

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

UTILIZAÇÃO DE CASCAS DE AVEIA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO E HIDROCARVÃO POR PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO EM MODO SEMI-CONTÍNUO

AUTORES:

Bárbara P. Moreira, Paula G. D. Porta, Crisleine P. Draszewski, Caroline M. Weise, Ederson R. Abaide, Fernanda de Castilhos

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Santa Maria

UTILIZAÇÃO DE CASCAS DE AVEIA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO E HIDROCARVÃO POR PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO EM MODO SEMI-CONTÍNUO

Resumo

No presente estudo, o processamento hidrotérmico com água em condição subcrítica foi utilizado para dissociar a celulose e a hemicelulose de cascas de aveia em modo de operação semi-contínuo, com o objetivo de produzir bio-óleo e hidrocarvão. Temperaturas de 300 e 330 °C e razões solvente/alimentação (S/F) de 37,5 e 60,0 g água/g casca foram avaliadas no rendimento dos produtos e características do bio-óleo e hidrocarvão. A pressão foi ajustada em 20 MPa e o tempo de reação avaliado foi de 30 min. O melhor rendimento de bio-óleo foi obtido a 330 °C para ambas as razões solvente/alimentação, atingindo $43,11 \pm 5,08$ g/100g de casca de aveia. A caracterização do bio-óleo indicou a presença de diferentes grupos de compostos, como aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, aromáticos, ésteres, éteres, álcoois e ácidos primários e terciários. Além desses, a presença de poliálcoois no bio-óleo indica maior degradação da celulose e hemicelulose das cascas de aveia. Para o hidrocarvão, as condições experimentais avaliadas não afetaram o rendimento, que alcançou um valor de $11,24 \pm 2,49$ g/100g de casca de aveia. O hidrocarvão obtido na condição de 300 °C e S/F 60,0, apresentou aumento de 1,78 vezes no poder calorífico ($29,70 \pm 2,01$ MJ/kg), quando comparado ao valor obtido para casca de aveia ($16,67 \pm 0,77$ MJ/kg).

Palavras-chave: Cascas de aveia; Resíduo; Solvente verde; Biorrefinaria

Abstract

In the present study, hydrothermal processing with water in subcritical condition was used to dissociate cellulose and hemicellulose from oat husks in semi-continuous operation mode, with the aim of obtaining bio-oil and hydrochar. Temperatures of 300 and 330 °C and solvent/feed ratios (S/F) of 37.5 and 60.0 g water/g bark were evaluated on product yield and characteristics of bio-oil and hydrochar. The pressure was 20 MPa and the reaction time evaluated was 30 min. The best bio-oil yield was obtained at 330 °C for both solvent/feed ratios, reaching 43.11 ± 5.08 g/100g of oat hulls. The characterization of the bio-oil indicated the presence of different groups of compounds, such as aldehydes, carboxylic acids, ketones, aromatics, esters, ethers, alcohols and primary and tertiary acids. Furthermore, the presence of polyalcohol in bio-oil indicates greater handling of cellulose and hemicellulose from oat husks. For hydrochar, the experimental conditions evaluated did not influence the yield, which reached a value of 11.24 ± 2.49 g/100g of oat hulls. The hydrochar obtained at 300 °C and S/F 60.0 showed a 1.78-fold increase in calorific value (29.70 ± 2.01 MJ/kg), when compared to the value obtained for oat husk (16.67 ± 0.77 MJ/kg).

Keywords: Oat hulls; Residue; Green solvent; Biorefinery

Introdução

Nas últimas décadas há uma crescente procura por novas fontes de energia obtidas através da utilização de recursos renováveis. De acordo com o relatório da administração de informação energética dos EUA, haverá um aumento de 50% desta procura até 2040 quando comparado com o consumo de energia em 2010 (EIA, 2013). A biomassa lignocelulósica pode ser uma fonte alternativa de energia, principalmente os resíduos agrícolas, por serem amplamente produzidos e com baixo custo. Esses resíduos têm grande potencial de fontes de energia renovável, limpa e sustentável. A

aveia, por exemplo, teve uma produção mundial de 25 milhões de toneladas em 2020, tendo como principais países produtores o Canadá, a União Europeia e a Rússia (Murillo et al., 2022). Como a casca da aveia tem metade do seu peso, há uma grande geração desse resíduo, que comumente é queimado nas lavouras, levando a incêndios e aumento de emissões de poluição atmosférica (Oliveira et al., 2017; Gómez-González et al., 2019). Assim, a destinação final incorreta da casca de aveia pode ser evitada através de estratégias de valorização desta biomassa.

A utilização da casca de aveia como combustível primário é dificultada devido às suas características, como baixa densidade energética, alta absorção de água e heterogeneidade (Monedero et al., 2019). Como biomassa lignocelulósica, os principais constituintes da casca de aveia são celulose, hemiceluloses e lignina. A partir dessa composição, muitas tecnologias de processamento podem ser utilizadas para converter cascas de aveia em diversos produtos, como biocombustíveis e outros produtos químicos (Abaide et al., 2019a). A conversão termoquímica da biomassa lignocelulósica é uma estratégia tecnológica promissora para a produção de biocombustíveis. Mais especificamente, o processamento hidrotérmico (HTP) dissocia os componentes da biomassa através de reações de hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização por condensação e aromatização. Água em condições subcríticas pode ser utilizada para decompor os constituintes da biomassa em produto carbonáceo sólido, o hidrocarvão, enquanto uma fase líquida é formada contendo bio-óleo e outros compostos. A produção de hidrocarvão é valiosa porque aumenta o teor de carbono da matéria-prima, melhorando suas propriedades como combustível (Lachos-Perez et al., 2022).

A aplicação de HTP para casca de aveia é apresentada em um estudo realizado por Monedero et al. (2019). Nesta pesquisa, a biomassa foi processada em batelada a 220 °C e produziu um hidrocarvão com maior poder calorífico (22,87 MJ/kg) quando comparado à casca de aveia não processada (18,66 MJ/kg). Entretanto, este estudo não relatou avaliação do efeito da temperatura e da relação solvente/alimentação no processamento hidrotérmico de cascas de aveia sob as fases líquida (aquosa e bio-óleo) e sólida (hidrocarvão) produzidas. Os autores avaliaram apenas o efeito do processamento hidrotérmico da casca de aveia nas características do hidrocarvão obtido, principalmente no que diz respeito à taxa de desvolatilização no processo de queima do hidrocarvão remanescente.

A partir do contexto atual, este trabalho tem como foco a valorização de cascas de aveia realizando o processamento hidrotérmico em modo semi-contínuo desta biomassa, visando a dissociação de seus constituintes em bio-óleo e hidrocarvão.

Metodologia

As cascas de aveia foram doadas por um produtor do noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. As amostras foram moídas em moinho de facas Willey (SL-31, SOLAB, Brasil). As metodologias aplicadas para a caracterização das cascas de aveia seguiram os protocolos do Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) (NREL, 2020). Os teores de umidade (NREL/TP-510-42621), extrativos (NREL/TP-510-42619) e cinzas (NREL/TP-510-42622) e o conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina (NREL/TP-510-42618) foram determinados em ensaios em triplicata (Sluiter et al., 2005; Sluiter et al., 2008).

O sistema utilizado para os testes experimentais de processamento hidrotérmico é composto por uma bomba de alta pressão, válvula de retenção de fluxo, serpentina de pré-aquecimento, reator de aço inoxidável de 40 mL, mufla de aquecimento, sensor de temperatura, banho termostático, sensor de pressão, válvula reguladora de contrapressão, válvula de controle de fluxo e frasco coletor. O ensaio

experimental foi realizado em modo de operação semi-contínuo, baseado na adaptação de metodologias previamente estudadas (Abaide et al., 2019b; Moreira et al., 2022). Inicialmente, o sistema foi pressurizado através da bomba de alta pressão até atingir 20 MPa. Na sequência, o sistema foi aquecido à 300 ou 330 °C e a água foi bombeada nas vazões avaliadas (5 e 8 mL/min), para atingir relações solvente/alimentação (S/F) de 37,5 e 60,0. Alíquotas da parte liquefeita da amostra foram coletadas em diferentes intervalos de tempo: 2,5 min (primeiros 10 min) e 5 min (entre 10 e 30 min) totalizando 8 amostras em cada condição experimental. A partir das alíquotas de líquido recolhidas, o rendimento em bio-óleo (R_{BO}) foi calculado aplicando a Equação 1 (Martins-Vieira et al., 2023):

$$R_{bio-óleo} = \frac{m_{bio-óleo}}{m_{CA}} \times 100 \quad (1)$$

onde, $m_{bio-óleo}$ é a massa de bio-óleo produzida a partir do processamento hidrotérmico de cascas de aveia e m_{CA} é a massa de casca de aveia inserida no reator.

A identificação dos grupos funcionais no bio-óleo foi realizada a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (IR Prestige- Shimadzu). Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4500 cm^{-1} , com 45 varreduras e uma resolução de 2,0 cm^{-1} . O sólido remanescente do HTP (hidrocarvão) foi retirado do reator à temperatura ambiente, seco numa estufa a 105 °C durante 48 h e pesado para calcular o rendimento em hidrocarvão (R_{HC}) a partir da Equação 2.

$$R_{HC} = \frac{m_{hidrocarvão}}{m_{CA}} \times 100 \quad (2)$$

onde $m_{hidrocarvão}$ é a massa de hidrocarvão produzida na HTP das cascas de aveia.

Para o produto sólido (hidrocarvão) o método Bunauer, Emmett e Teller (BET) foi utilizado para calcular a área superficial específica das amostras obtidas em diferentes condições experimentais (Abaide et al., 2019b). A determinação do poder calorífico superior (HHV) das amostras de hidrocarvão foi realizada utilizando uma bomba calorimétrica (6400 Automatic Isoperibol Calorimeter, EUA), com a oxidação total do hidrocarvão em um sistema com concentrações de oxigênio (25 a 30 bar de O_2).

O teste de Tukey foi utilizado através do software Statistica (Statsoft Inc., Palo Alto, CA, EUA) para verificar as diferenças significativas ao nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$) para o rendimento de bio-óleo e hidrocarvão nas diferentes condições do processamento hidrotérmico das cascas de aveia.

Resultados e Discussão

Os principais componentes presentes na casca de aveia foram umidade ($10,22 \pm 0,14$ % m/m), extrativos ($20,60 \pm 0,70$ % m/m), cinzas ($3,30 \pm 0,19$ % m/m), celulose ($25,95 \pm 1,50$ % m/m), hemicelulose ($20,25 \pm 4,97$ % m/m) e lignina ($9,68 \pm 2,68$ % m/m). É importante destacar que a composição da casca da aveia é influenciada por diversos fatores durante o plantio, como época de colheita, condições climáticas e agronomia do solo (Yang et al., 2023).

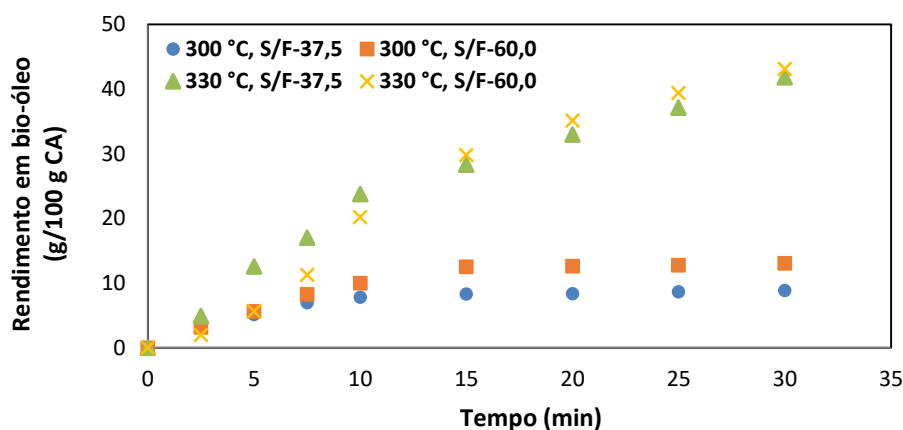
Os maiores rendimentos de bio-óleo ($41,82 \pm 2,67$ e $43,11 \pm 5,08$ g/100 g de casca de aveia) foram obtidos a 330 °C. A relação solvente/alimentação não alterou significativamente o R_{BO} . O mesmo comportamento foi obtido em outro estudo, no qual o processamento hidrotérmico de uma mistura de biomassas lignocelulósicas, *Pennisetum purpureum* e *Pennisetum typhoideum*, foi realizado sob diferentes temperaturas (Katongtung et al., 2022). Os autores obtiveram um aumento no

rendimento de bio-óleo, quando a temperatura foi elevada de 300 °C (19,1 g/100 g de biomassa) para 350 °C (25,0 g/100 g de biomassa), representando um aumento de 1,30 vezes.

Para os rendimentos de hidrocarvão (R_{HC}), não houve diferença estatisticamente significativa entre as condições experimentais avaliadas. A 300 °C e S/F-60,0, o R_{HC} foi de $11,24 \pm 2,49$ g/100 g de casca de aveia, superior ao obtido em outras pesquisas. A espiga de milho, por exemplo, submetida ao HTP em modo semi-contínuo de operação a 300 °C, produziu um R_{HC} de $6,84 \pm 3,44$ g/100 g de espiga de milho (Martins-Vieira et al., 2023). Uma mistura de palha de milho e esterco de vaca também foi submetida a processamento hidrotérmico, a 400 °C por 16 minutos, e produziu um R_{HC} de 11,07 g/100 g de biomassa (Liu et al., 2021).

O perfil cinético do bio-óleo (Fig.1) demonstrou que a taxa de conversão da biomassa em bio-óleo foi maior a 330 °C. Para os 10 min iniciais do processo, a condição de 330 °C e S/F-37,5 apresentou a taxa mais alta (2,37 g/100g min), demonstrando que a produção foi favorecida por um tempo de residência mais longo. No entanto, de 10 a 30 min, a taxa de conversão no bio-óleo de ambas as condições (S/F-37,5 e S/F-60,0) tendem a permanecerem próximas. O sabugo de milho foi submetido ao processamento hidrotérmico em modo semicontínuo a 300 e 350 °C, 15 MPa e relação solvente/alimentação (S/F) de 150 e 75 (Martins-Vieira et al., 2023). A 300 °C e S/F-150 os autores obtiveram o maior rendimento de bio-óleo ($10,43 \pm 0,09$ g/100 g de espiga de milho), um valor 4,13 vezes menor que o melhor rendimento obtido neste estudo. Possivelmente o maior rendimento de bio-óleo obtido no presente estudo pode ser atribuído ao baixo teor de lignina na casca de aveia ($9,68 \pm 2,68\%$), quando comparado ao sabugo de milho ($31,41 \pm 2,34\%$ em peso). A presença da lignina, que possui características de material refratário, dificulta o acesso dos solventes aos carboidratos da celulose e da hemicelulose que são convertidos em bio-óleo (Mathanker et al., 2020).

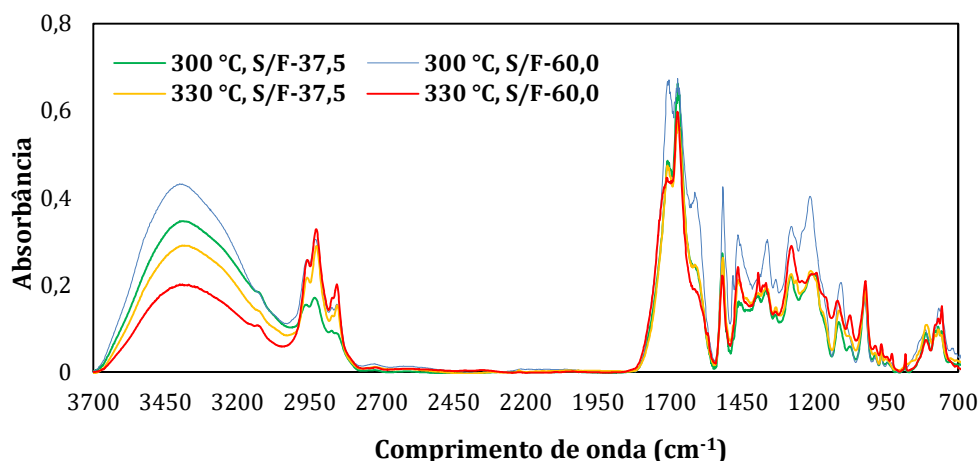
Figura 1. Perfil cinético dos rendimentos de bio-óleo (amostras acumuladas) provenientes do processamento hidrotérmico de casca de aveia a 20 MPa em diferentes condições experimentais.



O bio-óleo obtido em diferentes condições experimentais de HTP foi caracterizado por FTIR (Fig. 3). Os picos de maior intensidade ocorreram entre 1750 e 1650 cm^{-1} , atribuídos principalmente às vibrações $-C=O$, sugerindo a presença de diferentes grupos como aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas (Liu et al., 2017). Isto pode estar associado às altas temperaturas e à degradação da celulose na casca da aveia (Lu et al., 2018). A presença de picos entre 1300 e 950 cm^{-1} nos espectros pode referir-se às ligações de grupos oxigenados como ésteres, éteres, ácidos primários e terciários e álcoois (Liu et al., 2021). A presença de níveis mais elevados de oxigênio no bio-óleo implica na redução do HHV do biocombustível (Lachos-Perez et al., 2022). Ainda assim, a banda de $950\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída a

grupos –C-H, sugerindo a existência de compostos aromáticos (Zhu et al., 2015). As bandas entre 3.000 e 2.840 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento C – H, indicando a presença de alquil C – H nos óleos (Wang et al., 2023). Os picos entre 3600 e 3200 cm^{-1} indicam a presença dos poliálcoois e grupos nitrogênio (ligações H nos grupos -NH). Para o processamento hidrotérmico a 300 °C, os poliálcoois no bio-óleo indicam maior degradação da celulose e das hemiceluloses presentes na biomassa lignocelulósica (Zhang et al., 2014).

Figura 2. Espectros de FTIR de bio-óleo produzido por processamento hidrotérmico.



O produto sólido obtido do HTP da casca de aveia foi analisado quanto ao HHV e área específica (Tabela 1). Comparado à CA ($16,67 \pm 0,77$ MJ/kg), o hidrocarvão obtido por HTP em todas as condições avaliadas apresentou maiores valores de HHV ($26,07 \pm 0,77$ a $29,70 \pm 2,01$ MJ/kg). O maior valor para o HHV dos hidrocarvões obtidos do processamento hidrotérmico pode ser atribuído à redução do teor de oxigênio dessa biomassa, que está presente nas estruturas de celulose, hemicelulose e lignina que são carbonizadas pelo processo (Chen et al., 2019). O sabugo de milho foi submetido ao processamento hidrotérmico a 4 MPa por 15 min, 300 e 350 °C, e apresentou hidrocarvões com HHV de 22,45 e 24,70 MJ/kg, respectivamente (Martins-Vieira et al., 2023).

Tabela 1. Valores de HHV e área específica para casca de aveia e hidrochar em diferentes condições experimentais.

Amostra/Condição	HHV (MJ/kg)	Área específica (m^2/g)
Casca de aveia	$16,67 \pm 0,77^a$	$2,94 \pm 0,09^a$
300°C, S/F-37,5	$26,34 \pm 0,79^b$	$20,73 \pm 1,00^b$
300°C, S/F-60,0	$26,07 \pm 0,50^b$	$21,12 \pm 0,70^b$
330°C, S/F-37,5	$27,65 \pm 1,11^b$	$34,54 \pm 0,66^c$
330°C, S/F-60,0	$29,70 \pm 2,01^b$	$29,27 \pm 0,85^d$

Letras diferentes na mesma coluna indicam que as médias diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Para área específica, os hidrocarvões apresentaram valores superiores em relação ao CA. Ao comparar casca de aveia ($2,94 \pm 0,09$ m^2/g) e hidrocarvão produzido por processamento hidrotérmico a 330 °C e S/F -37,5 ($34,54 \pm 0,66$ m^2/g), houve aumento de 11,74 vezes (Tabela 1). Em outros estudos também houve aumento na área específica de biomassa lignocelulósica submetida ao mesmo tipo de processamento. O café residual teve um aumento de 3,75 vezes em sua área específica proveniente do

processamento hidrotérmico a 290°C, passando de 4,40 m²/g (Café residual) para 16,05 m²/g (hidrocarvão obtido) (Venkatesan et al., 2022).

Conclusões

Cascas de aveia submetidas ao processamento hidrotérmico apresentaram potencial para produzir bio-óleo e hidrocarvão. Os maiores rendimentos em bio-óleo (43,11 ± 5,08 g/100 g de casca de aveia) foram obtidos através do processo hidrotérmico a 330 °C. Os hidrocarvões produzidos em todas as condições apresentaram maior poder calorífico (29,70 ± 2,01 MJ/kg) comparado à casca de aveia, o que demonstrou o potencial deste processo tecnológico para produzir um biocombustível sólido. Portanto, o uso do processamento hidrotérmico pode ser uma estratégia tecnológica promissora para converter cascas de aveia em diferentes produtos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CNPq), e Fernanda de Castilhos (309395/2022-4) agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade.

Referências Bibliográficas

- Abaide, E.R., Tres, M. V., Zabet, G.L., Mazutti, M.A., 2019a. Reasons for processing of rice coproducts: Reality and expectations. *Biomass Bioenergy* 120, 240–256. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.032>
- Abaide, E.R., Dotto, G.L., Tres, M. V., Zabet, G.L., Mazutti, M.A., 2019b. Adsorption of 2-nitrophenol using rice straw and rice husks hydrolyzed by subcritical water. *Bioresour Technol* 284, 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.110>
- Chen, W.H., Lin, Y.Y., Liu, H.C., Chen, T.C., Hung, C.H., Chen, C.H., Ong, H.C., 2019. A comprehensive analysis of food waste derived liquefaction bio-oil properties for industrial application. *Appl Energy* 237, 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.12.084>
- EIA, 2013. U.S. Energy Information Administration [WWW Document]. URL <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=12251> (accessed 19/05/2023).
- Gómez-González, S., González, M.E., Paula, S., Díaz-Hormazábal, I., Lara, A., Delgado-Baquerizo, M., 2019. Temperature and agriculture are largely associated with fire activity in Central Chile across different temporal periods. *For Ecol Manage* 433, 535–543. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2018.11.041>
- Katongtung, T., Phromphithak, S., Onsree, T., Tippayawong, N., Lauterbach, J., 2022. Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of *Pennisetum purpureum* × *Pennisetum typhoides*. *Energy Reports* 8, 1170–1176. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.07.152>
- Lachos-Perez, D., César Torres-Mayanga, P., Abaide, E.R., Zabet, G.L., De Castilhos, F., 2022. Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. *Bioresour Technol* 343. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126084>
- Liu, Q., Xu, R., Yan, C., Han, L., Lei, H., Ruan, R., Zhang, X., 2021. Fast hydrothermal co-liquefaction of corn stover and cow manure for biocrude and hydrochar production. *Bioresour Technol* 340. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125630>
- Liu, Y., Yao, S., Wang, Y., Lu, H., Brar, S.K., Yang, S., 2017. Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure: Inter-comparison. *Bioresour Technol* 235, 332–337. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.103>

- Lu, J., Liu, Z., Zhang, Y., Savage, P.E., 2018. Synergistic and Antagonistic Interactions during Hydrothermal Liquefaction of Soybean Oil, Soy Protein, Cellulose, Xylose, and Lignin. *ACS Sustain Chem Eng* 6, 14501–14509. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03156>
- Martins-Vieira, J.C., Lachos-Perez, D., Draszewski, C.P., Celante, D., Castilhos, F., 2023. Sugar, hydrochar and bio-oil production by sequential hydrothermal processing of corn cob. *Journal of Supercritical Fluids* 194. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105838>
- Mathanker, A., Pudasainee, D., Kumar, A., Gupta, R., 2020. Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass feedstock to produce biofuels: Parametric study and products characterization. *Fuel* 271, 117534. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117534>
- Monedero, E., Lapuerta, M., Pazo, A., Díaz-Robles, L.A., Pino-Cortés, E., Campos, V., Vallejo, F., Cubillos, F., Gómez, J., 2019. Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues. *Biomass Bioenergy* 130. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105387>
- Moreira, B.P., Draszewski, C.P., Celante, D., Brondani, L., Lachos-Perez, D., Mayer, F.D., Abaide, E.R., Castilhos, F., 2022. Defatted rice bran pretreated with deep eutectic solvents and sequential use as feedstock for subcritical water hydrolysis. *Bioresour Technol* 351, 127063. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127063>
- Murillo, H.A., Díaz-Robles, L.A., Santander, R.E., Cubillos, F.A., 2021. Conversion of residual oat husk and pine sawdust by co-hydrothermal carbonization towards biofuel production for pellet stoves. *Ind Crops Prod* 174. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114219>
- NREL, 2020. National Renewable Energy Laboratory [WWW Document]. URL <https://www.nrel.gov/bioenergy/biomass-compositional-analysis.html>
- Oliveira, J.P. de, Bruni, G.P., Lima, K.O., Halal, S.L.M. El, Rosa, G.S. da, Dias, A.R.G., Zavareze, E. da R., 2017. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. *Food Chem* 221, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.048>
- Sluiter, a, Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Nrel, J.W., 2008. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. National Renewable Energy Laboratory (NREL) 9.
- Sluiter, a, Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., 2005. Determination of Extractives in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP) Issue Date : 7 / 17 / 2005 Determination of Extractives in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory (NREL) 12.
- Venkatesan, S., Baloch, H.A., Jamro, I.A., Rafique, N., 2022. Evaluation of the production of hydrochar from spent coffee grounds under different operating conditions. *Journal of Water Process Engineering* 49, 103037. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103037>
- Wang, H., Zhang, M., Han, X., Zeng, Y., Xu, C.C., 2023. Production of biocrude oils from various bio-feedstocks through hydrothermal liquefaction: Comparison of batch and continuous-flow operations. *Biomass Bioenergy* 173. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106810>
- Yang, Z., Xie, C., Bao, Y., Liu, F., Wang, H., Wang, Y., 2023. Oat: Current state and challenges in plant-based food applications. *Trends Food Sci Technol*. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.02.017>
- Zhang, Q., Zhang, L., Wang, T., Xu, Y., Zheng, Q., Ma, L., He, M., Li, K., 2014. Upgrading of bio-oil by removing carboxylic acids in supercritical ethanol, in: *Energy Procedia*. Elsevier Ltd, pp. 1033–1036. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.1018>
- Zhu, Z., Rosendahl, L., Toor, S.S., Yu, D., Chen, G., 2015. Hydrothermal liquefaction of barley straw to bio-crude oil: Effects of reaction temperature and aqueous phase recirculation. *Appl Energy* 137, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.005>