casca de pinheiro e macaúba. Segundo Martinez et al. (2021) teores de carbono acima de 60% indicam que a etapa de hidrólise, durante a HTC foi concluída com sucesso.

As razões O/C e H/C são de suma importância para a análise do diagrama de Van Krevelen (Figura 4.18). A temperatura de reação é a principal variável influente nos valores de O/C e H/C, isso porque em maiores temperaturas ocorre a degradação das fibras de celulose e lignina (KHAN et al., 2019; LIU et al., 2019; MARTINEZ et al., 2021). Dessa forma, os valores de O/C e H/C estão relacionados às etapas de hidrólise, desidratação e descarboxilação, sendo que a razão O/C é diretamente influenciada pelas etapas de desidratação e descarboxilação, enquanto a razão H/C sofre influência da hidrólise e desidratação. Além disso materiais com baixos valores referentes a essas razões apresentam menor perda de energia durante processos de combustão.

Os valores de O/C e H/C para este planejamento experimental variaram, respectivamente entre 0,31 e 0,62, entre 0,86 e 1,45. Nas condições do experimento 8 (230°C, 150 min e ZnCl₂ a 6%) foram obtidos os menores valores para O/C e H/C, 0,31 e 0,86, respectivamente. Dessa forma observamos que a temperatura tem forte influência nestas respostas.

As razões obtidas por Nogueira (2020) para a carbonização da mesma biomassa variaram entre 0,5 e 0,57 para O/C, enquanto para H/C a variação foi entre 1,15 e 1,31. Os elevados valores nessas razões se justificam pela baixa temperatura durante a HTC, haja vista que o autor trabalhou em faixa de 165 a 195°C, sendo seus pontos axiais iguais a 154 e 206°C.

Analisando ambos os resultados, observa-se que, não apenas para a temperatura, como também a ação do aditivo pode ter influência no parâmetro.

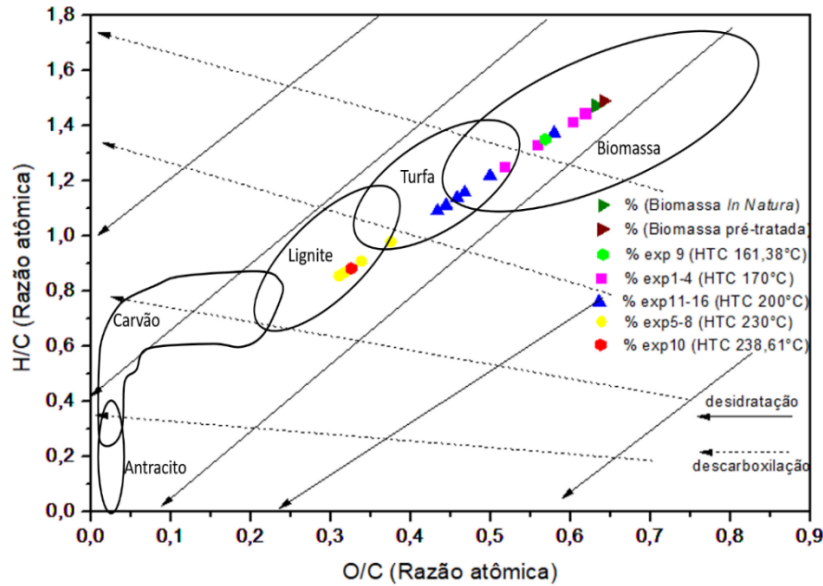


Figura 4.18 – Diagrama de Van Krevelen para os hidrocarbões

Liu et al. (2019) informaram que a través do diagrama de Van Krevelen é verificado o desenvolvimento das etapas de reação, ou seja, desidratação e descarboxilação. Podemos verificar no diagrama visualiza-se o desenvolvimento das etapas de desidratação e descarboxilação, sendo que a primeira progride conforme o decréscimo em H/C e a segunda conforme a redução em O/C. Essa redução é consequência do aumento na temperatura da carbonização hidrotérmica, pois neste planejamento o menor valor das razões ocorreu em elevadas temperaturas conforme observado nos experimentos de 5 a 8 e experimento 10 que se assemelham a materiais como lignite e o próprio carvão mineral. Toda via, outro fator que justifica o decréscimo em H/C e O/C é a água em estado subcrítico durante a reação, haja vista que são dissolvidos H e O para atuação direta dos íons H^+ e OH^- na degradação da biomassa (AZZAZ et al., 2020).

Algumas amostras referentes aos experimentos de 11 a 16 apresentaram características de lignite conforme a Figura 4.18. Esse material tem sido bastante utilizado, principalmente na China como fonte de geração de energia devido à grande quantidade de reservas no país. Embora tenha baixo custo, a emissão de CO_2 do lignite é a maior entre todos os tipos de carvão (XIAO et al., 2022). Dessa forma, tem-se como melhores produtos para aplicação como combustível sólido aqueles na região de interseção entre carvão e lignite e o hidrocarbão produzido no experimento 8 é enquadrado na região de carvão.

4.4.3 Grupos funcionais oxigenados (OFG)

Outra característica avaliada estatisticamente neste trabalho foram os grupos funcionais oxigenados (OFG). Os OFGs consistem na quantidade total de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos. Os resultados de OFG obtidos nos experimentos referentes ao planejamento experimental adotado neste trabalho encontram-se na Tabela 4.12. A Equação 4.4 apresenta a equação ajustada por regressão múltipla para representar os grupos funcionais oxigenados em função dos fatores investigados. Os teores de grupos funcionais oxigenados podem ser melhor visualizados na Figura 4.19.

$$OFG = 4,25 + 1,16 * X1 + 0,5 * X1^2 + 0,39 * X3 + 0,37 * X1 * X3 + 0,28 * X2 * X3 \quad (4.4)$$

Tabela 4.12 – Valores de OFG para as amostras de hidrocarvões.

Experimento	T (°C)	t (min)	C (%)	OFG (mmol/g)
1	170,00	50,00	2,00	4,23 ± 0,00
2	170,00	50,00	6,00	4,26 ± 0,33
3	170,00	150,00	2,00	3,33 ± 0,30
4	170,00	150,00	6,00	3,69 ± 0,52
5	230,00	50,00	2,00	5,60 ± 0,61
6	230,00	50,00	6,00	5,24 ± 0,34
7	230,00	150,00	2,00	5,36 ± 0,31
8	230,00	150,00	6,00	6,94 ± 0,34
9	161,38	100,00	4,00	2,74 ± 0,93
10	238,62	100,00	4,00	7,03 ± 0,00
11	200,00	35,64	4,00	4,45 ± 0,33
12	200,00	164,36	4,00	4,28 ± 0,00
13	200,00	100,00	1,43	3,04 ± 0,30
14	200,00	100,00	6,57	5,23 ± 0,91
15	200,00	100,00	4,00	3,57 ± 0,58
16	200,00	100,00	4,00	4,65 ± 0,34

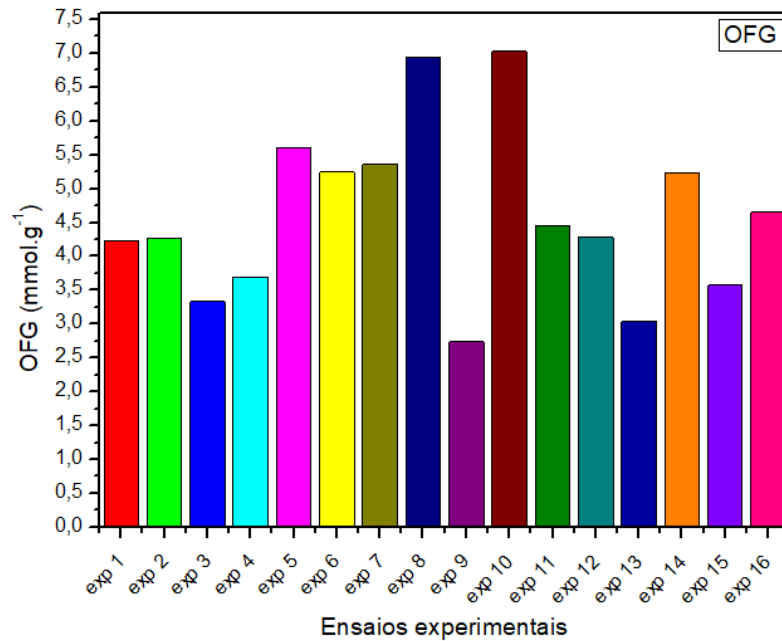


Figura 4.19 - Teor de grupos funcionais oxigenados dos hidrocarbões.

A Figura 4.20 apresenta a superfície de resposta evidenciando o efeito da temperatura (X1) e da concentração de aditivo (X3) nos grupos funcionais oxigenados (OFG).

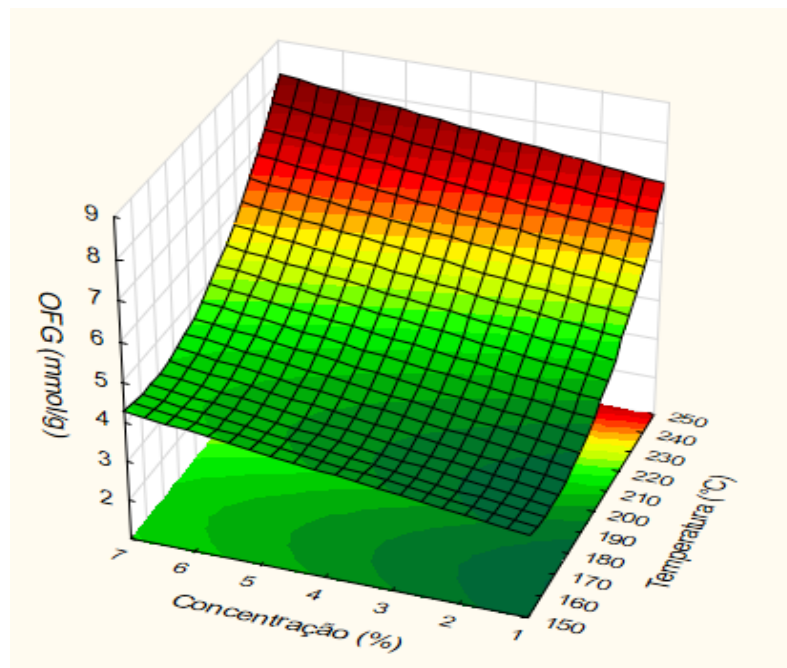


Figura 4.20 – Superfície de resposta dos grupos funcionais oxigenados (OFG) em função da concentração de aditivo (X3) e temperatura (X1)

Conforme a superfície de resposta (Figura 4.20) e a Equação 4.4 é observado que a temperatura, mesmo apresentando efeitos linear e quadrático, apresenta efeito positivo quanto

à variação no OFG, ou seja, quanto maior a temperatura de reação maior seu resultado final. A concentração foi outra variável com efeito positivo, sendo assim, o aumento da concentração de $ZnCl_2$, teve com tendência resultar em maiores valores de OFG.

A temperatura de operação, apresentou tanto efeito significativo dos termos quadrático e linear, enquanto a concentração de $ZnCl_2$ apresentou apenas para o linear. O tempo de reação (X2) não apresentou efeitos linear e quadrático significativos no que se referem aos OFGs, porém influenciou por meio das interações.

Nas condições operacionais dos experimentos 8 e 10 foram obtidos os maiores valores de OFG para o planejamento executado, sendo eles 6,94 e 7,03 mmol/g respectivamente. Dessa forma fica comprovado que estatisticamente e fisicamente a temperatura de reação apresenta forte efeito, pois nas condições do experimento 9 foi obtido o menor valor de OFG para o planejamento adotado. No experimento 14 observamos também o efeito de concentração pois foi obtido OFG igual a 5,23 mmol/g em temperatura e tempo intermediários, porém concentração elevada. Observa-se os experimentos 4 ($T(^{\circ}C) = 170$; $t(\text{min}) = 150$; $C(\%) = 6$) e 8 ($T(^{\circ}C) = 230$; $t(\text{min}) = 150$; $C(\%) = 6$), embora em condições idênticas de tempo e concentração, as diferentes temperaturas incitaram aumento de 88% no valor do OFG. A Figura 4.21 apresenta a superfície de resposta evidenciando o efeito da temperatura (X1) e do tempo de reação (X2) nos grupos funcionais oxigenados (OFG)

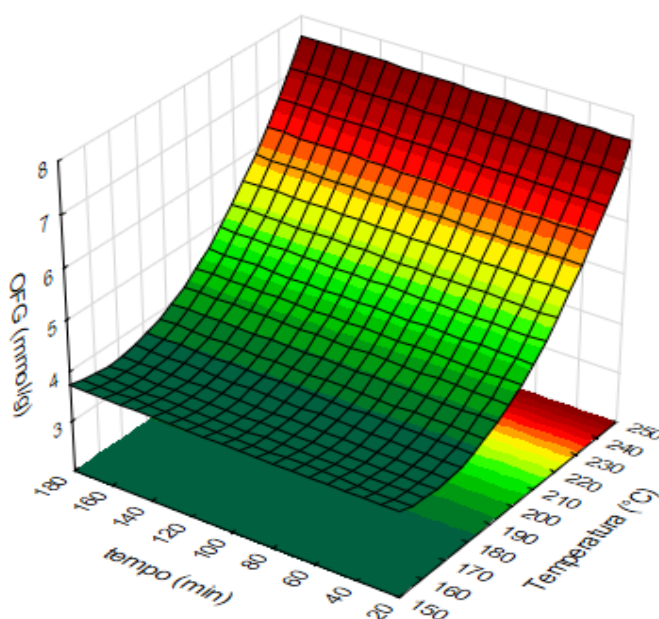


Figura 4.21 – Superfície de resposta dos grupos funcionais oxigenados (OFG) em função do tempo de reação (X2) e temperatura (X1)

Embora o tempo de reação não tenha apresentado, estatisticamente, uma influência como termo principal na quantificação dos grupos funcionais oxigenados, sua interação com a temperatura promove a elevação desse parâmetro considerando o tempo a qual a biomassa está submetida na referida temperatura. Dessa forma, observa-se que em maiores tempo e temperatura, pode-se maximizar os OFGs.

Da mesma forma, também devido à interação entre as variáveis, a elevação do tempo de reação contribui para maiores valores de OFG quando combinado com elevadas concentrações de aditivo.

Dai et al. (2021) reportam que os OFGs em biocarvões representam chaves em sítios ativos contribuindo, então, para o processo de adsorção de poluentes em água, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Também foi mencionado por Yu et al. (2021) que os OFGs, além de presentes em sítios ativos, também se encontram na superfície de biocarvões. Alguns autores informam que tanto o pH e as temperaturas de reação podem apresentar influências nos valores de OFG (DAI et al., 2021; FAN et al., 2010; YU et al., 2021).

Nas Tabelas 4.13 e 4.14 tem-se os valores para a quantificação dos grupos funcionais oxigenados (OFG) referentes aos trabalhos de Nogueira (2020) e Martins (2021), aplicados a hidrocarvões obtidos a partir na carbonização hidrotérmica de resíduo de acerola. Todavia, Martins (2021) realizou tal procedimento adotando solvente eutético como aditivo no processo de HTC e Nogueira (2020) sem o uso de aditivo.

Tabela 4.13 – Grupos funcionais oxigenados Nogueira (2020)

Pontos axiais NOGUEIRA (2020)	T(°C)	t(h)	RT%	pH	w(rpm)	OFG (mmol/g) NOGUEIRA (2020)
17	154	5	7	7	1500	4,60 ± 0,05
18	206	5	7	7	1500	4,11 ± 0,00
19	180	0,7	7	7	1500	3,84 ± 0,18
20	180	9,3	7	7	1500	4,25 ± 0,20
21	180	5	1,8	7	1500	4,33 ± 0,00
22	180	5	12,2	7	1500	4,25 ± 0,26
23	180	5	7	1,8	1500	7,02 ± 0,00
24	180	5	7	12,2	1500	3,34 ± 0,22
25	180	5	7	7	1500	2,57 ± 0,19
26	180	5	7	7	450	4,21 ± 0,11
27	180	5	7	7	2550	4,30 ± 0,00

Tabela 4.14 – Grupos funcionais oxigenados Martins (2021)

Pontos axiais MARTINS (2021)	T(°C)	t(h)	%DES	OFG (mmol/g) MARTINS (2021)
9	136	2,2	40	6,49±0,01
10	254	2,2	40	4,00±0,40
11	195	0,5	40	4,66±0,41
12	195	4	40	5,04±0,42
13	195	2,2	6	4,57±0,01
14	195	2,2	74	4,88±0,21
15	195	2,2	40	4,22±0,21

Em condições extremas de acidez e alcalinidade, os valores de OFG são maximizados (CHEN et al., 2004). Isso pode ser observado no experimento 23 de Nogueira (2020) e no experimento 9 de Martins (2021), nos no primeiro tem-se um meio extremamente acidificado e no segundo foi mantido valor de pH em torno de 9. O cloreto de zinco adotado neste trabalho é considerado um ácido de Lewis e apresenta pH de aproximadamente 5. Dessa forma, promovendo o aumento da concentração do sal, conseqüentemente reduz o valor de seu pH. O aumento de concentração e do valor de pH, em conjunto, foi verificado por Yu et al. (2021) quanto ao ácido nítrico, onde observara que ao elevar a concentração do mesmo, obteve-se o aumento no OFG. Sendo assim, a resposta obtida no experimento 8 do planejamento do presente estudo corrobora com o tratamento estatístico dos dados e com a literatura científica. Logo, o aumento da concentração de ZnCl₂ contribui para maiores valores de OFG.

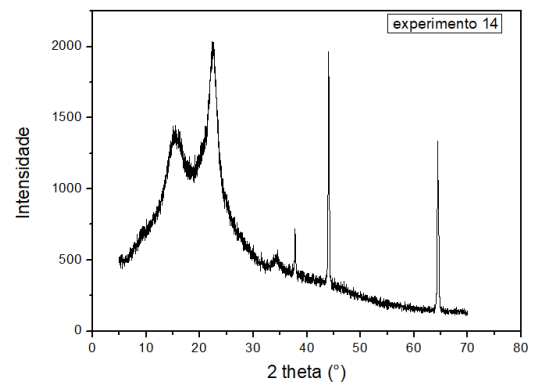
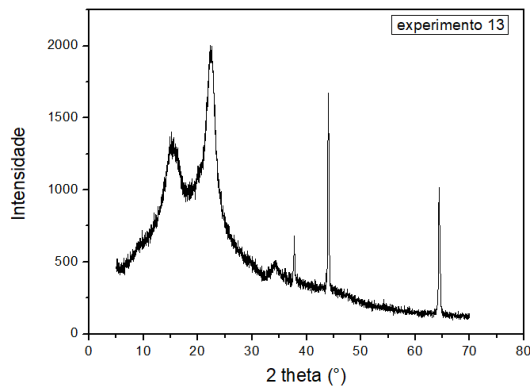
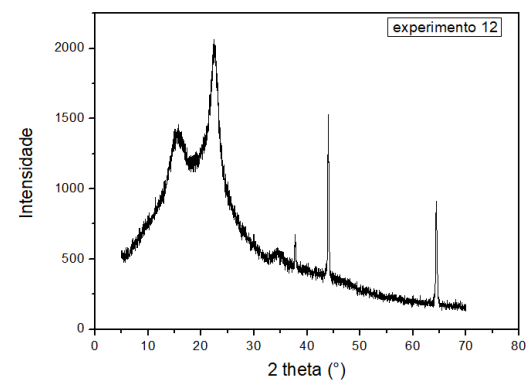
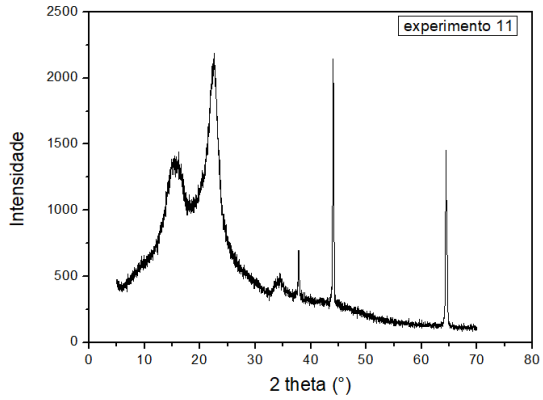
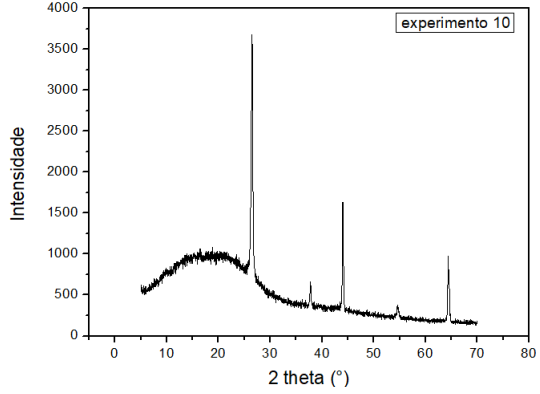
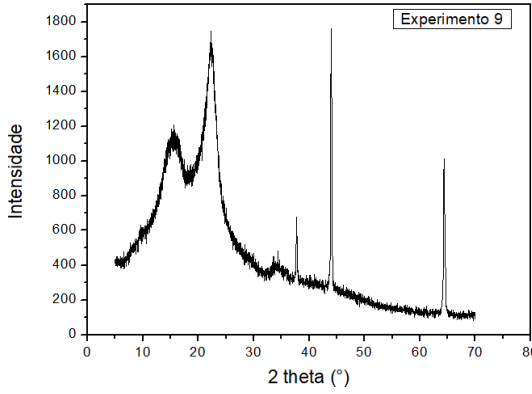
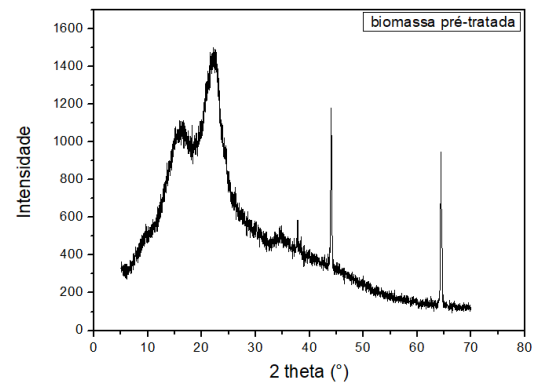
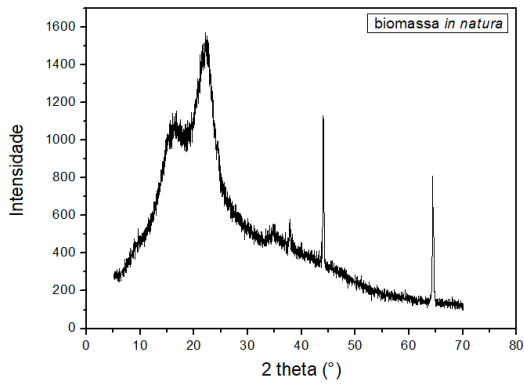
4.5 Difratomia de raio-X

Na Figura 4.22 são dispostos os difratogramas para as amostras de hidrocarvões, obtidas nos pontos axiais (experimentos 9 a 14) e central (experimento 15) e para as biomassas *in natura* e pré-tratada em sc-CO₂. Em todas as amostras é comum observarmos picos em 38°, 44° e 65°. Tais picos são referentes ao alumínio (material do porta amostras).

Com exceção do experimento 10, ponto axial de maior temperatura, os difratogramas apresentaram picos em 15 e 22°. São também observados pequenos picos em 34° em todas os difratogramas com exceção do experimento 10. Além disso, o ponto axial de maior temperatura foi o único que apresentou características amorfas, mesmo com pequeno pico entre 15 e 22°. Os picos identificados nos respectivos ângulos são referentes aos planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 2) e (0 4 0) (LEI et al., 2018).

Kumar et al., (2014) afirmaram que os picos e os planos cristalográficos, identificados entre 15 e 22°, são referentes à fase cristalina de celulose tipo I, ou seja, aquela encontrada com maior frequência nas paredes das células vegetais (OGEDA e PETRI, 2010). Sendo assim, verifica-se que as etapas reacionais da HTC foram executadas com maior eficiência no experimento 10, haja vista que a temperatura foi superior à necessária para a degradação das fibras de celulose (220°C). Sendo assim, a característica amorfa se dá pelo grande avanço das etapas de desidratação e descarboxilação (KHAN et al., 2019).

Na amostra de biomassa pré-tratada e nos experimentos dos pontos axiais de maiores tempo e concentração (experimentos 12 e 14) e no ponto central, foram observados picos de difração da celulose os quais correspondem aos planos cristalográficos (1 1 0) e (2 0 0), respectivamente. Nos difratogramas referentes às biomassas e nos pontos axiais de menores concentração e tempo, são observados picos em 12° e 21° os quais se referem à difração de celulose do tipo 2, pertencentes aos planos cristalográficos (1 0 1) e (2 0 0) (LONGARESI et al., 2019).



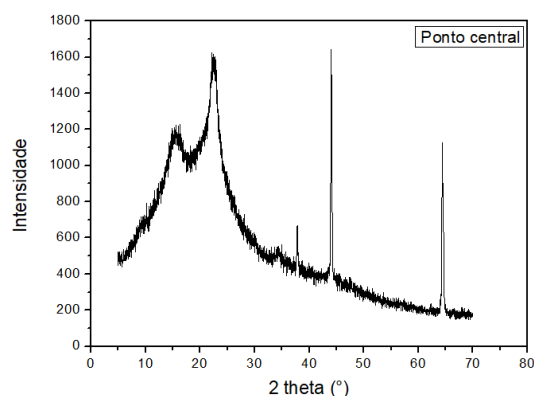


Figura 4.22 – Difratograma para biomassa in natura e pré-tratada em sc-CO₂ e dos hidrocarbões

4.6 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Nas bandas de FT-IR, presentes na Figura 4.23, referentes aos hidrocarbões obtidos nos pontos axiais do planejamento executado, observa-se que nos experimentos 8, 11 e 12 foram visualizadas bandas entre 450 e 500 cm⁻¹, 1000 e 1500 cm⁻¹ e em 1750 cm⁻¹, as quais foram observadas com elevada intensidade. Bandas entre 700 e 900 cm⁻¹ foram observadas em baixas intensidades nos experimentos 9 e 12. Com exceção do experimento 10, todos os pontos axiais e ponto central apresentaram bandas de baixa intensidade entre 3000 cm⁻¹ e 3250 cm⁻¹.

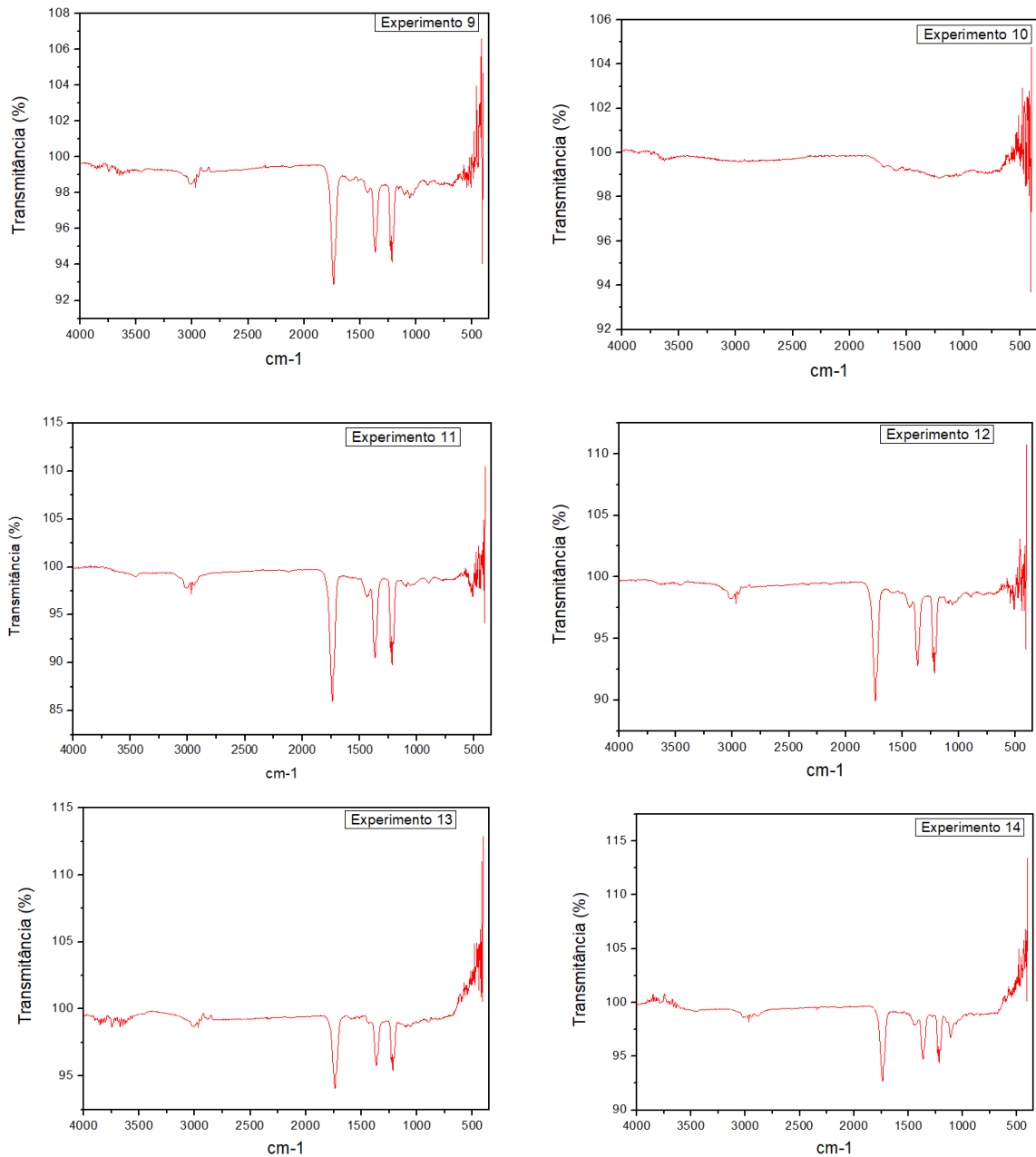
Segundo Reza et al. (2014) a banda apresentada em 1750 cm⁻¹ pode representar uma ligação C=O característica de grupos de hemicelulose. As bandas de C=O são identificadas em alta intensidade nos gráficos referente aos experimentos 9, 11, 12 e também no ponto central. Ou seja, ainda se observam ligações características da hemicelulose nos pontos de menor temperatura, maior e menor tempo de reação (com temperatura intermediária de 200°C).

Zhao et al. (2020) afirmam que em FT-IR de hidrocarbões, as bandas entre 1000 – 1800 cm⁻¹ referem-se a compostos oxigenados. As bandas próximas a 1200 cm⁻¹ podem ser identificadas também como oxigenados, porém para ligação C-O em hidrocarbão resultante também de carbonização hidrotérmica com ZnCl₂ (LI et al., 2020). Phan et al. (2022) encontraram bandas características de celulose entre 1000 e 1250 cm⁻¹ em hidrocarbão resultante de casca de arroz. Além disso, entre 1250 e 1500 cm⁻¹ foram identificadas bandas de C=O, características de celulose e lignina, para as amostras de hidrocarbão obtidas nos ensaios deste estudo.

As bandas identificadas entre 3000 e 3250 cm⁻¹ são referentes à ligação O-H a qual é característica de hidroxila, haja vista que tais bandas se apresentam na faixa de 3000 – 3600 cm⁻¹ (ZHAO et al., 2020). Bandas entre 500 e 750 cm⁻¹ são observadas também nos

experimentos 9, 11 e 12. Estas bandas são referentes às ligações químicas dos grupos funcionais de ácidos carboxílicos (COO-) (ZHAO et al., 2020).

A ausência de bandas no FT-IR do experimento 10 indica o bom desenvolvimento das etapas de desidratação e descarboxilação, conforme o mecanismo da HTC. Sendo assim observam-se apenas pequenas bandas referentes à ligação C=C, próximos a 700 cm^{-1} , as quais se referem a compostos aromáticos característicos. Estes podem ser característicos de lignina uma vez que tal componente se degrada apenas em temperaturas acima de 200°C (KHAN et al., 2019; ZHAO et al., 2020).



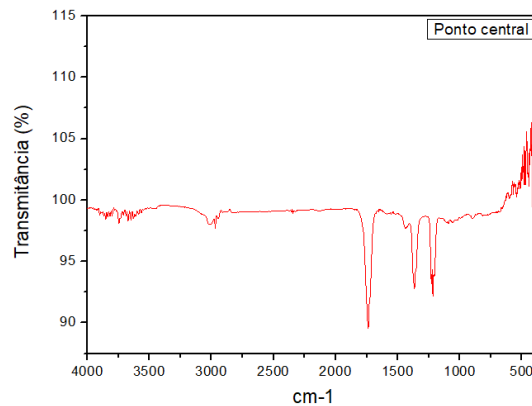


Figura 4.23 – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier para os hidrocarbões

4.7 Análise termogravimétrica dos hidrocarbões

Nas Figuras 4.24 e 4.25 tem-se as análises termogravimétricas dos hidrocarbões referentes aos ensaios experimentais 8 e 10, respectivamente, em que o primeiro foi realizado em 230°C, 150 min e concentração de 6%, e o segundo, realizado em 238°C, 100 min e concentração de 4%.

Na Figura 4.17, o hidrocarbão tem sua perda de massa referente à desidratação de 42 a 462°C. Além da umidade, parte dessa massa também se refere à celulose restante no hidrocarbão. Essa primeira parte é responsável por uma perda de massa de 88,82%. A segunda etapa, que se pode observar de 470 a 550°C, é responsável pelos 11,18% de massa restante.

Na Figura 4.18 tem-se 76,79% de perda de massa entre 45,9 e 426°C. Essa perda de massa ocorre devido à desidratação, ou seja, perda de umidade. A próxima variação no percentual de massa que se pode observar ocorreu entre 432 a 710°C, com uma perda de massa de 20,85%. Isso acontece, pois, a lignina é o componente da biomassa que se degrada em maior temperatura (LIU et al., 2019). A presença de componentes aromáticos de lignina, em ambas as amostras, pode ser validada pelas bandas encontradas na análise de FT-IR e através de seu poder calorífico, já que se encontra na faixa de lignina (Guo et al., 2016).

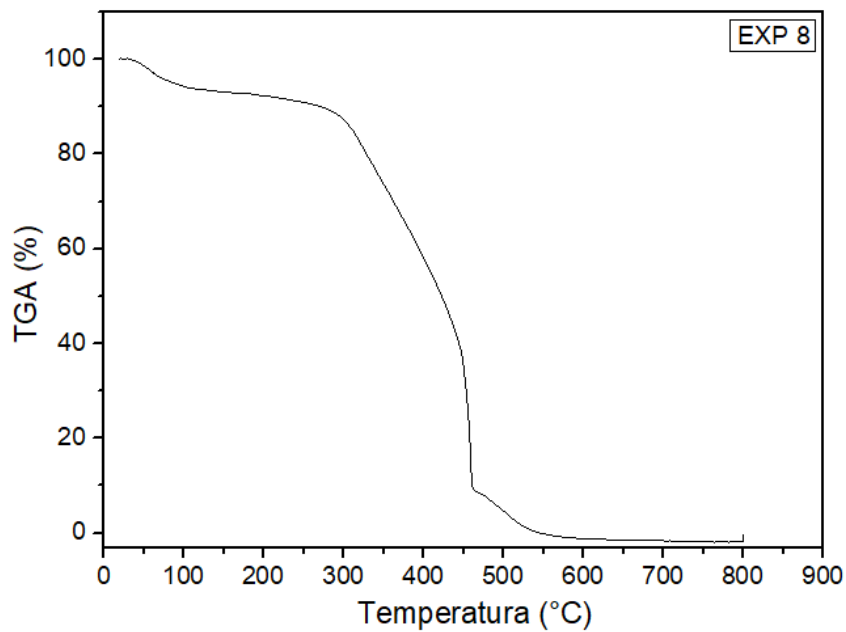


Figura 4.24 TGA do hidrocarvão obtido no experimento 8.

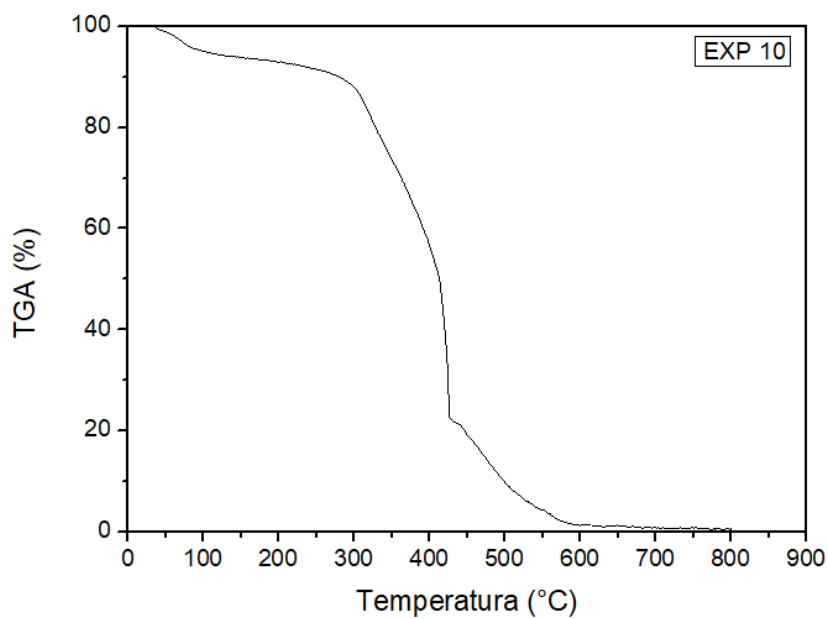


Figura 4.25 TGA do hidrocarvão obtido no experimento 18.

4.8 Análises de otimização

Com as respostas obtidas no planejamento experimental, foi realizado um estudo de otimização, com o objetivo de obter melhores resultados de rendimento (RY%) e eficiência energética (EY%), por meio da Função Desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980). Sendo assim, a otimização de RY% conduz à maior quantidade de hidrocarvão resultante da carbonização hidrotérmica, enquanto uma maior EY% indica maior geração de energia do

material obtido, ou seja, melhor eficiência do mesmo como combustível sólido. Todavia, a maximização total do rendimento, não significa também elevados valores de EY%.

Quando se propõe também a otimização voltada para o poder calorífico e para os grupos funcionais oxigenados, busca-se potencializar possíveis aplicações como combustível sólido, através do aumento do PCS (MJ.kg^{-1}), e como adsorvente por meio do aumento do OFG (mmol/g).

4.8.1 Otimização considerando simultaneamente RY% e EY%

Com base na função desejabilidade, as condições encontradas para o ponto otimizado (p.otm) considerando simultaneamente as respostas RY e EY foram: $T(^{\circ}\text{C}) = 161,38$; $t(\text{min}) = 105,5$; $C(\%) = 1,43$. Nessas condições, o rendimento de sólido (RY%) para essas condições de otimização foi de 59,30% e a de EY foi 60,77.

A caracterização para o hidrocarvão obtido nessas condições ótimas foi realizada de modo análogo à caracterização dos hidrocarbões, bem como para as biomassas *in natura* e pré-tratada. Foram também realizados experimentos nas mesmas condições de $T(^{\circ}\text{C})$, $t(\text{min})$ e $C(\%)$, no entanto sem o pré-tratamento e o aditivo adotados. Foram realizados pontos sem pré-tratamento em sc- CO_2 e sem aditivo (conv); com pré-tratamento em sc- CO_2 e sem aditivo (SC); sem pré-tratamento e com aditivo (Conv- ZnCl_2). O objetivo dos experimentos adicionais foi analisar a influência do pré-tratamento e do aditivo nos parâmetros do hidrocarvão. As condições são descritas na Tabela 4.15. Sendo assim foram realizadas a análise imediata, a análise de composição CHON e a quantificação dos OFGs.

Tabela 4.15 – Análise imediata para otimização RY% e EY% e experimentos adicionais.

Experimento	Rendimento(%)	VM(%)	CZ(%)	CF(%)	PCS(MJ/kg)	EY(%)
SC- ZnCl_2	59,3	$80,78 \pm 1,79$	$0,81 \pm 0,47$	$18,41 \pm 2,26$	$19,10 \pm 0,52$	$60,77 \pm 1,67$
conv	53,41	$83,59 \pm 0,64$	$1,06 \pm 0,57$	$15,36 \pm 0,07$	$18,45 \pm 0,08$	$52,89 \pm 0,23$
Conv- ZnCl_2	52,83	$81,34 \pm 2,41$	$0,77 \pm 0,18$	$17,89 \pm 2,59$	$19,00 \pm 0,54$	$53,87 \pm 1,54$
SC	58,53	$82,57 \pm 1,14$	$0,81 \pm 0,35$	$16,62 \pm 1,49$	$18,74 \pm 0,35$	$58,87 \pm 1,11$

Tabela 4.16 – Composição CHON e razões H/C e O/C para otimização RY% e EY% e experimentos adicionais

Experimento	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	O/C	H/C
SC-ZnCl ₂	50,88 ± 1,47	6,11 ± 0,07	41,66 ± 0,90	1,35 ± 0,50	0,61	1,44
conv	49,07 ± 0,21	6,24 ± 0,05	43,08 ± 0,34	1,62 ± 0,60	0,66	1,52
Conv-ZnCl ₂	50,61 ± 1,52	6,13 ± 0,11	41,95 ± 1,22	1,31 ± 0,20	0,62	1,46
SC	49,88 ± 0,99	6,19 ± 0,05	42,57 ± 0,57	1,35 ± 0,37	0,64	1,49

Os hidrocarbões obtidos nas condições otimizadas de temperatura e tempo têm seus parâmetros conforme Tabela 4.15. Para “P.otm” e “HTC.conv” podemos observar que a otimização apresentou tanto maior rendimento (RY%), como também maior EY(%). Os experimentos nos quais foram adotados o pré-tratamento com sc-CO₂ com ou sem ZnCl₂ (P.otm e exp 19) apresentaram os maiores valores para RY% e EY%, já aqueles onde foram adotados o ZnCl₂ com ou sem o pré-tratamento (P.otm e exp 17) apresentaram maior valor de carbono fixo. Dessa forma adotar o pré-tratamento em sc-CO₂ têm contribuído para o rendimento do hidrocarbão.

Tabela 4.17 – Grupos funcionais oxigenados para primeira otimização

experimento	T(°C)	t(min)	C(%)	OFG (mmol/g)
SC-ZnCl ₂	161,38	105,5	1,43	3,46 ± 0,69
conv	161,38	105,5	1,43	1,40 ± 0,65
Conv-ZnCl ₂	161,38	105,5	1,43	2,27 ± 0,94
SC	161,38	105,5	1,43	1,67 ± 0,73

Pela Tabela 4.17 observamos que o ponto ótimo contendo tanto o pré-tratamento como também o cloreto de zinco, foi responsável por um aumento de 147% nos OFG (mmol/g) quando comparado à carbonização hidrotérmica convencional (conv). O uso apenas do aditivo sem o pré-tratamento (conv-ZnCl₂), foi responsável apenas por um aumento de 62% quando comparado à convencional (conv). Por fim, o uso apenas do pré-tratamento em CO₂ supercrítico (SC) promoveu apenas 19% de aumento nos OFGs. Dessa forma confirmamos fisicamente e estatisticamente (por meio da equação e dos gráficos da seção 4.3.4.) que a concentração de ZnCl₂ tem influência sobre tal parâmetro.

Nas Figuras 4.26 e 4.27 estão representados os difratogramas e os espectros de FT-IR dos hidrocarbões obtidos nas condições ótimas encontradas a partir da função desejabilidade. As análises de DRX foram realizadas de maneira análoga aos pontos axiais. Nos quatro difratogramas construídos conseguimos observar os picos de celulose dos tipos I e II as quais

se encontram em 2θ de 12° , 15° , 21° e 22° . Tais picos correspondem a representações dos planos cristalográficos (1 1 0), (2 0 0), (1 0 1), (0 0 2) e (0 4 0) (LI et al., 2018; LONGARESI et al., 2019). Sendo assim, confirmamos novamente que as condições ótimas não foram suficientes para promover a degradação das fibras de celulose, haja vista que são necessárias temperaturas superiores a 180°C para tal.

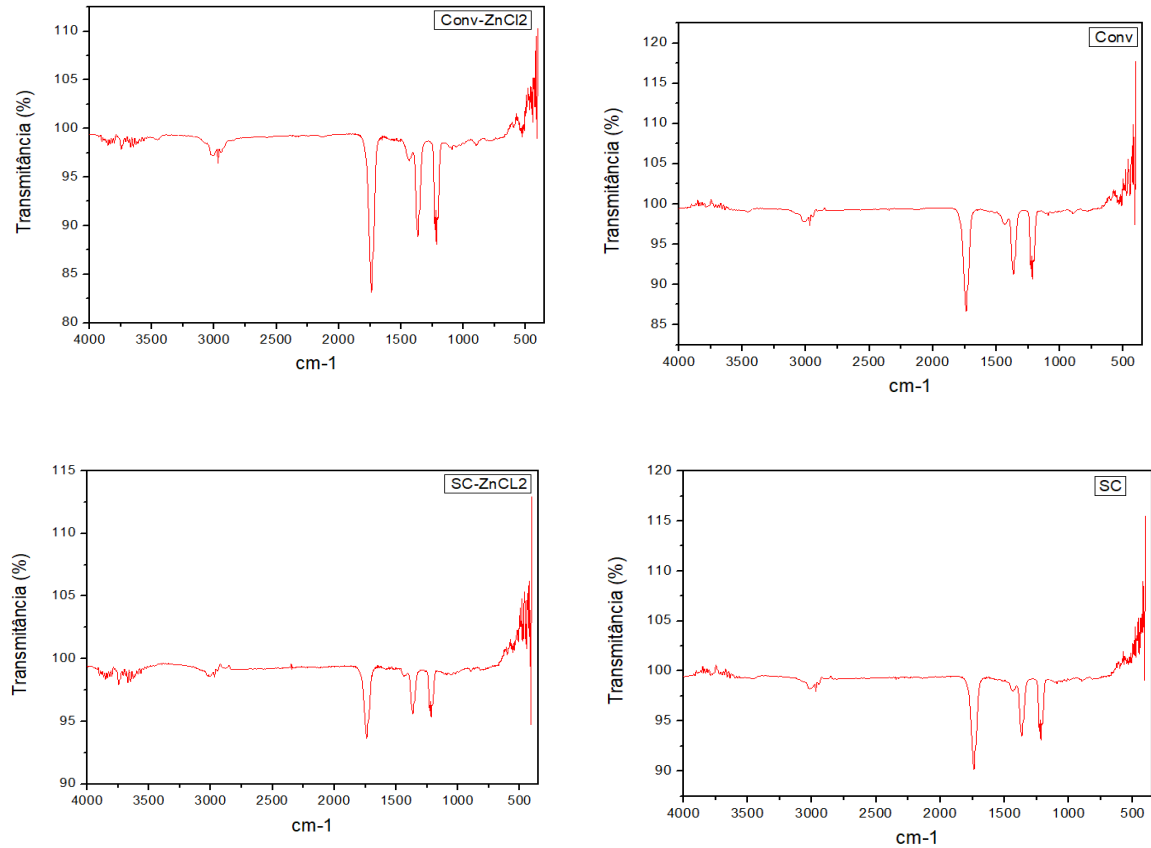


Figura 4.26 Espectrometria de com transformada de Fourier para as primeiras condições ótimas

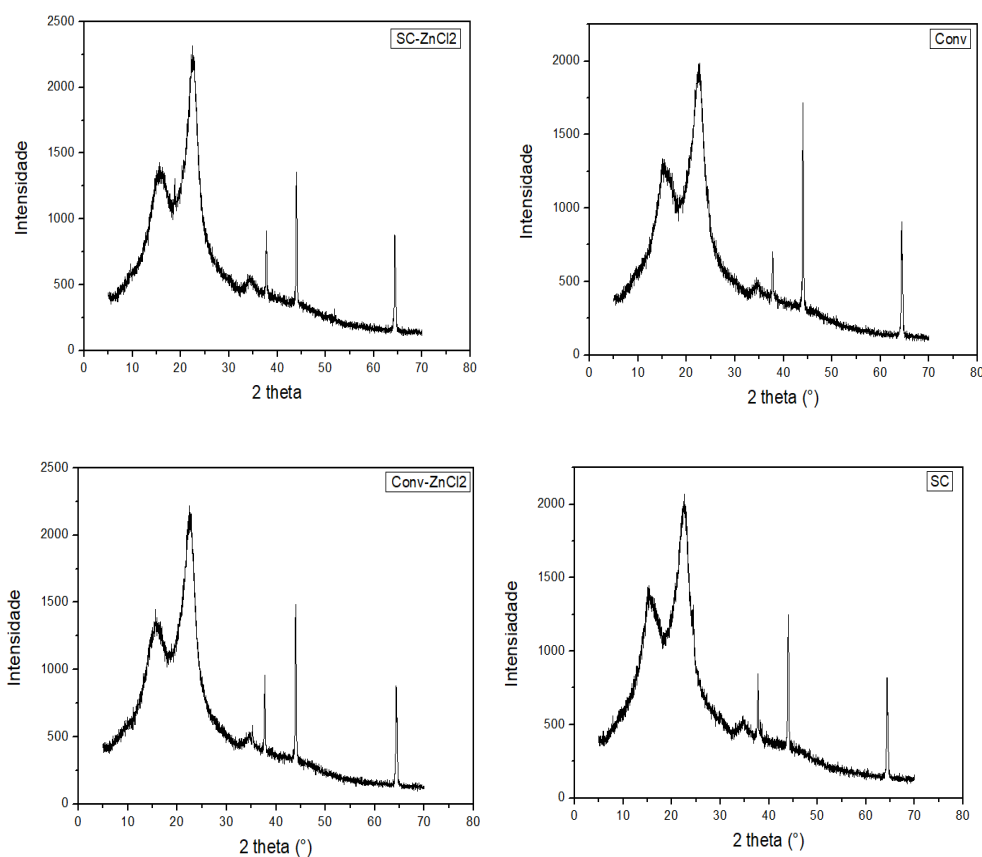
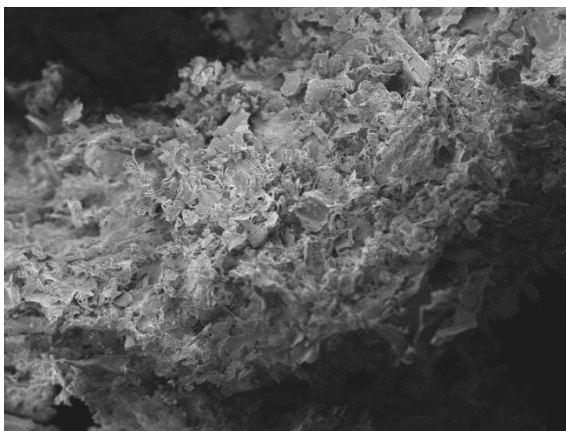
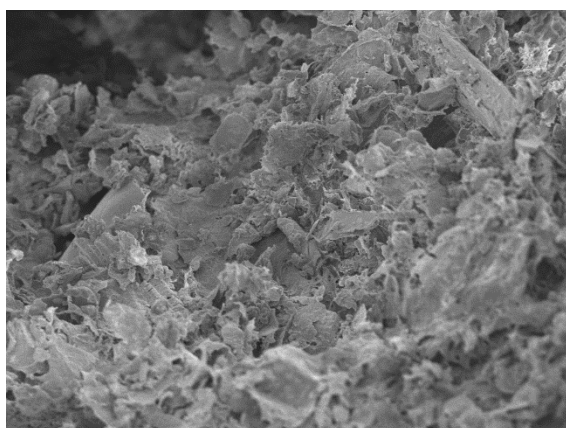


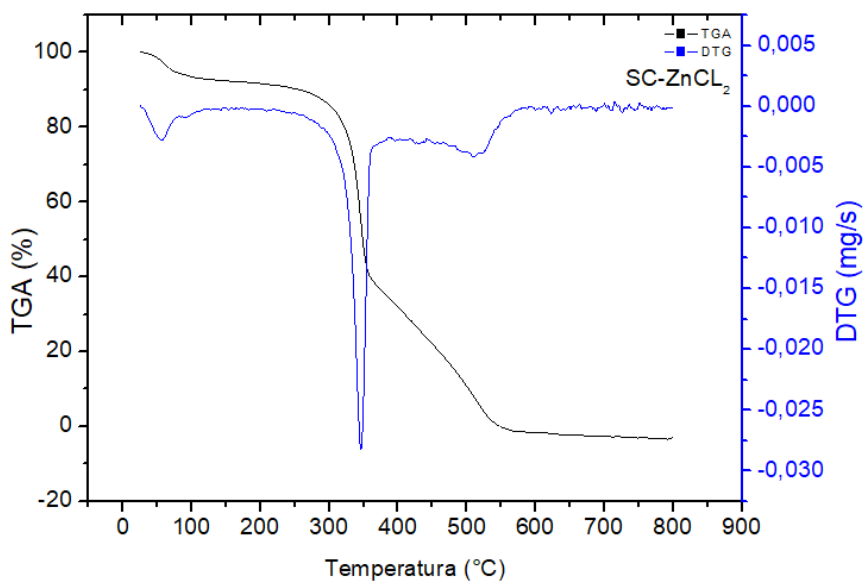
Figura 4.27 Difratoograma dos hidrocarvões nas primeiras condições otimizadas

Nos espectros de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras "SC-ZnCl₂" e "SC" foram observadas baixas intensidades tanto nas bandas referentes a ligação C=O para hemicelulose (bandas próximas a 1750 cm⁻¹), como também para as bandas referentes a ligações C=O referentes à celulose e lignina (bandas entre 1000 e 1800 cm⁻¹) (PHAN et al., 2022; ZHAO et al., 2020). Além destes componentes, são identificadas bandas referentes a aromáticos C=C na faixa de 500 a 900 cm⁻¹ nas amostras "conv". As maiores intensidades de bandas foram identificadas em "conv-ZnCl₂". Todas as quatro amostras apresentaram bandas referentes à ligação O-H de hidroxila.

Nas Figuras 4.28 e 4.29 pode-se verificar o MEV do hidrocarvão SC-ZnCl₂ obtido nas condições ótimas. Sendo assim, pode-se verificar o efeito do pré-tratamento alternado com CO₂ supercrítico, seguido do cloreto de zinco para com a porosidade do hidrocarvão por meio da carbonização hidrotérmica.

Figura 4.28 Imagem via MEV do hidrocarvão SC-ZnCl₂.Figura 4.29 Imagem dia MEV do hidrocarvão SC-ZnCl₂ em maior aproximação.

Na Figura 4.30 observa-se o TGA para o hidrocarvão obtido em condições ótimas usando pré-tratamento e aditivo (SC-ZnCl₂).

Figura 4.30 TGA do hidrocarvão SC-ZnCl₂.

Conforme a Figura 4.23, pode-se observar um evento de grande intensidade referente à desidratação. Por consequência de se adotar baixas temperaturas na otimização através do uso da função desejabilidade, a etapa de decomposição para esse hidrocarvão ocorre tanto para celulose como para lignina, visto que $161,38^{\circ}\text{C}$ (temperatura definida para o set point) é menor que a temperatura de degradação da celulose.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi evidenciado que o pré-tratamento do resíduo de acerola em CO₂ supercrítico apresenta potencial promissor quanto a aplicação na carbonização hidrotérmica haja vista que não consome a matéria orgânica presente na biomassa ao quebrar as fibras de hemicelulose e celulose diferente dos demais tratamentos químicos. Além disso, ao caracterizar o resíduo pré-tratado foi observado que seu poder calorífico permanece acima de 10 MJ.kg⁻¹ o que permite sua aplicabilidade em processos de conversão termoquímica visando sua transformação e potenciais combustíveis sólidos. O cloreto de Zinco (ZnCl₂) foi selecionado como aditivo após a realização de testes exploratórios em virtude de resultar em hidrocarvões com maior poder calorífico.

Mediante a um planejamento experimental foi possível analisar os efeitos de variáveis como temperatura, tempo de reação e concentração de aditivo. Tais variáveis foram estritamente significativas estatística e fisicamente para as respostas RY%, PCS(MJ.kg⁻¹), EY% e OFG(mmol/g) onde, especificamente, para o poder calorífico e grupos funcionais oxigenados, todas as variáveis apresentaram efeitos positivos. Após os ensaios experimentais, os maiores valores obtidos para as variáveis de resposta foram 62,55%, 24,46 MJ.kg⁻¹, 65,84% e 7,03 mmol/g, correspondendo a RY, PCS, EY e OFG respectivamente. Sendo que os maiores valores de PCS e OFG foram obtidos em condições de elevadas temperatura e concentração de aditivo. Dessa forma, aumentando temperatura, tempo e concentração são obtidos melhores resultados para ambas, melhorando a qualidade do produto final e possibilitando aplicações como combustível sólido e também adsorvente.

As otimizações propostas mostraram que aumentando rendimento (RY%), temos a consequente redução nos valores de PCS(MJ.kg⁻¹) e OFG (mmol/g), haja vista que em maiores temperaturas, tempo de reação e concentração de aditivo temos menor rendimento devido ao consumo da biomassa. Quando se otimiza visando a qualidade do hidrocarvão, embora rendimento baixo, o elevado poder calorífico garante também valor satisfatório para EY% e o elevado OFG (mmol/g) possibilita sua aplicabilidade como adsorvente. Após a análise de otimização multivariável, foram observados elevados valores para RY e EY, porém baixos valores de PCS e OFG, pois RY% de 59,3, PCS(MJ.kg⁻¹) igual a 19,10, EY% de 60,77 e OFG (mmol/g) igual a 3,46.

6 REFERÊNCIAS

Abbas, D., Current, D., Phillips, M., Rossman, R., Hoganson, H., Brooks, K.N., 2011. Guidelines for harvesting forest biomass for energy: A synthesis of environmental considerations. *Biomass and Bioenergy* 35, 4538–4546. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.029>

Aida, T.M., Sato, Y., Watanabe, M., Tajima, K., Nonaka, T., Hattori, H., Arai, K., 2007. Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80MPa. *The Journal of Supercritical Fluids* 40, 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.07.027>

Akhtar, A., Krepl, V., Ivanova, T., 2018. A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. *Energy Fuels* 32, 7294–7318. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01678>

Amin, S., 2009. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management* 50, 1834–1840. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.03.001>

Anäs, E., Ekman, R., Holmbom, B., 1983. Composition of Nonpolar Extractives in Bark of Norway Spruce and Scots Pine. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 3, 119–130. <https://doi.org/10.1080/02773818308085155>

Aquino Neto, S. de, Magri, T.C., Silva, G.M. da, Andrade, A.R. de, 2011. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. *Quím. Nova* 34, 1468–1471. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800030>

Aragón-Briceño, C.I., Pozarlik, A.K., Bramer, E.A., Niedzwiecki, L., Pawlak-Kruczek, H., Brem, G., 2021. Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review. *Renewable Energy* 171, 401–415. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.109>

Arun, J., Gopinath, K.P., Sivaramakrishnan, R., SundarRajan, P., Malolan, R., Pugazhendhi, A., 2021. Technical insights into the production of green fuel from CO₂ sequestered algal

biomass: A conceptual review on green energy. *Science of The Total Environment* 755, 142636. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142636>

Auersvald, M., Shumeiko, B., Vrtiška, D., Straka, P., Staš, M., Šimáček, P., Blažek, J., Kubička, D., 2019. Hydrotreatment of straw bio-oil from ablative fast pyrolysis to produce suitable refinery intermediates. *Fuel* 238, 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.090>

Aune, D., Giovannucci, E., Boffetta, P., Fadnes, L.T., Keum, N., Norat, T., Greenwood, D.C., Riboli, E., Vatten, L.J., Tonstad, S., 2017. Fruit and vegetable intake and the risk of cardiovascular disease, total cancer and all-cause mortality—a systematic review and dose-response meta-analysis of prospective studies. *International Journal of Epidemiology* 46, 1029–1056. <https://doi.org/10.1093/ije/dyw319>

Azzaz, A.A., Khiari, B., Jellali, S., Ghimbeu, C.M., Jeguirim, M., 2020. Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 127, 109882. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109882>

Babich, I.V., van der Hulst, M., Lefferts, L., Moulijn, J.A., O'Connor, P., Seshan, K., 2011. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass and Bioenergy* 35, 3199–3207. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.043>

Badgujar, K.C., Dange, R., Bhanage, B.M., 2021a. Recent advances of use of the supercritical carbon dioxide for the biomass pre-treatment and extraction: A mini-review. *Journal of the Indian Chemical Society* 98, 100018. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100018>

Badgujar, K.C., Wilson, L.D., Bhanage, B.M., 2019. Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 102, 266–284. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.007>

Bargmann, I., Rillig, M.C., Buss, W., Kruse, A., Kuecke, M., 2013. Hydrochar and Biochar Effects on Germination of Spring Barley. *J Agro Crop Sci* 199, 360–373. <https://doi.org/10.1111/jac.12024>

Bar-On, Y.M., Phillips, R., Milo, R., 2018. The biomass distribution on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 115, 6506–6511. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711842115>

Belwal, T., Devkota, H.P., Hassan, H.A., Ahluwalia, S., Ramadan, M.F., Mocan, A., Atanasov, A.G., 2018. Phytopharmacology of Acerola (*Malpighia* spp.) and its potential as functional food. *Trends in Food Science & Technology* 74, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.01.014>

Bharat Helkar, P., Sahoo, A., 2016. Review: Food Industry By-Products used as a Functional Food Ingredients. *Int J Waste Resour* 6. <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000248>

Biller, P., Ross, A.B., 2011. Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresource Technology* 102, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.028>

Bortolotti, C.T., Santos, K.G., Francisquetti, M.C.C., Duarte, C.R., Barrozo, M.A.S., 2013. Hydrodynamic study of a mixture of west Indian cherry residue and soybean grains in a spouted bed. *Can. J. Chem. Eng.* n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/cjce.21870>

Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

Brown, T.M., Duan, P., Savage, P.E., 2010. Hydrothermal Liquefaction and Gasification of *Nannochloropsis* sp. *Energy Fuels* 24, 3639–3646. <https://doi.org/10.1021/ef100203u>

Buckland, N.J., Finlayson, G., Hetherington, M.M., 2013. Pre-exposure to diet-congruent food reduces energy intake in restrained dieting women. *Eating Behaviors* 14, 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.eatbeh.2013.03.003>

Buratti, C., Barbanera, M., Lascaro, E., Cotana, F., 2018. Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach. *Waste Management* 73, 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.012>

Cao, Z., Niu, J., Gu, Y., Zhang, R., Liu, Y., Luo, L., 2020. Catalytic pyrolysis of rice straw: Screening of various metal salts, metal basic oxide, acidic metal oxide and zeolite catalyst on products yield and characterization. *Journal of Cleaner Production* 269, 122079. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122079>

Chakinala, A.G., Brilman, D.W.F. (Wim), van Swaaij, W.P.M., Kersten, S.R.A., 2010. Catalytic and Non-catalytic Supercritical Water Gasification of Microalgae and Glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 1113–1122. <https://doi.org/10.1021/ie9008293>

Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., Kumar, R., 2012. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. *Energy* 43, 273–282. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.029>

Che Hamzah, N.H., Markom, M., Hassan, O., Harun, S., 2015. Investigation of the Effect of Supercritical Carbon Dioxide Pretreatment on Sugar Yield Prior to Enzymatic Hydrolysis of Empty Fruit Bunches. *Industrial Biotechnology* 11, 272–276. <https://doi.org/10.1089/ind.2015.0012>

Chen, J.P., Wu, 2004. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. *Langmuir* 20, 2233–2242. <https://doi.org/10.1021/la0348463>

Chen, W.-H., Wu, Z.-Y., Chang, J.-S., 2014. Isothermal and non-isothermal torrefaction characteristics and kinetics of microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. *Bioresource Technology* 155, 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.116>

Chheda, J.N., Dumesic, J.A., 2007. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today* 123, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.12.006>

Chuah, T.G., Wan Azlina, A.G.K., Robiah, Y., Omar, R., 2006. Biomass as the Renewable Energy Sources in Malaysia: An Overview. *International Journal of Green Energy* 3, 323–346. <https://doi.org/10.1080/01971520600704779>

da Silva, C. de M.S., de Castro, D.A.R., Santos, M.C., Almeida, H. da S., Schultze, M., Lüder, U., Hoffmann, T., Machado, N.T., 2021. Process Analysis of Main Organic Compounds Dissolved in Aqueous Phase by Hydrothermal Processing of Açai (*Euterpe oleracea*, Mart.) Seeds: Influence of Process Temperature, Biomass-to-Water Ratio, and Production Scales. *Energies* 14, 5608. <https://doi.org/10.3390/en14185608>

da Silva, D.I.S., Nogueira, G.D.R., Duzzioni, A.G., Barrozo, M.A.S., 2013. Changes of antioxidant constituents in pineapple (*Ananas comosus*) residue during drying process. *Industrial Crops and Products* 50, 557–562. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.001>

da Silva, I.C.M., dos Santos, W.L., Leal, I.C.R., Zoghbi, M. das G.B., Feirhmann, A.C., Cabral, V.F., Macedo, E.N., Cardozo-Filho, L., 2014. Extraction of essential oil from *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* (priprioca) with pressurized CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids* 88, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.001>

Dai, L., Lu, Q., Zhou, H., Shen, F., Liu, Z., Zhu, W., Huang, H., 2021. Tuning oxygenated functional groups on biochar for water pollution control: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 420, 126547. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126547>

Das, D., Khanna, N., Dasgupta, C.N., 2013. *Biohydrogen production: fundamentals and technology advances*. CRC Press, Boca Raton.

Das, P., V.P., C., Mathimani, T., Pugazhendhi, A., 2021a. Recent advances in thermochemical methods for the conversion of algal biomass to energy. *Science of The Total Environment* 766, 144608. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144608>

Das, P., V.P., C., Mathimani, T., Pugazhendhi, A., 2021b. A comprehensive review on the factors affecting thermochemical conversion efficiency of algal biomass to energy. *Science of The Total Environment* 766, 144213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144213>

Daza Serna, L.V., Orrego Alzate, C.E., Cardona Alzate, C.A., 2016. Supercritical fluids as a green technology for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 199, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.078>

Deng, J., Li, M., Wang, Y., 2016. Biomass-derived carbon: synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green Chem.* 18, 4824–4854. <https://doi.org/10.1039/C6GC01172A>

Deshavath, N.N., Mahanta, S., Goud, V.V., Dasu, V.V., P., S.R., 2018. Chemical composition analysis of various genetically modified sorghum traits: Pretreatment process optimization and bioethanol production from hemicellulosic hydrolyzates without detoxification. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 5625–5634. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.002>

Dissanayake, P.D., You, S., Igalavithana, A.D., Xia, Y., Bhatnagar, A., Gupta, S., Kua, H.W., Kim, S., Kwon, J.-H., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., 2020. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 119, 109582. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109582>

Donate, P.M., 2014. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry* 6, 101–117. <https://doi.org/10.17807/orbital.v6i2.570>

Dote, Y., Sawayama, S., Inoue, S., Minowa, T., Yokoyama, S., 1994. Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction. *Fuel* 73, 1855–1857. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90211-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90211-9)

Duan, Y., Freyburger, A., Kunz, W., Zollfrank, C., 2018. Cellulose and chitin composite materials from an ionic liquid and a green co-solvent. *Carbohydrate Polymers* 192, 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.045>

Fagnani, H.M.C., da Silva, C.T.P., Pereira, M.M., Rinaldi, A.W., Arroyo, P.A., de Barros, M.A.S.D., 2019. CO₂ adsorption in hydrochar produced from waste biomass. *SN Appl. Sci.* 1, 1031. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1055-6>

Fan, H., Gu, J., Wang, Y., Yuan, H., Chen, Y., Luo, B., 2021. Effect of potassium on the pyrolysis of biomass components: Pyrolysis behaviors, product distribution and kinetic characteristics. *Waste Management* 121, 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.023>

Fiorda, F.A., Soares Júnior, M.S., Silva, F.A. da, Souto, L.R.F., Grossmann, M.V.E., 2013. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. *Pesqui. Agropecu. Trop.* 43, 408–416. <https://doi.org/10.1590/S1983-40632013000400005>

Funke, A., Ziegler, F., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 4, 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>

Gai, C., Zhang, F., Lang, Q., Liu, T., Peng, N., Liu, Z., 2017. Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental* 204, 566–576. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.005>

Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., Xue, G., 2016. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy* 97, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>

Guan, Q., Wei, C., Savage, P.E., 2012. Kinetic model for supercritical water gasification of algae. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 3140. <https://doi.org/10.1039/c2cp23792j>

Guo, S., Dong, X., Wu, T., Zhu, C., 2016. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. *Energy Conversion and Management* 123, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.029>

Gwenzi, W., Chaukura, N., Noubactep, C., Mukome, F.N.D., 2017. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of Environmental Management* 197, 732–749. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.087>

Haldar, D., Purkait, M.K., 2021. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. *Chemosphere* 264, 128523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128523>

Haldar, D., Purkait, M.K., 2020a. Lignocellulosic conversion into value-added products: A review. *Process Biochemistry* 89, 110–133. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.001>

Haldar, D., Purkait, M.K., 2020b. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. *Carbohydrate Polymers* 250, 116937. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116937>

Hart, J.H., 1989. The Role of Wood Exudates and Extractives in Protecting Wood from Decay, in: Rowe, J.W. (Ed.), *Natural Products of Woody Plants: Chemicals Extraneous to the Lignocellulosic Cell Wall*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 861–880. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74075-6_22

Hirano, A., Hon-Nami, K., Kunito, S., Hada, M., Ogushi, Y., 1998. Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass: theoretical yield of methanol production and its energy balance. *Catalysis Today* 45, 399–404. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00275-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00275-2)

Hussain, M., Farooq, M., Nawaz, A., Al-Sadi, A.M., Solaiman, Z.M., Alghamdi, S.S., Ammara, U., Ok, Y.S., Siddique, K.H.M., 2017. Biochar for crop production: potential benefits and risks. *J Soils Sediments* 17, 685–716. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1360-2>

Iñiguez, M.E., Conesa, J.A., Fullana, A., 2019. Hydrothermal carbonization (HTC) of marine plastic debris. *Fuel* 257, 116033. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116033>

Jena, U., Das, K.C., 2011. Comparative Evaluation of Thermochemical Liquefaction and Pyrolysis for Bio-Oil Production from Microalgae. *Energy Fuels* 25, 5472–5482. <https://doi.org/10.1021/ef201373m>

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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>

Kégah Ngoualem, F., Nguimbou, R.M., Muhammad Khan, A., Ndjouenkeu, R., 2020a. Chemistry and functionalities of lake deposits and plant-based salts used in food preparations: A review. *Food Chemistry* 321, 126674. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126674>

Khalid, K.A., Ahmad, A.A., Yong, T.L.-K., 2017a. Lignin Extraction from Lignocellulosic Biomass Using Sub- and Supercritical Fluid Technology as Precursor for Carbon Fiber Production. *J. Jpn. Inst. Energy* 96, 255–260. <https://doi.org/10.3775/jie.96.255>

Khalid, K.A., Ahmad, A.A., Yong, T.L.-K., 2017b. Lignin Extraction from Lignocellulosic Biomass Using Sub- and Supercritical Fluid Technology as Precursor for Carbon Fiber Production. *J. Jpn. Inst. Energy* 96, 255–260. <https://doi.org/10.3775/jie.96.255>

Khan, A.S., Man, Z., Bustam, M.A., Kait, C.F., Nasrullah, A., Ullah, Z., Sarwono, A., Ahamd, P., Muhammad, N., 2018. Dicationic ionic liquids as sustainable approach for direct conversion of cellulose to levulinic acid. *Journal of Cleaner Production* 170, 591–600. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.103>

Khan, N., Mohan, S., Dinesha, P., 2021a. Regimes of hydrochar yield from hydrothermal degradation of various lignocellulosic biomass: A review. *Journal of Cleaner Production* 288, 125629. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125629>

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, 105384. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>

Kim, D., Lee, K., Park, K.Y., 2014. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel* 130, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.030>

Konwar, L.J., Boro, J., Deka, D., 2014. Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29, 546–564. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003>

Kruse, A., 2008. Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2, 415–437. <https://doi.org/10.1002/bbb.93>

Kumar, R., Strezov, V., Weldekidan, H., He, J., Singh, S., Kan, T., Dastjerdi, B., 2020. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 123, 109763. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109763>

Kwoczynski, Z., Čmelík, J., 2021. Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process. *Journal of Cleaner Production* 280, 124302. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124302>

Lee, J., Yang, X., Cho, S.-H., Kim, J.-K., Lee, S.S., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., Kwon, E.E., 2017. Pyrolysis process of agricultural waste using CO₂ for waste management, energy recovery, and biochar fabrication. *Applied Energy* 185, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.092>

Li, F., Zimmerman, A.R., Hu, X., Yu, Z., Huang, J., Gao, B., 2020. One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂. *Chemosphere* 254, 126866. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126866>

Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.-M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., 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, 71–106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>

Liu, H., Chen, Y., Yang, H., Gentili, F.G., Söderlind, U., Wang, X., Zhang, W., Chen, H., 2019. Hydrothermal carbonization of natural microalgae containing a high ash content. *Fuel* 249, 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.004>

Liu, Y., Nie, Y., Lu, X., Zhang, X., He, H., Pan, F., Zhou, L., Liu, X., Ji, X., Zhang, S., 2019. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products. *Green Chem.* 21, 3499–3535. <https://doi.org/10.1039/C9GC00473D>

Longaresi, R.H., de Menezes, A.J., Pereira-da-Silva, M.A., Baron, D., Mathias, S.L., 2019. The maize stem as a potential source of cellulose nanocrystal: Cellulose characterization from its phenological growth stage dependence. *Industrial Crops and Products* 133, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.046>

López Barreiro, D., Prins, W., Ronsse, F., Brilman, W., 2013. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. *Biomass and Bioenergy* 53, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.029>

Luo, H., Zheng, P., Bilal, M., Xie, F., Zeng, Q., Zhu, C., Yang, R., Wang, Z., 2020. Efficient bio-butanol production from lignocellulosic waste by elucidating the mechanisms of *Clostridium acetobutylicum* response to phenolic inhibitors. *Science of The Total Environment* 710, 136399. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136399>

Luo, X., Huang, Z., Lin, J., Li, X., Qiu, J., Liu, J., Mao, X., 2020a. Hydrothermal carbonization of sewage sludge and in-situ preparation of hydrochar/MgAl-layered double hydroxides composites for adsorption of Pb(II). *Journal of Cleaner Production* 258, 120991. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120991>

Luo, X., Huang, Z., Lin, J., Li, X., Qiu, J., Liu, J., Mao, X., 2020b. Hydrothermal carbonization of sewage sludge and in-situ preparation of hydrochar/MgAl-layered double hydroxides composites for adsorption of Pb(II). *Journal of Cleaner Production* 258, 120991. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120991>

Lynam, J.G., Reza, M.T., Yan, W., Vásquez, V.R., Coronella, C.J., 2015. Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. *Biomass Conv. Bioref.* 5, 173–181. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0137-3>

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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.035>

Ma, L., Wang, T., Liu, Q., Zhang, X., Ma, W., Zhang, Q., 2012a. A review of thermal–chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. *Biotechnology Advances* 30, 859–873. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.016>

Machado, L.M.M., Lütke, S.F., Perondi, D., Godinho, M., Oliveira, M.L.S., Collazzo, G.C., Dotto, G.L., 2020. Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. *Waste Management* 113, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.038>

Manderson, K., Pinart, M., Tuohy, K.M., Grace, W.E., Hotchkiss, A.T., Widmer, W., Yadhav, M.P., Gibson, G.R., Rastall, R.A., 2005. In Vitro Determination of Prebiotic Properties of Oligosaccharides Derived from an Orange Juice Manufacturing By-Product Stream. *Appl Environ Microbiol* 71, 8383–8389. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.12.8383-8389.2005>

Martins, J., 2021. Utilização de solvente eutético na carbonização hidrotérmica de resíduo de acerola. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.668>

Martins, Q.S.A., Barros, H.E.A. de, Silva, S.L. da C. e, Gualberto, S.A., Silva, M.V. da, 2019. RESÍDUOS DA INDÚSTRIA PROCESSADORA DE POLPAS DE FRUTAS: CAPACIDADE ANTIOXIDANTE E FATORES ANTINUTRICIONAIS. *Rev. Agro. Amb.* 12, 591. <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2019v12n2p591-608>

Mazarji, M., Kuthiala, S., Tsapekos, P., Alvarado-Morales, M., Angelidaki, I., 2019. Carbon dioxide anion radical as a tool to enhance lignin valorization. *Science of The Total Environment* 682, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.102>

McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 83, 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)

Méndez, A., Gascó, G., Ruiz, B., Fuente, E., 2019. Hydrochars from industrial macroalgae “*Gelidium Sesquipedale*” biomass wastes. *Bioresource Technology* 275, 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.074>

Mendoza Martinez, C.L., Sermyagina, E., Saari, J., Silva de Jesus, M., Cardoso, M., Matheus de Almeida, G., Vakkilainen, E., 2021a. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues. *Biomass and Bioenergy* 147, 106004. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106004>

Mendoza Martinez, C.L., Sermyagina, E., Saari, J., Silva de Jesus, M., Cardoso, M., Matheus de Almeida, G., Vakkilainen, E., 2021b. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues. *Biomass and Bioenergy* 147, 106004. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106004>

Meng, X., Bhagia, S., Wang, Y., Zhou, Y., Pu, Y., Dunlap, J.R., Shuai, L., Ragauskas, A.J., Yoo, C.G., 2020. Effects of the advanced organosolv pretreatment strategies on structural properties of woody biomass. *Industrial Crops and Products* 146, 112144. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112144>

Mohammadi, T., Irandoost, P., Roshanravan, N., Khamechi, S.P., Milajerdi, A., Larijani, B., Ayati, M.H., Namazi, N., 2020. Is there any association between fruit consumption and the risk of gestational diabetes mellitus? A systematic review and meta-analysis. *Complementary Therapies in Medicine* 54, 102445. <https://doi.org/10.1016/j.ctim.2020.102445>

Moodley, P., Sewsynker-Sukai, Y., Gueguim Kana, E.B., 2020. Progress in the development of alkali and metal salt catalysed lignocellulosic pretreatment regimes: Potential for bioethanol production. *Bioresource Technology* 310, 123372. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123372>

Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>

Muraki, I., Imamura, F., Manson, J.E., Hu, F.B., Willett, W.C., van Dam, R.M., Sun, Q., 2013. Fruit consumption and risk of type 2 diabetes: results from three prospective longitudinal cohort studies. *BMJ* 347, f5001–f5001. <https://doi.org/10.1136/bmj.f5001>

Mussana, H., Yang, X., Tessima, M., Han, F., Iqbal, N., Liu, L., 2018. Preparation of lignocellulose aerogels from cotton stalks in the ionic liquid-based co-solvent system. *Industrial Crops and Products* 113, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.025>

Nakason, K., Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., Viriya-empikul, N., Kraithong, W., Pavasant, P., 2018. Characteristics of hydrochar and liquid fraction from hydrothermal carbonization of cassava rhizome. *Journal of the Energy Institute* 91, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.01.002>

Nan, H., Zhao, L., Yang, F., Liu, Y., Xiao, Z., Cao, X., Qiu, H., 2020. Different alkaline minerals interacted with biomass carbon during pyrolysis: Which one improved biochar carbon sequestration? *Journal of Cleaner Production* 255, 120162. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120162>

Narayanaswamy, N., Faik, A., Goetz, D.J., Gu, T., 2011. Supercritical carbon dioxide pretreatment of corn stover and switchgrass for lignocellulosic ethanol production. *Bioresource Technology* 102, 6995–7000. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.052>

Nogueira, G., 2020. Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.): estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação. Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.249>

Nhuchhen, D.R., 2016. Prediction of carbon, hydrogen, and oxygen compositions of raw and torrefied biomass using proximate analysis. *Fuel* 180, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>

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: Hot Air Dried Acerola Residue. *Journal of Food Processing and Preservation* 39, 131–141. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12213>

Nogueira, G.D.R., Duarte, C.R., Barrozo, M.A.S., 2019a. Hydrothermal carbonization of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) wastes and its application as an adsorbent. *Waste Management* 95, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.039>

Nogueira, G.D.R., Silva, P.B., Duarte, C.R., Barrozo, M.A.S., 2019b. Analysis of a hybrid packed bed dryer assisted by infrared radiation for processing acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue. *Food and Bioproducts Processing* 114, 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.01.007>

Novak, N.L., Brownell, K.D., 2012. Role of Policy and Government in the Obesity Epidemic. *Circulation* 126, 2345–2352. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.111.037929>

Oasmaa, A., Kuoppala, E., Gust, S., Solantausta, Y., 2003. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 1. Effect of Extractives on Phase Separation of Pyrolysis Liquids. *Energy Fuels* 17, 1–12. <https://doi.org/10.1021/ef020088x>

Ogeda, T.L., Petri, D.F.S., 2010. Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Quím. Nova* 33, 1549–1558. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>

Oliveira, L.F. de, Nascimento, M.R.F., Borges, S.V., Ribeiro, P.C. do N., Ruback, V.R., 2002. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* F. *Flavicarpa*) para produção de doce em calda. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 22. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612002000300011>

Padilla-Rascón, C., Ruiz, E., Romero, I., Castro, E., Oliva, J.M., Ballesteros, I., Manzanares, P., 2020. Valorisation of olive stone by-product for sugar production using a sequential acid/steam explosion pretreatment. *Industrial Crops and Products* 148, 112279. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112279>

Parikh, J., Channiwala, S., Ghosal, G., 2005. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel* 84, 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>

Pasquini, D., Pimenta, M.T.B., Ferreira, L.H., Curvelo, A.A. da S., 2005a. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and *Pinus taeda* wood chips using ethanol–water mixtures and carbon dioxide at high pressures. *The Journal of Supercritical Fluids* 36, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.03.004>

Pasquini, D., Pimenta, M.T.B., Ferreira, L.H., Curvelo, A.A.S., 2005b. Sugar cane bagasse pulping using supercritical CO₂ associated with co-solvent 1-butanol/water. *The Journal of Supercritical Fluids* 34, 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.11.005>

Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Fröling, M., Antal, Jr., M.J., Tester, J.W., 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ. Sci.* 1, 32. <https://doi.org/10.1039/b810100k>

Phan, K.A., Phihusut, D., Tuntiwattanapun, N., 2022. Preparation of rice husk hydrochar as an atrazine adsorbent: Optimization, characterization, and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10, 107575. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107575>

Prasad, R.K., Chatterjee, S., Mazumder, P.B., Gupta, S.K., Sharma, S., Vairale, M.G., Datta, S., Dwivedi, S.K., Gupta, D.K., 2019. Bioethanol production from waste lignocelluloses: A review on microbial degradation potential. *Chemosphere* 231, 588–606. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.142>

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 Biomass Valor* 10, 2273–2283. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0247-4>

Rawat, I., Ranjith Kumar, R., Mutanda, T., Bux, F., 2011. Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. *Applied Energy* 88, 3411–3424. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.025>

Ren, J., Cao, J.-P., Zhao, X.-Y., Liu, Y.-L., 2021. Fundamentals and applications of char in biomass tar reforming. *Fuel Processing Technology* 216, 106782. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106782>

Ren, Y., Xu, Z., Gu, S., 2022. Physicochemical properties and slurry ability changes of lignite after microwave upgrade with the assist of lignite semi-coke. *Energy* 252, 123728. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123728>

Reza, M.T., Becker, W., Sachsenheimer, K., Mumme, J., 2014a. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technology* 161, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.008>

Reza, M.T., Lynam, J.G., Uddin, M.H., Coronella, C.J., 2013. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy* 49, 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.004>

Reza, M.T., Rottler, E., Herklotz, L., Wirth, B., 2015. Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresource Technology* 182, 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.024>

Reza, M.T., Uddin, M.H., Lynam, J.G., Hoekman, S.K., Coronella, C.J., 2014b. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. *Biomass Conv. Bioref.* 4, 311–321. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0115-9>

Reza, M.T., Uddin, M.H., Lynam, J.G., Hoekman, S.K., Coronella, C.J., 2014c. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. *Biomass Conv. Bioref.* 4, 311–321. <https://doi.org/10.1007/s13399-014-0115-9>

Rezende, Y.R.R.S., Nogueira, J.P., Narain, N., 2017. Comparison and optimization of conventional and ultrasound assisted extraction for bioactive compounds and antioxidant activity from agro-industrial acerola (*Malpighia emarginata* DC) residue. *LWT - Food Science and Technology* 85, 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.07.020>

Roberts, J.J., Cassula, A.M., Osvaldo Prado, P., Dias, R.A., Balestieri, J.A.P., 2015. Assessment of dry residual biomass potential for use as alternative energy source in the party of General Pueyrredón, Argentina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41, 568–583. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.066>

Rodriguez Correa, C., Hehr, T., Voglhuber-Slavinsky, A., Rauscher, Y., Kruse, A., 2019. Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural

components and inorganic compounds on the char properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 140, 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.007>

Romero, I., Ruiz, E., Castro, E., 2016. Pretreatment With Metal Salts, in: *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier, pp. 209–227. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00010-4>

Santos, A.L.F., Kawase, K.Y.F., Coelho, G.L.V., 2011a. Enzymatic saccharification of lignocellulosic materials after treatment with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 56, 277–282. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.044>

Santos, A.L.F., Kawase, K.Y.F., Coelho, G.L.V., 2011b. Enzymatic saccharification of lignocellulosic materials after treatment with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 56, 277–282. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.044>

Sanzo, G., Mehariya, S., Martino, M., Larocca, V., Casella, P., Chianese, S., Musmarra, D., Balducchi, R., Molino, A., 2018a. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Astaxanthin, Lutein, and Fatty Acids from *Haematococcus pluvialis* Microalgae. *Marine Drugs* 16, 334. <https://doi.org/10.3390/md16090334>

Sanzo, G., Mehariya, S., Martino, M., Larocca, V., Casella, P., Chianese, S., Musmarra, D., Balducchi, R., Molino, A., 2018b. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Astaxanthin, Lutein, and Fatty Acids from *Haematococcus pluvialis* Microalgae. *Marine Drugs* 16, 334. <https://doi.org/10.3390/md16090334>

Senthil, C., Lee, C.W., 2021. Biomass-derived biochar materials as sustainable energy sources for electrochemical energy storage devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 137, 110464. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110464>

Sermyagina, E., Saari, J., Kaikko, J., Vakkilainen, E., 2015. Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113, 551–556. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.012>

Shi, Y., Xing, E., Wu, K., Wang, J., Yang, M., Wu, Y., 2017. Recent progress on upgrading of bio-oil to hydrocarbons over metal/zeolite bifunctional catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 7, 2385–2415. <https://doi.org/10.1039/C7CY00574A>

Silva, J.D.O. da, Santos, D.E.L., Abud, A.K. de S., Oliveira, A.M. de, 2020. Characterization of acerola (*Malpighia emarginata*) industrial waste as raw material for thermochemical processes. *Waste Management* 107, 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.037>

Silva, N.C. da, Barros-Alexandrino, T.T. de, Assis, O.B.G., Martelli-Tosi, M., 2021. Extraction of phenolic compounds from acerola by-products using chitosan solution, encapsulation and application in extending the shelf-life of guava. *Food Chemistry* 354, 129553. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129553>

Silva, P.B., Duarte, C.R., Barrozo, M.A.S., 2019. A novel system for drying of agro-industrial acerola (*Malpighia emarginata* D. C.) waste for use as bioactive compound source. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 52, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.01.018>

Silva, P.B., Duarte, C.R., Barrozo, M.A.S., 2016a. Dehydration of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue in a new designed rotary dryer: Effect of process variables on main bioactive compounds. *Food and Bioproducts Processing* 98, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.12.008>

Silva, P.B., Duarte, C.R., Barrozo, M.A.S., 2016b. Dehydration of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue in a new designed rotary dryer: Effect of process variables on main bioactive compounds. *Food and Bioproducts Processing* 98, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.12.008>

Sirajunnisa, A.R., Surendhiran, D., 2016. Algae – A quintessential and positive resource of bioethanol production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66, 248–267. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.024>

Souza, W.D.M., Rodrigues, W.S., Lima Filho, M.M.S., Alves, J.J.F., Oliveira, T.M.B.F., 2018. Heavy metals uptake on *Malpighia emarginata* D.C. seed fiber microparticles: Physicochemical

characterization, modeling and application in landfill leachate. *Waste Management* 78, 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.004>

Titirici, M.-M., Antonietti, M., 2010. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.* 39, 103–116. <https://doi.org/10.1039/B819318P>

Titirici, M.M., Thomas, A., Yu, S.-H., Müller, J.-O., Antonietti, M., 2007. A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization. *Chem. Mater.* 19, 4205–4212. <https://doi.org/10.1021/cm0707408>

Toor, M., Kumar, S.S., Malyan, S.K., Bishnoi, N.R., Mathimani, T., Rajendran, K., Pugazhendhi, A., 2020. An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Chemosphere* 242, 125080. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125080>

Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A., 2011. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* 36, 2328–2342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>

Vangdal, E., Picchi, V., Fibiani, M., Lo Scalzo, R., 2017. Effects of the drying technique on the retention of phytochemicals in conventional and organic plums (*Prunus domestica* L.). *LWT - Food Science and Technology* 85, 506–509. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.01.075>

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. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.039>

Veloso, C.R.R., n.d. Estudo da pirólise solar de microalgas.

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. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.05.004>

Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., Zeng, G., 2018. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90, 223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>

Wu, K., Gao, Y., Zhu, G., Zhu, J., Yuan, Q., Chen, Y., Cai, M., Feng, L., 2017. Characterization of dairy manure hydrochar and aqueous phase products generated by hydrothermal carbonization at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 127, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.017>

Wu, K.-T., Tsai, C.-J., Chen, C.-S., Chen, H.-W., 2012. The characteristics of torrefied microalgae. *Applied Energy* 100, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.002>

Xi, Y., Dai, W., Xu, R., Zhang, J., Chen, K., Jiang, M., Wei, P., Ouyang, P., 2013. Ultrasonic pretreatment and acid hydrolysis of sugarcane bagasse for succinic acid production using *Actinobacillus succinogenes*. *Bioprocess Biosyst Eng* 36, 1779–1785. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-0953-z>

Xiao, Z., Wang, S., Luo, M., Cai, J., 2022. Combustion characteristics and synergistic effects during co-combustion of lignite and lignocellulosic components under oxy-fuel condition. *Fuel* 310, 122399. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122399>

Xiong, X., Yu, I.K.M., Cao, L., Tsang, D.C.W., Zhang, S., Ok, Y.S., 2017. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresource Technology* 246, 254–270. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.163>

Xu, J., Dai, L., Zhang, C., Gui, Y., Yuan, L., Lei, Y., Fan, B., 2020a. Ionic liquid-aided hydrothermal treatment of lignocellulose for the synergistic outputs of carbon dots and enhanced enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology* 305, 123043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123043>

Xu, J., Dai, L., Zhang, C., Gui, Y., Yuan, L., Lei, Y., Fan, B., 2020b. Ionic liquid-aided hydrothermal treatment of lignocellulose for the synergistic outputs of carbon dots and

enhanced enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology* 305, 123043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123043>

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, 105357. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105357>

Yu, Q., Feng, J., Li, J., He, A., Sheng, G.D., 2021. Mechanisms of aromatic molecule - Oxygen-containing functional group interactions on carbonaceous material surfaces. *Chemosphere* 275, 130021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130021>

Zhang, W., Liu, J., Wang, Y., Sun, J., Huang, P., Chang, K., 2021. Effect of ultrasound on ionic liquid-hydrochloric acid pretreatment with rice straw. *Biomass Conv. Bioref.* 11, 1749–1757. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00595-y>

Zhang, Y., Qin, J., Yi, Y., 2021. Biochar and hydrochar derived from freshwater sludge: Characterization and possible applications. *Science of The Total Environment* 763, 144550. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144550>

Zhao, P., Huang, N., Li, J., Cui, X., 2020. Fate of sodium and chlorine during the co-hydrothermal carbonization of high-alkali coal and polyvinyl chloride. *Fuel Processing Technology* 199, 106277. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106277>

Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Chen, Z., Yoshikawa, K., 2014. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Applied Energy* 131, 345–367. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.06.038>

Zhao, Y., Adair, K.R., Sun, X., 2018. Recent developments and insights into the understanding of Na metal anodes for Na-metal batteries. *Energy Environ. Sci.* 11, 2673–2695. <https://doi.org/10.1039/C8EE01373J>

Zhong, C., Jia, H., Wei, P., 2017. Enhanced saccharification of wheat straw with the application of ultrasonic-assisted quaternary ammonium hydroxide pretreatment. *Process Biochemistry* 53, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.11.004>

Zhuang, X., Wang, W., Yu, Q., Qi, W., Wang, Q., Tan, X., Zhou, G., Yuan, Z., 2016. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. *Bioresource Technology* 199, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.051>