



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**INFLUÊNCIA DOS EXTRATIVOS HIDROFÍLICOS DE BIOMASSAS NAS
COMPOSIÇÕES DOS BIO-ÓLEOS E A POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO AO
PETRÓLEO**

Thamyris Queiroz Silva Sampaio

Salvador

2023

THAMYRIS QUEIROZ SILVA SAMPAIO

**INFLUÊNCIA DOS EXTRATIVOS HIDROFÍLICOS DE BIOMASSAS NAS
COMPOSIÇÕES DOS BIO-ÓLEOS E A POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO AO
PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Leila Maria Aguilera Campos

Salvador
2023

FICHA CATALOGRÁFICA

S192 Sampaio, Thamyris Queiroz Silva.
Influência dos extrativos hidrofílicos de biomassas nas
composições dos bio-óleos e a possibilidade de aplicação ao petróleo /
Thamyris Queiroz Silva Sampaio. – Salvador, 2023.
86 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires.
Coorientadora: Profa. Dra. Leila Maria Aguilera Campos.

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química - Universidade Federal da Bahia - Escola
Politécnica, 2023.

1. Pirólise. 2. Extrativos. 3. Bio-óleo. 4. Biomassa. 5. Resíduo de
sisal. I. Pires, Carlos Augusto de Moraes. II. Campos, Leila Maria
Aguilera. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 660.6




UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA




A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação “**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS EXTRATIVOS HIDROFÍLICOS DE BIOMASSAS NAS COMPOSIÇÕES DOS BIO- ÓLEOS, VISANDO UMA APLICAÇÃO FUTURA JUNTO AO PETRÓLEO.**” de **THAMYRIS QUEIROZ SILVA SAMPAIO** como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestra em Engenharia Química.

Salvador, 06 de dezembro de 2023.


Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES**
Data: 08/12/2023 16:48:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. CARLOS AUGUSTO DE MORAES PIRES, UFBA
Presidente (Orientador)


Documento assinado digitalmente
 **LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS**
Data: 10/12/2023 17:01:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS, UFBA
Examinadora Interna (Coorientadora)

Documento assinado digitalmente
 **SIRLENE BARBOSA LIMA**
Data: 13/12/2023 07:55:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. SIRLENE BARBOSA LIMA, UNEB
Examinadora Externa à Instituição

Prof. Dr. JOSE MARIO FERREIRA JUNIOR, UA
Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente
 **KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA**
Data: 17/01/2024 21:42:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA, UFBA
Examinador Interno

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me mantido na trilha certa durante este projeto de pesquisa com saúde e forças para chegar até o final.

À Mateus, meu marido e meu melhor amigo, que me ajudou nos momentos difíceis, compreendeu minha ausência durante a realização deste trabalho, me incentivou e deu todo apoio emocional durante todo o curso.

Aos meus pais (Simião e Neura) por sempre estarem presentes, por todo o esforço e apoio que me deram ao longo desse processo.

À Thayris, minha irmã, pelos conectivos prestados e por ouvir todos os meus desabafos.

Especialmente ao meu orientador Carlos Augusto de Moraes Pires que apesar da intensa rotina de sua vida acadêmica aceitou me conduzir neste trabalho de pesquisa.

À professora Leila Maria Aguilera Campos pela orientação e por ter disponibilizado a estrutura física para realização de parte deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia das Reações Químicas (LERQ), do Núcleo de Química Verde (NQV) e do PPEQ pelo suporte durante o desenvolvimento deste trabalho. Em especial a Isabel que esteve comigo desde o início compartilhando as alegrias e as dores deste grande desafio.

A todos os meus colegas e amigos pelas trocas de ideias e ajuda mútua.

Ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP – PRH36/UFBA), suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de PD&I da Resolução ANP nº 50/2015.

Por último e não menos importante, agradeço a Frida, Gauss e Einstein pelo amor incondicional e pelos momentos de descontração e pelos carinhos diários que me “obrigam” a dar. Por serem fonte motivadora que me ajuda a sempre dar o meu melhor e me dar coragem de enfrentar os desafios.

RESUMO

Dentre as diversas técnicas disponíveis para a transformação da biomassa, a pirólise tem atraído atenção para a conversão de biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) em produtos sólidos, líquidos e gasosos por decomposição térmica de forma eficiente. O bio-óleo obtido da pirólise da biomassa é utilizado como combustível e produtos químicos. Sendo rendimento e composição dependem do tipo de biomassa e dos parâmetros operacionais do processo. Neste trabalho foi investigada a influência de extrativos hidrofílicos no rendimento e composição do bio-óleo obtido partindo da pirólise das biomassas dos resíduos de sisal, bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto. Para compreensão dos constituintes os extratos foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS). Também foram realizados experimentos de micropirólise à 550°C da biomassa original, da biomassa extraída e de seus respectivos extrativos. Este estudo constatou que a extração com água e etanol teve efeito significativo na composição dos bio-óleos produzidos. O resíduo de sisal apresentou teor de extrativos de até 69,3%, o que contribuiu para a formação de uma proporção significativamente maior de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa e compostos nitrogenados, distintos dos outros resíduos. O teor de alcanos e alcenos no bio-óleo original de resíduo de sisal foi de 17,2% e 19,1%, enquanto diminuíram para 0,8 % e 15,9% para a biomassa extraída, respectivamente. A pirólise dos extrativos no bagaço da cana-de-açúcar e no resíduo de eucalipto formaram alguns oxigenados graxos de cadeia longa e menos compostos nitrogenados. Os bio-óleos derivados destas duas biomassas continham oxigenados como compostos dominantes, no entanto, com menor fração de constituintes pesados e menores teores de oxigênio comparativamente ao bio-óleo do resíduo de sisal. Enquanto os bio-óleos derivados dos resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto exibiram maiores teores de aldeídos, em torno de 23%, o bio-óleo proveniente do resíduo de sisal continha aproximadamente 47% de hidrocarbonetos. Variações de 52,6% a 75,3% na concentração de CO₂ durante a pirólise dos extrativos das biomassas são argumentos da influência destes compostos. Estes e outros argumentos permitiram concluir que a maior parte dos alcanos no óleo deriva principalmente da decomposição de triglicerídeos e hidrocarbonetos dos extrativos de biomassa. Também são úteis ao possibilitar estudos futuros sobre a origem dos alcanos e derivados do benzeno no óleo obtido da biomassa por pirólise rápida.

Palavras-chave: pirólise, extrativos, bio-óleo, biomassas, resíduo de sisal.

ABSTRACT

Among the various techniques available for biomass transformation, pyrolysis has attracted much attention for the efficient conversion of lignocellulosic biomass (cellulose, hemicellulose and lignin) into solid, liquid and gaseous products by thermal decomposition. The bio-oil obtained from the pyrolysis of biomass is used as fuels and chemical products and both its yield and its composition depend on the type of biomass and the operational parameters of the process. This work has the objective to investigate the influence of hydrophilic extractives on the yield and composition of bio-oil obtained from the pyrolysis of biomass from sisal residue, sugarcane bagasse and eucalyptus residue. These extractives were analyzed by FTIR and GC-MS in order to obtain a better understanding of their constituents. Micropyrolysis experiments were also carried out at 550°C of the original biomass, the extracted biomass and their respective extractives. Extraction with water and ethanol had a significant effect on the composition of the bio-oils produced. The sisal residue had an extractive content of up to 69.3%, which contributed to the formation of a significantly higher proportion of long-chain aliphatic hydrocarbons and nitrogen compounds, distinct from other residues. The content of alkanes and alkenes in the original sisal waste bio-oil was 17.2% and 19.1%, while they decreased to 0.8% and 15.9% for the extracted biomass, respectively. The pyrolysis of extractives in sugarcane bagasse and eucalyptus residue formed some long-chain fatty oxygenates and fewer nitrogenous compounds. The bio-oils derived from these two biomasses contained oxygenates as dominant compounds, however, they had a smaller fraction of heavy components and lower oxygen contents compared to the bio-oil from sisal residue. While bio-oils derived from sugarcane bagasse and eucalyptus residue exhibited higher aldehyde contents, around 23%, bio-oil from sisal residue contained approximately 47% hydrocarbons. Finally, extractives also had an influence on CO₂ concentration, as evidenced by notable variations in the range of 52.6% to 75.3% of this compound during the pyrolysis of biomass extractives. Therefore, most of the alkanes in the oil derive mainly from the decomposition of triglycerides and hydrocarbons existing in biomass extractives. The results may be useful to study the origin of alkanes and benzene derivatives in oil obtained from biomass by fast pyrolysis.

Keywords: pyrolysis, extractives, bio-oil, biomass, sisal residue.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Componentes gerais da biomassa vegetal..... | 16 |
| Figura 2. Estrutura de referência que representa celulose..... | 17 |
| Figura 3. Estrutura de referência que representa hemicelulose..... | 18 |
| Figura 4. Estruturas de referências que representam a lignina..... | 19 |
| Figura 5. Rotas termoquímicas de conversão de biomassas..... | 26 |
| Figura 6. Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise..... | 29 |
| Figura 7. Principais produtos obtidos no tratamento térmico dos componentes da biomassa lignocelulósica..... | 31 |
| Figura 8. Esquema das etapas aplicadas na metodologia..... | 37 |
| Figura 9. Espectro de FTIR do bagaço da cana-de-açúcar (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto (c) antes da extração (original) e após a extração (extraída)..... | 48 |
| Figura 10. Espectros no infravermelho de extrativos hidrofílicos do bagaço da cana-de-açúcar (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto (c)..... | 49 |
| Figura 11. Famílias de compostos identificados de extrativos hidrofílicos de bagaço de cana (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto (c), antes e após micropirólise..... | 52 |
| Figura 12. Estrutura química do ácido 2-hidroxiacético identificado nos extrativos do resíduo de sisal..... | 53 |
| Figura 13. Estrutura química dos ácidos palmítico e esteárico identificados nos extrativos do resíduo de eucalipto..... | 54 |
| Figura 14. Famílias de compostos identificadas no bio-óleo de bagaço de cana (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto, antes e após a extração..... | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Composição do bagaço da cana-de-açúcar. | 22 |
| Tabela 2. Composição do resíduo de sisal. | 23 |
| Tabela 3. Composição do resíduo de eucalipto. | 24 |
| Tabela 4. Comparação de processos bioquímicos e termoquímicos. | 25 |
| Tabela 5. Comparação das características do bio-óleo obtido da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar, resíduo de sisal e resíduo de eucalipto. | 34 |
| Tabela 6. Comparação da composição química e análise aproximada. | 44 |
| Tabela 7. Grupos funcionais e tipos de vibração identificados no FTIR. | 49 |
| Tabela 8. Constituintes químicos identificados nos extrativos hidrofílicos do bagaço de cana (CB), resíduo de sisal (RS) e resíduo de eucalipto (RE). | 74 |

ABREVIATURAS

ASTM - American society for testing and materials
BSTFA - N,O-bis(trimetilsilil)- trifluoroacetamida
BC - Bagaço da cana-de-açúcar
BTX - Benzeno, tolueno e xilenos
CEL - Celulose
CF - Carbono Fixo
CG/MS - Cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa
CZ - Teor de cinzas
DFT - Teoria Da Densidade Funcional
FDA – Fibra em detergente ácido
FDN - Fibra em detergente neutro
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HDO - Hidrodesoxigenação
HEM - Hemicelulose
HHV - *Higher Heating Value*
HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HTU - *Hydrothermal Upgrading*
IR - Infravermelho
PC - Pirólise catalítica
PCS - Poder calorífico superior
PM - Perda de massa
Py-GC/MS - *Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry*
MP - Material particulado
MV - Materiais Voláteis
NIST - *National Institute of Standards and Technology*
PCS - Poder calorífico superior
RE - Resíduo de eucalipto
RS - Resíduo de sisal
TG-FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA)
TMS - Trimetilsilil
TMSCl - Clorotrimetilsilano
TNT - Tecido não tecido
TU - Teor de Umidade

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 12 |
| 2. OBJETIVOS..... | 14 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 14 |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA..... | 15 |
| 3.1 Biomassa..... | 15 |
| 3.2 Composição Química da Biomassa Lignocelulósica..... | 16 |
| 3.2.1 <i>Celulose</i> | 17 |
| 3.2.2 <i>Hemicelulose</i> | 17 |
| 3.2.3 <i>Lignina</i> | 18 |
| 3.2.4 <i>Extrativos</i> | 19 |
| 3.3 Bagaço de Cana-de-Açúcar..... | 21 |
| 3.4 Resíduo de Sisal..... | 22 |
| 3.5 Resíduo de Eucalipto..... | 24 |
| 3.6 Processos de Conversão de Biomassa..... | 24 |
| 3.6.1 <i>Combustão</i> | 26 |
| 3.6.2 <i>Gaseificação</i> | 27 |
| 3.6.3 <i>Liquefação</i> | 27 |
| 3.6.4 <i>Pirólise</i> | 28 |
| 3.7 Produtos de Pirólise..... | 32 |
| 3.7.1 <i>Biogás</i> | 32 |
| 3.7.2 <i>Biocarvão</i> | 32 |
| 3.7.3 <i>Bio-óleo</i> | 33 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 36 |
| 4.1 Obtenção e Preparação das Biomassas..... | 37 |
| 4.2 Remoção dos Extrativos Hidrofílicos..... | 38 |
| 4.3. Derivatização..... | 38 |
| 4.4 Caracterização..... | 39 |
| 4.4.1 <i>Determinação da Composição da Biomassa Lignocelulósica</i> | 39 |
| 4.4.2 <i>Determinação dos teores de umidade, voláteis e carbono fixo</i> | 41 |
| 4.4.3 <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i> | 42 |
| 4.4.4 <i>Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectroscopia de Massa (CG-MS)</i> | 43 |
| 4.5 Pirólise Analítica..... | 43 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 44 |
| 5.1 Caracterização da Biomassa Lignocelulósica..... | 44 |

| | |
|---|----|
| 5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) | 46 |
| 5.3. Pirólise Analítica..... | 50 |
| 5.3.1 <i>Pirólise Analítica dos Extrativos Hidrofílicos</i> | 50 |
| 5.3.2 <i>Pirólise Analítica da Biomassas Original e Extraídas</i> | 54 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 60 |
| 7. REFERÊNCIAS | 62 |
| APÊNDICE I..... | 74 |

1. INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica obtida por resíduos agrícolas e florestais é composta de três componentes principais: celulose (40-45%), hemiceluloses (25-35%) e lignina (20-30%). Também contém pequenas quantidades de extrativos e minerais inorgânicos que formam as cinzas (Debiagi *et al.*, 2015; Yogalakshmi *et al.*, 2022).

A celulose, hemicelulose e lignina exercem influência significativa nos resultados da pirólise (White *et al.*, 2011; Bridgwater, 2012; Yogalakshmi *et al.*, 2022). Muitos pesquisadores têm direcionado seus estudos para a pirólise desses componentes individualmente. Desta forma, há controvérsia se o rendimento e a composição do produto resultante da biomassa seguem resultados aditivos com base nesses três componentes precedendo de forma independente ou não (Hameed *et al.*, 2019; Wan *et al.*, 2019).

Os extrativos são componentes orgânicos e funcionam como intermediários no metabolismo, reservas de energia e defesas das plantas contra o ataque de micróbios e insetos. Estão depositados nas lamelas médias, no interior das células e em canais presentes nos vegetais. Eles podem ser extraídos da madeira com solventes polares, como água, cloreto de metileno ou álcool, ou solventes não polares, como tolueno ou hexano. Exemplos de extrativos incluem gorduras, ceras, alcalóides, proteínas, fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais (Mohan *et al.*, 2006; Debiagi *et al.*, 2015).

A conversão da biomassa em produtos e insumos químicos ocorre por meio de processos químicos, bioquímicos e termoquímicos. Na conversão termoquímica os processos de conversão mais utilizados são combustão, gaseificação, liquefação e pirólise. A combustão é um processo amplamente utilizado por ser de simples implementação. A gaseificação é o método mais eficiente para produzir combustíveis. No entanto ambos processos apresentam respectivamente, baixa eficiência energética, emissão significativa de poluentes e custo elevado (economicamente inviável). A liquefação, embora eficaz, é um procedimento complexo que demanda a utilização de um solvente específico para a liquefação. Além disso, requer um passo adicional de separação devido à diversidade dos produtos resultantes. Dos quatro processos listados para a conversão de biomassa em bio-óleo, bio-carvão e gases, a pirólise é uma das tecnologias mais promissoras por simplicidade de operação, baixo consumo de energia, baixo custo e por poder ser aplicada em larga escala. O principal processo de transformação da biomassa em combustíveis líquidos, ou bio-óleo, é a pirólise rápida, cuja característica do

produto irá depender do tipo de biomassa e das condições operacionais do processo, tais como temperatura, tipo de reator, tempo de residência, tamanho da partícula de alimentação, entre outros (Sukumar *et al.*, 2015; Pereira; Pires, 2017, 2018; Guedes *et al.*, 2018; Hameed *et al.*, 2019; Kan *et al.*, 2020; Nanduri *et al.*, 2021).

Conforme observado por Markom *et al.* (2007), a polaridade do solvente de extração desempenha um papel crucial, uma vez que geralmente resulta em um aumento no rendimento dos extrativos quando se utiliza um solvente mais polar. Esses extrativos podem ser classificados como: compostos hidrofílicos, que são solúveis em solventes polares, como a água, e compostos lipofílicos, que podem ser extraídos eficazmente por solventes apolares, como o hexano e o tolueno. Os extrativos hidrofílicos são predominantemente constituídos por compostos fenólicos, incluindo lignanas e taninos (Anca-Couce, 2016; Şen *et al.*, 2023), que podem ser ainda divididos em flavonoides e não flavonoides (Anca-Couce *et al.*, 2016; Debiagi *et al.*, 2015). Os extrativos lipofílicos compreendem principalmente ácidos graxos, álcoois, fitoesteróis, hidrocarbonetos e triterpenos (Gominho *et al.*, 2020).

O bio-óleo obtido a partir da pirólise de biomassa com alto teor de extrativos consiste em duas fases que ocorre devido à significativa polaridade, solubilidade e diferença de densidade dos extrativos lipofílicos e dos compostos líquidos de pirólise altamente hidrofílicos (Oasmaa *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2008). Os extrativos lipofílicos são encontrados na camada superior do bio-óleo e têm sido amplamente estudados (Melzer *et al.*, 2013; Oasmaa *et al.*, 2003; Oasmaa *et al.*, 2015; Ohra-Aho *et al.*, 2022). Em contraste, os extrativos hidrofílicos e seus derivados receberam pouca atenção em termos de estudo, embora sejam dignos de investigação quanto ao seu potencial impacto na formação do bio-óleo. Dessa forma, torna-se necessário responder a algumas questões, como por exemplo: qual é o impacto dos extrativos hidrofílicos na distribuição dos produtos resultantes da pirólise da biomassa? Os produtos obtidos a partir da pirólise dos extrativos hidrofílicos são semelhantes aos produtos da pirólise dos componentes poliméricos?

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a influência dos teores de extrativos hidrofílicos do bagaço de cana-de-açúcar, resíduo de sisal e resíduo de eucalipto na composição dos respectivos bio-óleos, visando identificar a relação entre a composição da biomassa e a distribuição dos produtos obtidos produzidos por pirólise rápida.

Estes objetivos foram obtidos a partir da determinação da composição das biomassas e dos extrativos hidrofílicos e determinação das composições químicas dos produtos obtidos a partir da micropirólise das biomassas antes da extração (in natura), após a extração e dos respectivos extrativos hidrofílicos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomassa

Conforme Kaczor *et al.* (2020), produção anual de biomassa apresenta rendimentos significativamente elevados, uma vez que engloba uma ampla variedade de materiais distintos. Além disso, estima-se que a biomassa seja a terceira maior fonte de energia renovável do mundo. Todavia, é difícil determinar com precisão a quantidade real de biomassa produzida a cada ano, porque só é definida a fração dos recursos disponíveis que é utilizada para produzir energia.

Para Dai *et al.* (2019), biomassa é o termo genérico para descrever todo e qualquer material de origem vegetal ou animal. A biomassa lignocelulósica refere-se à matéria vegetal seca, que é uma fonte abundante e de baixo custo de energia renovável, pois é derivada da energia solar que fica armazenada nas plantas (bioenergia), através da fotossíntese. Este processo converte o dióxido de carbono atmosférico (CO₂) em compostos orgânicos usados pela planta durante seu crescimento.

A biomassa é composta por materiais orgânicos derivados de plantas (aquáticas e terrestres), madeiras, esterco animal e vegetais que consistem principalmente de carbono, hidrogênio, nitrogênio e pequena porção de espécies inorgânicas. Dependendo da origem, diferentes tipos de biomassa apresentam diferentes propriedades e, portanto, inúmeros problemas associados ao seu uso, principalmente se for como combustível, dos quais os mais cruciais são alta umidade (reduz o poder calorífico e aumentando os custos), alto teor de oxigênio, baixa densidade e dificuldades de moagem. Desse modo, são necessários realizar pré-tratamentos para processos sucessivos de conversão termoquímica em produtos mais úteis ou alternativas aos combustíveis fósseis (Debiagi *et al.*, 2015; Guedes *et al.*, 2018, Rabiú *et al.*, 2018; Kaczor *et al.*, 2020).

De acordo com Guedes *et al.* (2018), a utilização da biomassa como fonte de energia tem as seguintes vantagens:

- i) O desenvolvimento de tecnologia com menor custo e maior eficiência de conversão para a produção de combustíveis;
- ii) A sua produção pode gerar empregos, promover a restauração de terras degradadas e aumentar a biodiversidade, que depende da cultura e seus métodos de cultivo;

- iii) Os combustíveis de biomassa não causarão o acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, se forem usados de forma sustentável para permitir o recrescimento;
- iv) O uso de resíduos agrícolas para a produção de energia reduz os danos ambientais.

Segundo Dhyani e Bhaskar (2018), utilizar a biomassa lignocelulósica como matéria-prima é significativamente mais barato do que o combustível convencional em termos de energia. Em terras agrícolas, a taxa de crescimento da biomassa lignocelulósica por energia é equivalente a 30-240 barris de óleo por hectare/ano. A bioenergia pode ser recuperada por meio de vários métodos, o mais simples deles é a combustão. Porém, além do problema óbvio de baixa eficiência, essa abordagem também leva ao acúmulo indesejável de cinzas e uma enorme quantidade de CO₂ que é produzida como subproduto, tornando também uma desvantagem significativa. Outra forma de obtenção de energia a partir da biomassa é a conversão biocombustíveis e hidrocarbonetos valiosos usando rotas termoquímicas ou bioquímicas.

3.2 Composição Química da Biomassa Lignocelulósica

A Figura 1 apresenta os principais componentes químicos estruturais da biomassa.

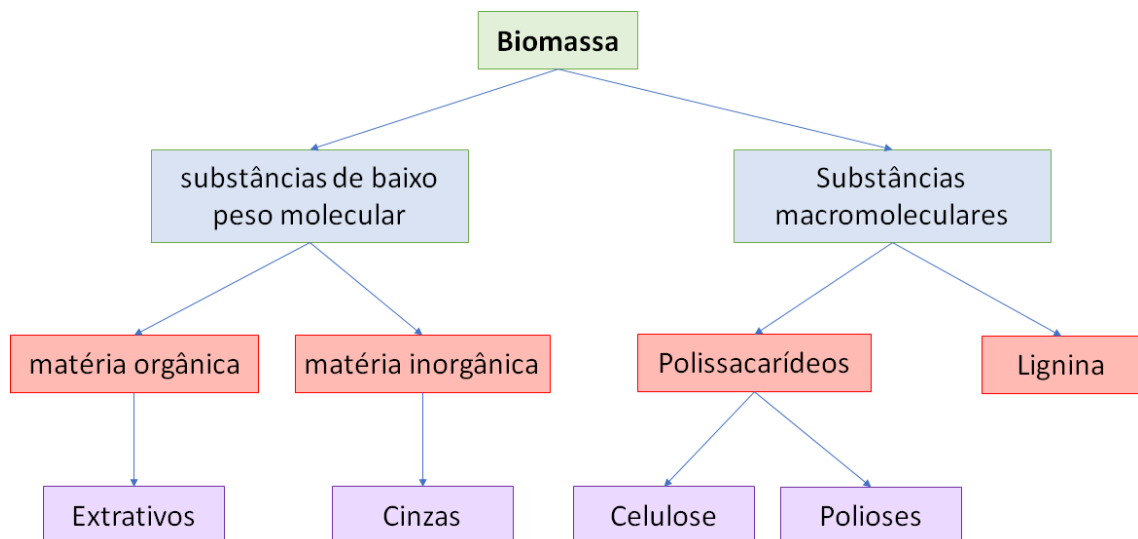


Figura 1. Componentes gerais da biomassa vegetal. Fonte: Mohan, Pittman e Steele (2006).

Independente da biomassa lignocelulósica, que no geral contém três componentes principais: celulose (conformação porosa, que representa um importante elemento estrutural circundado por outras substâncias), hemicelulose (materiais matriciais) e lignina

(incrustrantes); e seus componentes secundários incluem espécies inorgânicas como sódio, potássio, cálcio, silício, fósforo e magnésio em sais solúveis em água, minerais e/ou formas orgânicas. Também há umidade presente na biomassa, a qual é encontrada como água higroscópica ou de adesão (principalmente na celulose e hemicelulose), água capilar (na fase líquida nos lúmens da biomassa) e vapor d'água encontrado na fase gasosa (Wang *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2014; Debiagi *et al.*, 2015). De acordo com Hameed *et al.* (2019), a estrutura química e as composições são altamente dependentes das origens e tipos de materiais de biomassa.

3.2.1 Celulose

A celulose é o componente estrutural mais presente nas biomassas, variando de 20% a 60% da massa total (seca). Trata-se de um polímero natural de cadeia linear formado por unidades monoméricas de um açúcar de seis carbonos, D-glicose, também conhecido como piranose, ligados por meio de ligações 1,4- β -glicosídicas, como mostrado na Figura 2. As cadeias são mantidas juntas por ligações de hidrogênio intra e intermolecular, que conferem ao polímero uma estrutura quase totalmente cristalina com poucas zonas amorfas e suas propriedades únicas de resistência mecânica e estabilidade química, formadas pelas microfibrilas, as quais agregam-se para originando as fibras de celulose. Como uma molécula de água é perdida nessa ligação, a celulose também pode ser definida como um polissacarídeo da anidroglicopirranose (Silvério, 2008; Debiagi *et al.*, 2015; Dhyani e Bhaskar, 2018).

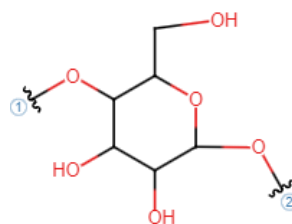


Figura 2. Estrutura de referência que representa celulose. Fonte: Adaptado de Debiagi *et al.*, 2015.

3.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um segundo polímero estrutural, sendo um elo de ligação entre a celulose e a lignina. Está presente nas biomassas em quantidades que variam de 10% a 40%

(seco), raramente em quantidades superiores à celulose e tem como principal função proporcionar sustentação à parede celulósica (Debiagi *et al.*, 2015; Dhyani e Bhaskar, 2018).

A estrutura de referência da hemicelulose é apresentada na Figura 3. A hemicelulose é um grupo heterogêneo de polissacarídeos ramificados (hexoses e pentoses), cujos elementos estruturais são compostos por diferentes monômeros, principalmente glicose, xilose, manose, galactose e arabinose. Além desses, estão presentes ácidos glucurônico, galacturônico e metilglucurônico. Diferente da celulose, possui cadeia mais curta e estrutura muito mais amorfa e com pouca resistência física devido à sua composição irregular e aos ramos presentes na cadeia. É facilmente hidrolisado por ácidos ou bases diluídas, bem como por enzimas hemiceluloses. A celulose e hemiceluloses representam o total de polissacarídeos, denominado holocelulose (Silvério, 2006; Zanuncio *et al.*, 2013; Debiagi *et al.*, 2015; Dhyani e Bhaskar, 2018).

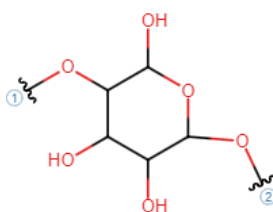
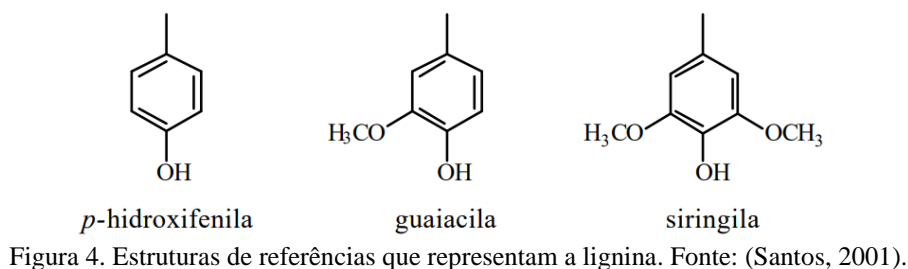


Figura 3. Estrutura de referência que representa hemicelulose. Fonte: Adaptado de Debiagi *et al.*, 2015.

3.2.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula natural e amorfa que atua como uma “cola” de ligação entre as células e confere rigidez às paredes celulares devido à sua composição química complexa. Trata-se de um polímero fenólico aromático tridimensional reticulado composto por unidades de fenilpropano substituídas por “hidroxi” e “metoxi” dispostas aleatoriamente e que podem ser combinadas de diferentes maneiras. Esses monômeros de fenilpropano podem ser divididos como unidades guaiacila, siringila e p-hidroxiifenila (Figura 4) são unidas por ligações carbono-carbono (C-C) e ligações carbono-oxigênio (C-O-C), os quais variam em quantidade em cada tipo de biomassa, dificultando a caracterização da lignina (Santos, 2001; Silvério, 2008; Zanuncio *et al.*, 2013; Debiagi *et al.*, 2015). Segundo Dhyani e Bhaskar (2018), a porcentagem de lignina pode variar de 23 a 33% em madeiras macias a 16 e 25% em madeiras duras. Para a biomassa lignocelulósica, foi relatada porcentagem de lignina de até 40%. Fisicamente, as microfibrilas de celulose são revestidas com hemicelulose, cujos espaços vazios são preenchidos com lignina.



3.2.4. Extrativos

Segundo Rueda (2010), os extrativos são componentes orgânicos e funcionam como intermediários no metabolismo, reservas de energia e defesas das plantas contra o ataque de micróbios e insetos. Estão depositados nas lamelas médias, no interior das células e em canais presentes nos vegetais. Para Melzer *et al.* (2013), os extrativos influenciam consideravelmente as propriedades físico-químicas das biomassas sólidas, pois, quanto maior for o teor de extrativo maior será a quantidade de C (carbono) e H (hidrogênio) e, conseqüentemente, aumenta o PCS (Poder Calorífico Superior). Todavia, Tanger *et al.* (2013), discorrem que como o PCS é uma medida de massa, o alto teor de minerais leva à diminuição do PCS, pois os minerais contribuem com pouca energia durante a oxidação da biomassa. Isso é particularmente importante outras matérias-primas que podem consistir em até 27% de cinzas em massa.

Os extrativos apresentam grande variedade em quantidade, composição, estrutura e funções biológicas, dependendo das diferentes estações do ano, espécie, idade da planta e região de ocorrência. Ademais, são responsáveis pelas diversas características das plantas, tais como cor, cheiro, sabor, resistência ao apodrecimento e outros. Eles também se distribuem de maneiras diferentes entre os órgãos da planta, sendo mais abundantes em folhas e cascas. Uma grande variedade de substâncias está presente nos extrativos, então é necessário identificar os grupos de moléculas do extrato mais comuns e mais difundidos a fim de definir algumas espécies agrupadas que possam ser razoavelmente representadas (Debiagi *et al.*, 2015).

Os extrativos contêm um grande número de compostos fenólicos, alguns deles resíduos ou subprodutos da biossíntese da lignina. Estes incluem esteroides, óleos essenciais, gorduras, glicosídeos, gomas, mucilagens, pectinas, fenólicos, proteínas, resinas, saponinas, açúcares simples, amidos, terpenos e ceras. Tais compostos podem ser extraídos da biomassa usando solventes polares (álcool, cloreto de metileno ou água) ou apolares (hexano ou tolueno). As substâncias aromáticas predominantes são os álcoois vanílicos e coniferilícos, os aldeídos

vanilina e siringaldeído, a cetona acetovanilina e os ácidos vanílicos ou siríngicos, que ocorrem livres ou são produtos da degradação da lignina (Silvério, 2008; Dhyani e Bhaskar, 2018).

Conforme Debiagi *et al.* (2015), a celulose, hemicelulose e lignina normalmente correspondem mais de 90% de toda a biomassa; portanto, os extrativos são geralmente 10%. Porém, é possível encontrar em quantidades significativas como Jambreiro *et al.* (2018) ao estudar a pirólise rápida de resíduo de sisal.

Para Barbosa (2018), é importante determinar o teor de extrativos provenientes de material lignocelulósico uma vez que eles podem prejudicar a produção de bioetanol, como por exemplo, diminuindo a atividade enzimática durante o processo de hidrólise.

No que tange a indústria de papel e celulose, os extrativos são responsáveis pela formação do *pitch* (manchas). Isso ocorre porque os extrativos tendem a se depositar sobre superfícies metálicas dos equipamentos quando dispersos em água, ocasionando redução dos níveis de produção, maiores custos operacionais e maior incidência de defeitos de qualidade (Silvério, 2008; Barbosa, 2018).

Masarin *et al.* (2011) utilizaram etanol 95% como solvente na extração do bagaço da cana-de-açúcar e encontraram teores de extrativos que variavam de 1,6 a 7,5%. Os autores dividiram as amostras quanto às concentrações de aromáticos e carboidratos totais, e o material restante foi considerado uma estimativa dos extrativos cerosos. Os dados indicaram que os carboidratos continham apenas pequenas quantidades dos extrativos, enquanto a fração aromática representou aproximadamente metade da fração dos extrativos para a maioria das amostras. Eles também perceberam que a fração solúvel em etanol foi caracterizada pela presença de materiais cerosos e aromáticos de baixa massa molar, porém, ressaltaram que a extração com etanol 95% também pode dissolver pequenas quantidades de oligossacarídeos presentes nas amostras de cana-de-açúcar.

Kuchelmeister e Bauer (2015), Hoang *et al.* (2017) Orlando *et al.* (2002) e Canilha *et al.* (2011) utilizaram água e etanol como solventes na extração do bagaço de cana-de-açúcar e encontraram teores de extrativos de 57,9; 15,1 a 34,8, 20% e 9,1%, respectivamente. Porém não identificaram os componentes presentes. Philippini (2012) também fez extração com água e etanol e obteve resultados semelhantes aos de Canilha *et al.* (2011), com teores variando de 9,02 a 11,07%. Espectros de absorção de luz na região do ultravioleta e visível mostraram uma quantidade considerável de sacarose nos extratos. Estes resultados também suportam que a presença de extrativos interferem na quantificação de lignina.

Wang *et al.* (2011) investigaram as influências de extrativos na desoxiliquificação de de artemisa ordosica, talo de milho e palha de trigo em um meio de água pressurizada a 400 °C, a

partir da extração Soxhlet com uma mistura de benzeno/etanol como solvente orgânico. Os rendimentos dos extrativos obtidos foram, respectivamente, de apenas 7,8%, 4,2% e 2,5% (base seca) e observaram que os bio-óleos produzidos a partir da biomassa original tinham menores teores de oxigênio e maiores teores de alcanos do que aqueles obtidos a partir da biomassa extraída. Melzer *et al.* (2013) observaram que as biomassas extraídas levaram a rendimentos muito baixos de bio-óleo pela pirólise rápida ao usar hexano como solvente orgânico para separar os extrativos de seringueira, caju, jatrofa e carité. Os maiores rendimentos dos extrativos foram de até 36,5% e 52,7% para casca de castanha de caju e castanha de carité, respectivamente.

Conforme Sjöström e Alén (1998), é fundamental preparar a biomassa para alcançar os objetivos esperados nas análises de extrativos. Se estiverem frescas, as amostras podem ser congeladas e armazenadas de -20 a -24 °C por várias semanas ou meses, evitando a oxidação do extrato. No entanto, como o material seco não se deteriora facilmente, então é mais comumente utilizado. Assim, as amostras devem ser secas à temperatura ambiente e depois trituradas para obter tamanho de partícula de 40 mesh.

3.3 Bagaço de Cana-de-Açúcar

A cana-de-açúcar se desenvolve na forma de touceiras, gerando perfilhos. A parte aérea é constituída por colmos, folhas e inflorescências, e a parte subterrânea é constituída por raízes e rizomas. Os colmos são caules típicos de gramíneas que contêm fibras, água e sólidos solúveis e tem maior interesse econômico. Além disso, são segmentados em nós e entrenós, onde está localizada a inserção foliar. Enquanto as inflorescências de cana são panículas abertas denominadas bandeiras ou flechas. (Araldi *et al.*, 2010; Marafon, 2012)

A cana-de-açúcar gera dois tipos principais de resíduos: o resíduo fibroso, obtido após a extração do caldo (denominado bagaço), e o resíduo da colheita (palha). Esses resíduos da cana são produzidos em grandes quantidades com cerca de 753 milhões de toneladas em 2019, correspondendo à aproximadamente 39% da produção mundial, tornando-se o resíduo agroindustrial em maior quantidade no Brasil. (Santos, 2012; Río *et al.*, 2015; Miranda *et al.*, 2021). Conforme Sun *et al.* (2004), o sobressalente desses resíduos que pode causar problemas ambientais e de armazenamento se não for gerenciado adequadamente.

Conforme Vallejos *et al.* (2015) e Rabiú *et al.* (2018), por ser um material lignocelulósico, o bagaço de cana-de-açúcar contém quantidades variáveis de celulose (32-

45%), hemicelulose (27-32% - principalmente xilanas) e lignina (19-24%) e pequenas quantidades de extrativos e compostos inorgânicos, como ilustram na Tabela 1. Além disso, Santos (2012) afirma que o bagaço de cana-de-açúcar representa cerca de 30% da massa do vegetal, com umidade em torno de 50%. De acordo com Barbosa (2018), a composição pode variar dependendo de alguns fatores, como o período da safra, tipo de solo, estágio de desenvolvimento da planta, tipo de colheita, região e condições climáticas.

Tabela 1. Composição do bagaço da cana-de-açúcar.

| Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) | Extrativos (%) | Referências |
|---------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 45,0 | 24,8 | 24,7 | 5,5 | Silva (2013) |
| 49,0 | 15,8 | 27,2 | n.i* | Mesa <i>et al.</i> (2010) |
| 44,2 | 23,8 | 22,4 | 9,6 | Jambeiro <i>et al.</i> (2018) |
| 33,3 | 30,1 | 26,1 | 10,2 | Rabiu, Auta e Kovo (2018) |

*n.i = não informado

O bagaço de cana pode ser utilizado como matéria-prima para diversos produtos, como a fabricação de celulose e papel, ração animal, confecção de compósitos e produção energética (briquetes, pellets e etanol de segunda geração). Dentre elas, destaca-se o seu valor como combustível em substituição aos derivados de petróleo, especialmente óleo combustível e lenha (Santos, 2012; Barbosa, 2018).

3.4 Resíduo de Sisal

O sisal (*Agave sisalana*) é uma planta perene oriunda do México. É um importante tipo de fibra natural por possuir várias propriedades mecânicas de interesse, tais como resistência ao desgaste físico, durabilidade, elasticidade e resiliência em água salgada, e por isso tem sido tradicionalmente usada para diversas finalidades, principalmente na indústria automobilística, produção de cordas, artesanato e papéis, sendo muito popular no mercado internacional. Além disso, a seiva de suas folhas contém hecogenina, muito usada para sintetizar cortisona. O resíduo triturado produz pectato de sódio, cera e também pode ser usada como matéria-prima para produção de bio-óleo, enquanto o pedúnculo floral pode ser utilizado na construção de cercas, uma vez que eles podem atingir de 6 a 9 metros de altura (Gondim e Souza, 2009; Zhang *et al.*, 2014; Broeren *et al.*, 2017; Jambeiro *et al.*, 2018; Xavier *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2021; Queiroga *et al.*, 2021).

Segundo Zhang *et al.* (2014), o sisal tem uma vida útil de 7 a 10 anos, período em que produz de 200 a 250 folhas, cada uma contendo cerca de 1.000 fios de fibras. A produção mundial de sisal em 2011 foi de 411.864 toneladas. No entanto, como a fibra representa apenas

cerca de 4% do peso da planta, cerca de 391.000 toneladas de resíduos de sisal foram produzidas no mesmo ano, embora possam ser usados como fertilizante de matéria orgânica, complementando a alimentação de ruminantes e matérias-primas na produção farmacêutica. Portanto, a reciclagem de resíduos de sisal é crucial, pois reduz a poluição ambiental e também fornece outros materiais muito úteis e comercializáveis.

Para Cardoso (2019), o cultivo do sisal contribui significativamente a economia agrícola dos principais estados produtores (Bahia e Paraíba), posto que se trata de um produto de exportação, além disso gera empregos por meio de uma gama de serviços. Porém, Jambreiro *et al.* (2018) afirmam que ultimamente há uma redução de áreas plantadas e queda de produtividade na lavoura do sisal devido ao alto custo de produção. Isso está relacionado ao baixo nível de modernização, caracterizado pela falta de tecnologias de cultivo e processamento do sisal.

Como mostrado na Tabela 2, a composição química do resíduo de sisal é diferente porque dependem, por exemplo, do cultivo e da região podendo ser encontrados teores de 12-74% de celulose, 1-20% de hemiceluloses, 9-22% de lignina e na maioria dos trabalhos há pequenas quantidades de extrativos e compostos inorgânicos. Assim, o potencial do sisal ultrapassa a sua utilização na indústria de cordoalha, visto que pode ser aplicado para o desenvolvimento de diferentes produtos com alto valor agregado, como por exemplo, óleo combustível.

Tabela 2. Composição do resíduo de sisal.

| Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) | Extrativos (%) | Referências |
|---------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------------|
| 36,4 | 19,8 | 13,4 | 10,2 | Silva <i>et al.</i> (2018) |
| 12,3 | 1,1 | 20,9 | 65,7 | Jambreiro <i>et al.</i> (2018) |
| 74,2 | 10,0 | 9,6 | n.i* | Silva (2016) |
| 73,1 | 14,2 | 11,0 | n.i* | Neto <i>et al.</i> (2015) |
| 27,6 | 20,6 | 22,6 | 8,5 | Lima <i>et al.</i> (2013) |

*n.i = não informado

O sisal continua sendo uma das poucas opções econômicas no semiárido brasileiro. Diante disso, é necessário estabelecer mecanismos de alocação de recursos, inovação e desenvolvimento de novos produtos (ou seja, novos usos alternativos para o sisal) que possam reduzir bastante o custo de sua produção. Considerar a possibilidade de aumentar o valor da produção para melhoria do nível de renda da pequena e média propriedade sisaleira. Para tornar as lavouras mais atrativas aos produtores rurais, é importante que o processo de desfibramento seja mais eficiente e valorize seus resíduos (Jambreiro *et al.*, 2018; Cardoso, 2019).

3.5 Resíduo de Eucalipto

A madeira de eucalipto é a principal fonte de fibra para a produção de celulose e papel nos países sul-americanos, sendo Brasil o segundo maior exportador de celulose. De um modo geral, os resíduos dessa colheita apresentam baixa densidade, alta umidade, ampla distribuição geográfica, altos custos de coleta e transporte e difícil aproveitamento energético (Zanuncio *et al.*, 2013; Pinto *et al.*, 2015). De acordo com Barbosa, Maltha e Cruz (2005), entre as espécies de eucalipto cultivadas no Brasil, destacam-se *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. urophylla*. A principal fonte de matéria-prima para a indústria brasileira é espécie *E. grandis* Hill e devido às suas diversas aplicações é largamente cultivada em todo mundo.

Conforme Souza *et al.* (2019), o eucalipto é uma importante fonte de biomassa para as indústrias de celulose, papelão, carvão e produção de bioenergia devido à sua qualidade e ampla adaptabilidade ao solo e clima e rápido crescimento. Para Hsing *et al.* (2016), essa qualidade depende de um conjunto de características químicas, físicas, mecânicas e anatômicas da madeira.

Para Silva *et al.* (2020), a geração de energia renovável no Brasil é fornecida principalmente por plantações de eucalipto, com aproximadamente 72% das florestas plantadas, ou seja, 5,67 milhões de hectares. Esta biomassa de madeira é composta por polímeros de carboidratos (40-60% de celulose e 20-40% de hemicelulose), 15-40% de lignina e uma quantidade menor de extrativos, como mostrado na Tabela 3. Desse modo, o resíduo de eucalipto é uma potencial matéria-prima que pode ser usada para o desenvolvimento de produtos com alto valor agregado, como combustível em substituição aos derivados de petróleo, especialmente óleo combustível.

Tabela 3. Composição do resíduo de eucalipto.

| Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) | Extrativos (%) | Referências |
|---------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------|
| ~51 | ~20 | ~27 | 2,0 | Oasmaa <i>et al.</i> (2009) |
| 41,8 | 18,7 | 30,1 | n.i* | Park e Kim (2012) |
| 49,0 | 22,1 | 22,7 | 6,4 | Hsing <i>et al.</i> (2016) |
| 54,9 | 15,3 | 23,3 | 7,4 | Souza <i>et al.</i> (2019) |

*n.i = não informado

3.6 Processos de Conversão de Biomassa

Segundo Kaczor *et al.* (2020), a biomassa na sua forma bruta geralmente é bastante problemática quando usada diretamente como combustível devido à uma série de fatores, sendo

os mais críticos a alta umidade, baixa densidade e dificuldade de moagem. Portanto, o processamento de biomassa tem sido proposto, para o qual existem vários métodos disponíveis, como os métodos térmicos que são promissores em razão da disponibilidade de recursos renováveis como fonte de calor necessária para o processo.

A conversão de biomassa sólida em combustível líquido é importante porque aumenta o conteúdo volumétrico de calor, reduz o custo de transporte. Além disso, os métodos utilizados para esse processo permitem alterar a forma do material de partida (biomassa) para um que seja mais fácil de processar ou usar (por exemplo, aumentar a fragilidade), alterar as propriedades físicas (por exemplo, aumentar a porosidade) e alterar as propriedades químicas (decompor termicamente em substâncias separadas com diferentes composições e propriedades) e também permite que os produtos gerados sejam utilizados em equipamentos existentes (caldeiras a óleo, etc.) (Kaczor *et al.*, 2020).

A conversão da biomassa da forma sólida para a líquida não é um processo espontâneo. As tecnologias de conversão de biomassa são classificadas em duas categorias, conversão termoquímica e conversão bioquímica (Sharma *et al.*, 2019). As diferenças entre elas estão resumidas na Tabela 4.

De acordo com McKendry (2002), alguns fatores intervêm na escolha da rota termoquímica de conversão da biomassa como o tipo e quantidade de biomassa, o tipo de produto desejado, fatores econômicos e exigências ambientais. Conforme Sharma *et al.* (2019), as rotas mais comuns de conversão termoquímica são combustão, gaseificação, liquefação e pirólise que podem ser configuradas para produzir saídas de calor, eletricidade ou precursores gasosos ou líquidos para atualização de combustíveis líquidos ou matérias-primas químicas como resumido na Figura 5.

Tabela 4. Comparação de processos bioquímicos e termoquímicos.

| Processo Bioquímico | Processo Termoquímico |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Usa enzimas e microorganismos são usados para para transformar polímeros vegetais em biocombustíveis e outros produtos químicos úteis. • O processo pode demorar alguns dias para ser concluído. • Produzem lignina como subproduto e enfrentam dificuldades na fermentação dos açúcares C₅. • É frequentemente considerada como uma tecnologia “madura” com pouco espaço para melhorias. | <ul style="list-style-type: none"> • Usa calor e catalisadores para transformar polímeros vegetais em biocombustíveis e outros produtos químicos úteis. • O processo ocorre rapidamente (de alguns segundos a horas). • Utilizam toda a matéria-prima para produzir hidrocarbonetos de valor agregado. • Não são específicos de matéria-prima e podem até processar as combinações de matérias-primas. |

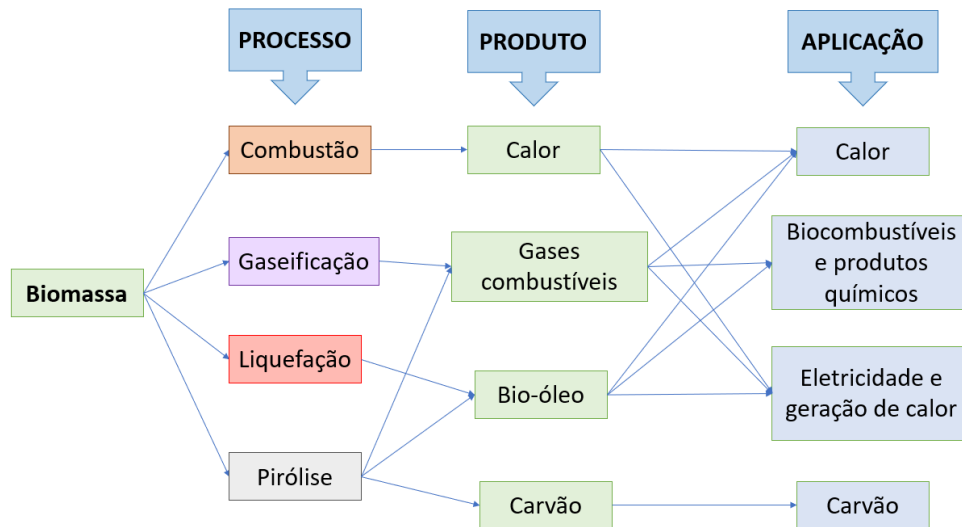


Figura 5. Rotas termoquímicas de conversão de biomassa. Adaptado de Bridgwater (2003).

3.6.1 Combustão

A combustão é uma reação exotérmica que gera calor devido à oxidação da biomassa rica em carbono (C) e hidrogênio (H₂) em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). Alguns problemas relacionados à combustão exigem melhorias, como a combustão incompleta, que resulta na liberação de intermediários, incluindo poluentes do ar ambiente, como metano (CH₄), monóxido de carbono (CO) e material particulado (MP). Além disso, existem impurezas do combustível, como enxofre (S) e nitrogênio (N₂), associadas às emissões de SO_x e NO_x. A combustão produz gás quente com uma temperatura de cerca de 800°C - 1000°C. Em teoria, qualquer tipo de biomassa pode ser queimado, mas na prática o processo só é adequado para biomassa com teor de umidade inferior a 50% (Mckendry, 2002; Bridgwater 2003; Tanger *et al.*, 2013)

Segundo Bridgwater (2012), o calor obtido da combustão da biomassa deve ser imediatamente utilizado para geração de calor e/ou energia, posto que não é possível armazená-lo. Os custos são competitivos quando os resíduos são usados como matéria-prima, embora tenha baixa eficiência energética geral sendo 15% para plantas pequenas até 30% para plantas maiores e mais novas. Esta tecnologia é amplamente utilizada comercialmente e tem tido muito êxito na América do Norte e na Europa, muitas vezes utilizando resíduos florestais, agrícolas e industriais.

3.6.2 Gaseificação

Conforme Bridgwater (2003), a gaseificação da biomassa inclui as seguintes etapas sequenciais: secagem para evaporar a umidade; pirólise para obter gás, vapor de alcatrão e carvão; gaseificação ou oxidação parcial de carvão, alcatrão e gases da pirólise.

A gaseificação é a oxidação parcial exotérmica da biomassa sob condições de processo otimizadas, nas quais líquidos ou sólidos reagem com ar, oxigênio puro ou vapor para obter produtos gasosos (*syngas* ou gás de síntese ou gás produtor) ricos em CO, H₂, CH₄ e CO₂. Ela ser realizada em uma atmosfera de ar, vapor, oxigênio, dióxido de carbono ou uma combinação de qualquer um desses gases. O poder calorífico obtido da gaseificação com oxigênio puro ou vapor é considerado médio e correspondem a 10-12 MJ m⁻³ e 15-20 MJ m⁻³, respectivamente. Este gás pode ser limpo e usado diretamente como combustível de motor, ou pode ser atualizado para combustíveis líquidos ou insumos químicos por meio de fermentação biológica ou atualização catalítica do processo Fischer-Tropsch (Bridgwater 2003; Tanger *et al.*, 2013).

Para Xiao *et al.* (2007), a principal vantagem do ar em relação ao oxigênio como agente de gaseificação é reduzir os custos de operação e manutenção, pois para usar o oxigênio puro precisa separá-lo do ar, sendo um processo complexo e caro. Por outro lado, Belgiorno *et al.* (2003) declaram que o valor de aquecimento do gás é significativamente afetado pela presença de nitrogênio, posto que, este dilui o gás de síntese e resulta na geração de combustível com baixo poder calorífico (~5 MJ m⁻³).

As tecnologias de gaseificação de biomassa foram demonstradas com sucesso em escala protótipo e industrial, mas seu custo permanece alto em comparação com a energia gerada a partir de combustíveis fósseis. A integração da gaseificação com outros processos, como em uma biorrefinaria, é a base para viabilizar economicamente essa rota. Um dos desafios da gaseificação é o gerenciamento de voláteis de alto peso molecular que se condensam em alcatrão, que pode formar incrustações, e é uma fonte potencial de poluentes ambientais persistentes, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Bridgwater 2003; Tanger *et al.*, 2013).

3.6.3 Liquefação

Huber *et al.* (2006) discorrem que o objetivo geral da liquefação de biomassa é usar pressão, gases e catalisadores para controlar as taxas de reação e os mecanismos de reação para produzir óleos líquidos de alta qualidade. A liquefação da biomassa produz bio-óleo insolúvel

em água por processamento a alta pressão (50-200 atm) e baixa temperatura (250-450 °C). A liquefação aquosa não requer uma etapa de secagem e, portanto, é ideal para o processamento de biomassa úmida. Neste método, a carga é uma suspensão de biomassa em um solvente, e a reação é realizada na presença ou ausência de um catalisador sob atmosfera redutora de hidrogênio e/ou monóxido de carbono. O solvente comumente usado é a água (liquefação hidrotérmica), mas outros solventes orgânicos como álcoois, fenóis, creosoto e glicol também podem ser usados. Os bio-óleos produzidos por liquefação têm menor teor de oxigênio e, portanto, maior teor de energia do que os óleos de pirólise. O processo de liquefação chamado atualização hidrotérmica (HTU) foi desenvolvida originalmente pela Shell. Possui certas vantagens como alta eficiência térmica de conversão de matéria-prima úmida, boa qualidade/flexibilidade do produto e rápido desenvolvimento comercial. No entanto, o bio-óleo HTU é altamente viscoso e é questionável se essa tecnologia pode ser realmente comercializada rapidamente.

3.6.4 Pirólise

Conforme Dai *et al.* (2020), a decomposição térmica de materiais orgânicos para produzir hidrocarbonetos líquidos valiosos tem sido estudada há muitos anos, mas só recentemente tem havido interesse na pirólise para produzir biocombustíveis.

A pirólise ocorre por aquecimento na ausência de oxigênio, assim, os componentes estruturais da biomassa são decompostos em substâncias de menor peso molecular, como carvão e bio-óleo, juntamente com gases, os quais são categorizados como fontes de produtos químicos e energia renovável. É a primeira etapa nos processos de combustão e gaseificação onde se segue a oxidação total ou parcial dos produtos primários. Esta é uma reação endotérmica, pois são necessários de 207 a 434 KJ kg⁻¹ de calor para a pirólise de várias biomassas agrícolas e de madeira (Bridgwater, 2003; Dhyani e Bhaskar, 2018; Sharma *et al.*, 2019).

A pirólise pode ser classificada como lenta, intermediária e rápida, as diferenças de processo e reacionais afetam o resultado dos rendimentos do produto e seus teores de energia que dependem de vários parâmetros, como taxa de aquecimento, tempo de residência, taxa de alimentação e temperatura de reação (Bridgwater, 2012). A Figura 6 indica a distribuição do produto obtido a partir de diferentes modos de processo de pirólise.

Temperatura de processo mais baixa (300-500 °C) e tempos de residência de vapor mais longos (1 min a horas) favorecem a produção de carvão, configurando assim a pirólise lenta.

Tempos de residência de vapor mais longos limitam a transferência de massa, resultando na promoção de reações secundárias de craqueamento do alcatrão e/ou recombinação (Bridgwater 2003; Ridout *et al.*, 2016; Sharma *et al.*, 2019).

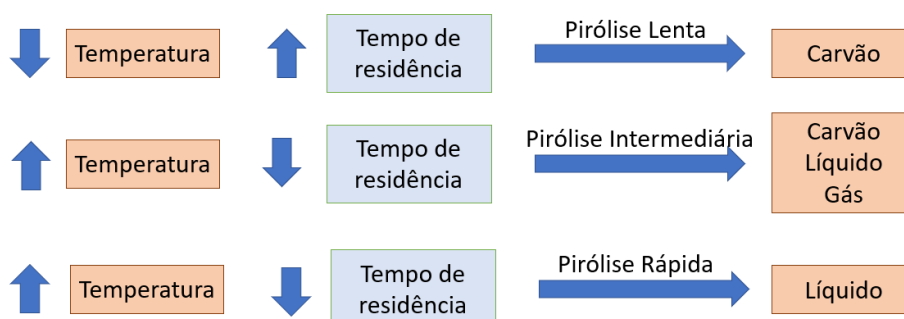


Figura 6. Produtos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise.

Com taxas de aquecimento moderadas ($10 - 300 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) e tempos de residência do vapor ($10 - 30 \text{ s}$), a pirólise intermediária oferece um bom compromisso para a produção de bio-óleo, carvão e gás não condensável (Ridout *et al.*, 2016; Sharma *et al.*, 2019).

Conforme Bridgwater (2003), as características essenciais de um processo de pirólise rápida para a produção de líquidos são: i) altas taxas de aquecimento e de transferência de calor na interface da reação; ii) temperatura de aproximadamente $500 \text{ }^\circ\text{C}$ cuidadosamente controlada; iii) tempos de residência de vapor inferiores a 2 segundos e iv) rápida condensação para produção de bio-óleo.

Desse modo, quando a temperatura do reator é aumentada, a eficiência da conversão em gás aumenta, enquanto o balanço energético geral do processo de pirólise pode ser afetado negativamente devido à energia necessária para temperaturas mais altas. Por outro lado, os tratamentos a baixa temperatura promovem a produção de produtos líquidos e sólidos para os quais a qualidade e o conteúdo energético variam. Embora esteja relacionada aos processos tradicionais de pirólise para fazer carvão, a pirólise rápida é um processo avançado com parâmetros cuidadosamente controlados que proporciona altos rendimentos de bio-óleo, que produzidos em grandes quantidades oferecem melhor potencial como fonte de combustível líquido para calor, geração de energia e produção de combustível para transporte, quando comparados aos outros tipos de pirólise (Bridgwater 2003; Ridout *et al.*, 2016; Sharma *et al.*, 2019).

A pirólise rápida da biomassa gera produtos líquidos (alcatrões ou bio-óleo), sólidos (biocarvão) e gases de baixo peso molecular (voláteis). Os rendimentos desses produtos podem chegar a 75, 12 e 13% em peso para bio-óleo, biocarvão e gás, respectivamente. A ausência de

oxigênio no processo não promove a combustão da biomassa, mas os compostos químicos (celulose, hemicelulose e lignina) que compõem esse material se decompõem termicamente em vapores orgânicos e carbonização por meio de uma série de reações que incluem craqueamento, ciclização ou aromatização, e desidrogenação. Esses vapores podem se condensar em um líquido orgânico de fluxo livre, comumente chamado de bio-óleo, que pode substituir o óleo combustível em qualquer aplicação de aquecimento estático ou geração de energia. Os gases não condensáveis saem do sistema de reação e podem ser usados para fornecer calor para a pirólise. O resíduo restante que é rico em carbono é deixado como biocarvão. A proporção desses produtos depende de vários fatores, incluindo a composição da matéria-prima e os parâmetros do processo (Bridgwater, 2003; Dhyani e Bhaskar, 2018; Rabiou *et al.*, 2018; Kan *et al.*, 2020).

Segundo Kaczor *et al.* (2020), durante o processo de pirólise, ocorrem diversas reações diferentes envolvendo substâncias originalmente presentes nas matérias-primas, bem como substâncias intermediárias e produtos finais. Assim, é uma tarefa difícil descrever cada reação subsequente ou identificar uma única substância que aparece consecutivamente no processo. Portanto, é prática comum generalizar a descrição da reação e agrupar substratos e produtos para obter um modelo curto e computável.

A complexidade da pirólise da biomassa é resultado das diferentes formas de decomposição dos componentes, que possuem mecanismos de reação variados e taxas de reação que dependem, em parte, das condições de processamento térmico e do projeto dos reatores. Por exemplo, a interação entre a hemicelulose e a lignina promove a produção de fenóis derivados da lignina, ao mesmo tempo em que dificulta a formação de hidrocarbonetos. A lignina também interage de maneira significativa com a celulose durante a pirólise, uma vez que impede a polimerização da levoglucosana da celulose, resultando na redução da formação de compostos bioquímicos. Por outro lado, a interação entre celulose e hemicelulose tem um efeito menor na formação e distribuição dos produtos da pirólise. É geralmente necessário remover rapidamente o carvão primário, pois ele atua como catalisador para o craqueamento dos vapores orgânicos primários, formando carvão secundário, gás e água, resultando em baixos rendimentos de bio-óleo (Kan *et al.*, 2016).

Conforme Sharma *et al.* (2019), a celulose é decomposta em levoglucosana e fragmentada em compostos lineares, como acetonas, álcoois e cetonas, e furfural. A hemicelulose (celulose reticulada que contém principalmente xilano) é termicamente pirolisada em furfural, metanol, ácidos acéticos, acetonas e fenóis. A lignina é decomposta em compostos

fenólicos que não podem ser alterados por via catalítica devido à presença da estrutura do fenol aromático.

Tanger *et al.* (2013) discorrem que além do impacto no poder calorífico, as concentrações relativas de celulose e lignina também afetam os rendimentos dos produtos de conversão termoquímica. Os diferentes constituintes bioquímicos da biomassa têm diferentes níveis de estabilidade térmica e, à medida que as temperaturas de pirólise aumentam, a hemicelulose reage primeiro, seguida pela celulose e depois pela lignina.

Segundo Hameed *et al.* (2019), apesar dos baixos teores na biomassa, as espécies inorgânicas também podem influenciar significativamente a pirólise da biomassa, atuando como catalisadores para reações de pirólise (por exemplo, desidratação e craqueamento de voláteis). Portanto, as espécies inorgânicas podem alterar a temperatura de decomposição da biomassa e a taxa de reação de pirólise, muitas vezes resultando em uma diminuição no rendimento de bio-óleo e aumento nos rendimentos de carvão e gás. De acordo com Tanger *et al.* (2013), as cinzas também exercem um efeito catalítico sobre a fração líquida, favorecendo o craqueamento de espécies de alto peso molecular em espécies mais leves.

Durante a pirólise da biomassa, os três principais componentes passam por diferentes vias de reação, resultando em variações na distribuição e composição do produto, conforme apresentado na Figura 7.

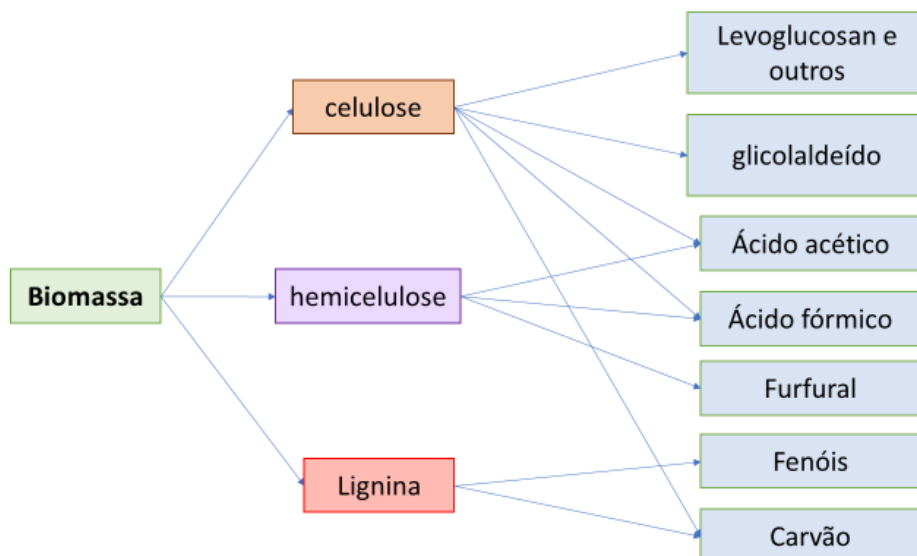


Figura 7. Principais produtos obtidos no tratamento térmico dos componentes da biomassa lignocelulósica.

3.7 Produtos de Pirólise

A pirólise da biomassa lignocelulósica gera três produtos: gás de pirólise, líquido (também chamado de óleo de pirólise ou bio-óleo) e carvão, também chamado de *biochar* (Kappler *et al.*, 2020).

3.7.1 Biogás

Gases pirolíticos, que consistem em gases permanentes originados pela volatilização de compostos orgânicos, e consistem principalmente em uma mistura de H₂, hidrocarbonetos (C₁–C₄), CO₂, CO e H₂S. Para a pirólise eficiente da biomassa lignocelulósica visando a produção de gás sintético ou gás rico em H₂, as condições ideais incluem temperaturas elevadas, adição de catalisadores e um tempo de residência prolongado. Durante esse processo, a degradação térmica dos grupos funcionais carbonila e carboxila resulta na formação de CO₂, enquanto a quebra das ligações C – O – C e C = O gera CO. Da mesma forma, a ruptura dos grupos C – H e aromáticos leva à produção de H₂. Em temperaturas mais baixas, predominantemente ocorre a formação de CO e CO₂ como principais produtos gasosos, enquanto a despolimerização acelerada da lignina resulta principalmente em CH₄. Vale ressaltar que a biomassa úmida apresenta um rendimento de H₂ cerca de 40% superior à biomassa seca. Antes de sua utilização, é essencial realizar um tratamento específico para conter elementos indesejados nos gases pirolíticos, tais como poeira, alcatrão, metais pesados, vapor e sulfeto de hidrogênio. Além das aplicações mencionadas, os gases pirolíticos são amplamente empregados na geração de calor/eletricidade, necessário durante o processo de pirólise ou para eliminar a umidade do combustível de biomassa ou como biocombustível líquido ou, em certos casos, como gás de arraste em reatores de pirólise (Kappler *et al.*, 2020; Yogalakshmi *et al.*, 2022).

3.7.2 Biocarvão

O carvão vegetal resultante da pirólise da biomassa lignocelulósica é um material altamente carbonáceo, com teor de carbono variando entre 65% e 90%. As suas propriedades físico-químicas são amplamente influenciadas pelo tipo de matéria-prima e pelos parâmetros do processo, o que determina sua aplicabilidade. Sua natureza microporosa, capacidade de troca catiônica e alta área superficial específica contribuem significativamente para sua eficácia na filtragem e adsorção de poluentes tóxicos. Devido à sua capacidade adsortiva, o biocarvão serve

como precursor na produção em larga escala de carvão ativado, através de ativação físico-química. O carvão vegetal também é amplamente utilizado como combustível na geração de calor para preparar alimentos (Yogalakshmi *et al.*, 2022). Além disso, o biocarvão encontra aplicações em catálise, compostagem, desintoxicação por fermentação e armazenamento de energia eletroquímica. Pode também ser utilizado como fertilizante orgânico, devido à sua elevada capacidade de retenção de nutrientes no solo, proporcionando um ambiente simbiótico para microrganismos. Adicionalmente, oferece uma significativa redução nas emissões de gases de efeito estufa em comparação com a incineração direta de biomassa, graças ao efeito do biocarvão na produção e no sequestro de carbono. Estima-se que cada kg de biomassa lignocelulósica podem produzir entre 0,36 e 0,45 kg de biocarvão (Lee *et al.*, 2013).

3.7.3 Bio-óleo

Os biocombustíveis são líquidos ou gases produzidos a partir de biomassa que podem ser queimados para obter energia. Os biocombustíveis de primeira e segunda geração são amplamente discutidos, principalmente na América do Sul. Os biocombustíveis de primeira geração consistem em biodiesel e bioetanol produzidos a partir de diferentes biomassas obtidos diretamente de fontes provenientes da terra que pode ou não ser consumido pelo homem, como o milho, a cana de açúcar, ou ainda resíduos agrícolas e plantas aquáticas. Os biocombustíveis de segunda geração são baseados em recursos de biomassa processados em biorrefinarias integradas, incluindo não apenas a produção de biocombustíveis, calor e eletricidade, mas também biomateriais que não competem com a produção de alimentos. (Lofrano e Oliveira, 2015; Dhyani e Bhaskar, 2018).

Conforme Dhyani e Bhaskar (2018), apesar do baixo teor de carbono, os biocombustíveis são ecologicamente corretos, pois possuem teores desprezíveis de enxofre, nitrogênio e cinzas, o que resulta em menores emissões de SO₂, NO_x e fuligem em relação aos combustíveis fósseis convencionais. Além disso, o dióxido de carbono liberado durante a combustão de biocombustíveis é absorvido pelas plantas para a fotossíntese, equilibrando assim o ciclo do dióxido de carbono.

O biocombustível líquido produzido a partir da pirólise rápida, também chamado de bio-óleo, óleo de pirólise, líquidos de madeira, óleo de madeira, fumaça líquida entre outros, é marrom escuro com cheiro de fumaça e sua composição elementar semelhante à da biomassa. É caracterizado por alto teor de oxigênio, baixa pressão de vapor, alta viscosidade, alta acidez (pH típico de 2-4), alto teor de água (20-25% em peso, que advém tanto da umidade da biomassa

original quanto do produto da reação), possui baixos valores de aquecimento, aproximadamente metade do óleo combustível convencional (16–19 MJ kg⁻¹, comparado a 46 MJ kg⁻¹ para gasolina) e é relativamente instável devido ao envelhecimento rápido (reações químicas principalmente polimerização, eterificação e esterificação formando moléculas maiores). Porém, algumas medidas podem ser tomadas para minimizar problemas como o alto teor de água e a baixa estabilidade do bio-óleo, como secagem da biomassa a fim de obter uma umidade inferior a 10% (embora até 15% possa ser aceitável) e adicionar solventes polares, especialmente metanol, contribuindo positivamente na estabilidade deste produto (Bridgwater, 2003; Jambeiro *et al.*, 2018; Rabiú; Auta; Kovo, 2018; Kan *et al.*, 2020). Segundo Yogalakshmi *et al.* (2022), o baixo poder calorífico do bio-óleo é atribuído à elevada concentração de oxigênio (35 - 40%). Além disso, a existência de ácidos carboxílicos contribui para a redução do pH, situando-se entre 2 - 3,7, o que prejudica a utilização do bio-óleo como combustível. Algumas dessas características estão apresentadas na Tabela 5.

Conforme Kan *et al.* (2016), o bio-óleo é classificado em três categorias: pequenos compostos carbonílicos (ácidos, cetonas, aldeídos), compostos à base de açúcar (furanos e hidroaçúcares) e compostos à base de lignina (fenóis, oligômeros aromáticos). O bio-óleo é uma mistura complexa com mais de 300 compostos orgânicos polares (75 - 80% em peso), como álcoois, ácidos, cetonas, aldeídos, éteres, ésteres, furanos, alcenos, fenólicos, açúcares, compostos contendo nitrogênio, compostos contendo enxofre e orgânicos diversos. Carvão sólido e metais alcalinos dissolvidos de cinzas também podem estar presentes (Bridgwater, 2003; Jambeiro *et al.*, 2018; Kan *et al.*, 2020; Siriwardhana, 2020).

Segundo Bridgwater (2003), o bio-óleo pode ser considerado como uma microemulsão em que a fase contínua é uma solução aquosa de produtos da fragmentação da holocelulose (celulose e hemicelulose), que estabiliza a fase descontínua de macromoléculas de lignina pirolisadas por mecanismos como pontes de hidrogênio.

Tabela 5. Comparação das características do bio-óleo obtido da pirólise do bagaço da cana-de-açúcar, resíduo de sisal e resíduo de eucalipto.

| Propriedades | Bagaço de cana-de-açúcar | Resíduo de sisal | Resíduo de eucalipto |
|---|--------------------------|------------------|----------------------|
| Densidade aparente (kg/m ³) | 1100 | 921,5 | 1229 |
| Água (%) | 22,5 | 5,2 | 20,6 |
| Poder calorífico superior (MJ/kg) | 32,0 | 35,3 | 17,0 |
| Ponto de fluidez (°C) | -12 | 55 | -42 |
| Composição elementar | | | |
| C (%) | 65,6 | 72,7 | 42,3 |
| H (%) | 7,0 | 9,6 | 7,5 |
| O (%) | 26,7 | 15,3 | 50,1 |
| N (%) | 0,69 | 2,4 | 0,1 |
| S (%) | 0,03 | 0,6 | 0,02 |

| | | | |
|-------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Cinzas (%) | 5,9 | 1,06 | 0,03 |
| Referências | Mohapatra e Singh (2021) | Jambeiro <i>et al.</i> (2018) | Oasmaa <i>et al.</i> (2009) |

Para Sharma *et al.* (2019), a quantidade de oxigênio é a principal razão para a variação no comportamento e propriedades dos óleos de pirólise e combustíveis de hidrocarbonetos. O bio-óleo é imiscível com hidrocarbonetos líquidos, pois é hidrofílico e polar por natureza. Suas propriedades físicas incluem teor de água, valor de pH, estabilidade, viscosidade e poder calorífico.

Segundo Kan *et al.* (2020), o bio-óleo encontrou aplicações em várias áreas. Produtos gasosos valiosos, como gás de síntese e hidrogênio, podem ser gerados a partir de bio-óleo via gaseificação ou reforma a vapor. Produtos químicos de commodities também foram derivados do bio-óleo para aplicações em diferentes indústrias, como fenólicos para produção de resinas, BTX (benzeno, tolueno e xilenos) e fenólicos para a indústria petroquímica, agentes aromatizantes de alimentos (por exemplo, glicolaldeído), aditivos para fertilizantes, conservantes de madeira alternativos, açúcares anidros em produtos químicos farmacêuticos e outros. Outra aplicação do bio-óleo é a combustão em motores diesel como combustível líquido. No entanto, o bio-óleo geralmente não é adequado para uso direto como combustível devido a várias desvantagens. Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para melhorar o produto petrolífero, como a pirólise catalítica (PC) da biomassa à pressão atmosférica ou alta, bem como o craqueamento catalítico ou hidrodessoxigenação (HDO) do bio-óleo.

Silva (2016) analisou o processo de pirólise rápida do bagaço de sisal e observou que 60,8% dos compostos presentes no bio-óleo eram cetona, hidrocarbonetos e fenol. A caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar realizada por da Silva (2013) mostrou a presença de hidrocarbonetos, ácido propanóico, ácido fórmico e hexanóico, furanos como; furfural, 2-(5H)-furano, 2,5-di-hidro-furano, alguns fenóis, açúcares, compostos oxigenados. Além disso, verificou uma quantidade significativa de ácido acético que a autora atribuiu à acidez do bio-óleo produzido.

Melzer *et al.* (2013) afirmam que a influência dos extrativos na composição do óleo de pirólise depende da biomassa. Isso foi confirmado por Guo *et al.* (2010) ao estudar a influência de extrativos no mecanismo de pirólise de biomassa. Eles verificaram que os extrativos de pinho da Mongólia tiveram mais compostos inorgânicos como água, CO e CO₂, enquanto os extrativos da Manchúria geraram mais compostos orgânicos como metanol, metano e aldeído. Eles também observaram que os extrativos melhoram a atividade dos componentes presentes na biomassa e potencializam sua decomposição. Além disso, eles concluíram que a existência

de extrativos catalisa a formação de compostos ácidos, principalmente ácido acético, enquanto sua ausência potencializa a formação de CO₂ e água.

Este estudo destaca a relevância da biomassa como uma fonte versátil e promissora de energia renovável. Ao analisar a composição química de diferentes biomassas, como o bagaço de cana-de-açúcar, resíduo de sisal e resíduo de eucalipto, o trabalho destaca a diversidade de matérias-primas disponíveis para os processos de conversão, que incluem combustão, gaseificação, liquefação, pirólise. Em particular, a atenção é direcionada para a pirólise rápida como um método eficaz na produção de bio-óleo.

A pirólise rápida oferece vantagens significativas, como a rápida decomposição térmica da biomassa em temperaturas elevadas, resultando na produção eficiente de bio-óleo. Esse método demonstra potencial para transformar uma variedade de biomassas em um combustível líquido valioso. Contudo, o estudo destaca desafios como a otimização das condições de processo para maximizar a produção de bio-óleo e minimizar subprodutos indesejados. A pesquisa enfatiza a importância da pesquisa contínua e do desenvolvimento de tecnologias que otimizem a conversão de biomassa, contribuindo assim para uma transição mais eficiente e sustentável para fontes de energia renovável.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foi necessário proceder com a preparação da biomassa, que envolveu a lavagem inicial para remover impurezas superficiais. Posteriormente, a biomassa foi submetida à secagem em uma estufa, sendo, em seguida, triturada e peneirada para obter a granulometria desejada para as fases subsequentes.

A biomassa foi então dividida em três partes distintas: a primeira parte foi reservada para caracterização, visando avaliar sua composição química, teores de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo e PCS (poder calorífico superior), além da análise por FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier). A segunda parte foi destinada à extração, buscando obter tanto os extrativos hidrofílicos quanto a biomassa extraída em si. Os extrativos hidrofílicos foram analisados por FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) e CG-MS (Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa), entretanto, para obter melhores resultados desta análise é necessário realizar uma etapa prévia denominada derivatização. Por último, realizou-se a micropirólise, tanto para a terceira

parte da biomassa em seu estado original quanto para a biomassa extraída e seus respectivos extrativos hidrofílicos.

A Figura 8 ilustra o fluxograma abrangendo todas essas etapas da metodologia, e cada uma delas será detalhadamente descrita nos próximos tópicos.

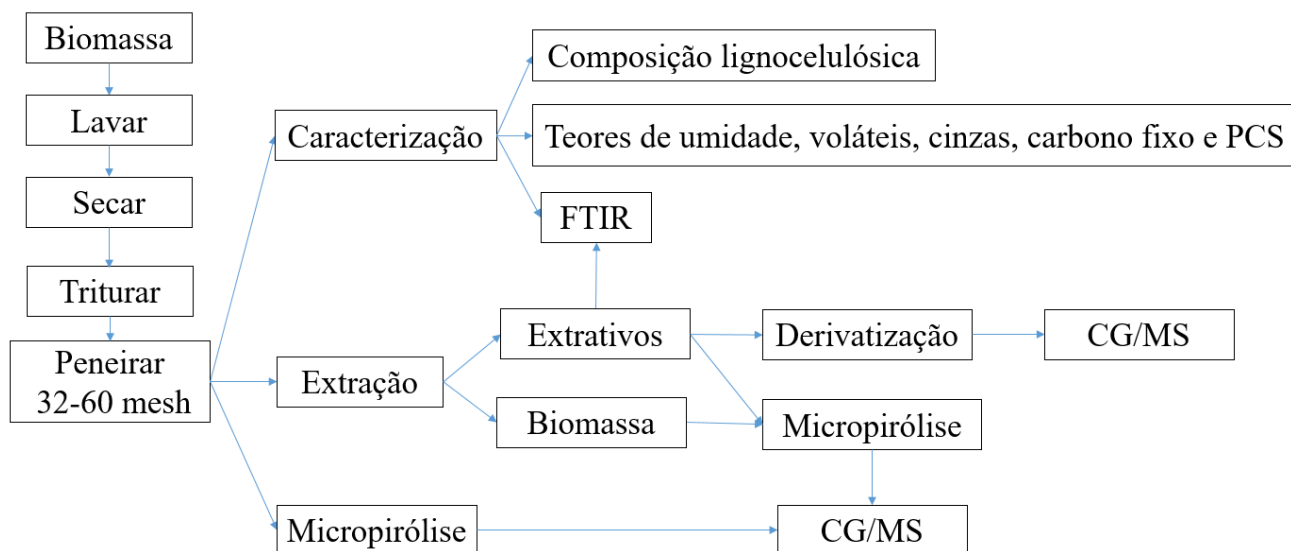


Figura 8. Esquema das etapas aplicadas na metodologia.

4.1 Obtenção e Preparação das Biomassas

O resíduo de sisal foi obtido por desfibramento de folhas de *Agave sisalana*, originário do semiárido baiano. O material foi armazenado em freezer abaixo de 0° para evitar a fermentação. As fibras curtas de sisal foram retiradas da biomassa, restando apenas fatias secas das folhas. Os resíduos de eucalipto foram obtidos a partir das cascas da madeira de eucalipto provenientes de uma indústria de processamento de celulose na cidade de Salvador, Bahia, Brasil; e o bagaço de cana-de-açúcar foi fornecido por um produtor autônomo de caldo de cana da cidade de Salvador, Bahia.

As biomassas (bagaço de cana-de-açúcar, resíduo de sisal e resíduos de eucalipto) foram lavadas e colocadas na estufa, a 105 °C, para secagem. Em seguida, elas foram trituradas em um moinho de facas (USI - 300E, Usifer) e colocadas em um agitador eletromagnético de peneiras (Bertel, modelo VP-1), para obtenção de um pó com granulometria de 32-60 mesh.

Todos os materiais foram secos até que tenha atingido o teor de umidade inferior a 10 %, o qual foi medido com um analisador de umidade por Infravermelho (IR), marca Ohaus MOB MB25 com precisão de 0,001%. Os valores foram considerados ao selecionar a opção de medição automática com temperatura de aquecimento de 105 °C e tempo de medição de 3 min.

4.2 Remoção dos Extrativos Hidrofílicos

A remoção dos extrativos hidrofílicos das biomassas foi realizada a partir dos protocolos padrões Tappi adaptados (T264 cm-97 e T204 cm-97), utilizando o etanol e a água como solventes. Inicialmente, foram confeccionados saquinhos, nas dimensões 5 x 7 cm, utilizando papel filtro quantitativo de filtração rápida e com gramatura de 80 g m⁻², aquecidos em estufa, à 100 °C, por 2 horas, resfriados em um dessecador até a temperatura ambiente e pesados. Em seguida, aproximadamente 3,0 g de amostra foram inseridas no saquinho que, após selado e pesado, foi introduzido em um aparelho Soxhlet. As amostras foram inicialmente extraídas com etanol e o resíduo resultante foi extraído com água. Cada processo de extração teve uma duração de cerca de 8 horas, durante o qual foram empregados 190 mL de cada solvente extrativo. A solução obtida após cada uma das extrações foi coletada e devidamente armazenada. Os saquinhos contendo as amostras extraídas foram aquecidos em estufa, à 100 °C, por 3 horas, resfriados em um dessecador até a temperatura ambiente e pesados. O teor de extrativo foi determinado a partir da diferença das massas das biomassas secas antes e após o processo de extração, conforme a equação (1). Cada experimento foi repetido três vezes e a média dos resultados foi calculada. Após a extração, os solventes foram removidos das soluções finais por meio de um evaporador rotativo a pressão reduzida, obtendo os extrativos. Portanto, as biomassas originais são aquelas em seu estado natural, enquanto as biomassas extraídas são aquelas com redução dos extrativos.

$$\text{Extrativos (\%)} = \frac{M_a - M_d}{M_a} \times 100 \quad (1)$$

Sendo M_a é massa da amostra seca antes da extração com etanol e água e M_d é a massa da amostra seca após a extração.

4.3. Derivatização

A derivatização se refere a reações que modificam a estrutura da substância visando obter uma melhora nos parâmetros de análise, através do aumento da volatilidade e da estabilidade térmica dos analitos; melhora da especificidade, seletividade, precisão e sensibilidade do método; redução da polaridade dos compostos; e também evitar a perda do analito por adsorção à coluna ou por decomposição térmica. Desse modo, o reagente de derivatização é uma substância utilizada para transformar quimicamente um composto em outro, cujas propriedades sejam adequadas para análise por cromatografia. Tal reagente, deve

produzir mais de 95% do produto derivatizado sem causar rearranjo ou alteração estrutural do composto durante a reação e que não interaja de forma irreversível com a fase estacionária da coluna do cromatógrafo. Além disso, esses derivados formados são estáveis em solução por dias ou até mesmo semanas (Silvério, 2008; Rocha, 2013; Costa, 2017).

Conforme Pimenta (2016), a utilização de BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida) com TMSCl (Clorotrimetilsilano) em conjunto com piridina é um reagente crucial para a derivatização, pois o BSTFA proporciona o grupo TMS (trimetilsilil) para substituir os hidrogênios ativos dos compostos, enquanto a piridina atua como um agente desprotonante, facilitando a reação de substituição dos hidrogênios ativos nas hidroxilas (-OH) pelo grupo derivatizante proveniente do agente de derivação.

As amostras de extrativos vegetais foram pesadas (2,0 mg) utilizando-se balança analítica da Shimadzu (Kyoto, Japão). Em cada vial contendo as respectivas amostras foram adicionados 100 µL BSTFA contendo 1% de TMSCl e 60 µL piridina. A mistura foi aquecida a 60 °C por 30 minutos em banho de glicerina. Em seguida, o volume de reação foi transferido para um vial de injeção (2 mL) para realização das análises cromatográficas CG-MS.

A derivatização e a análise dos extrativos por CG/MS foram realizadas no Laboratório de Química Instrumental (ICA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.4 Caracterização

4.4.1 Determinação da Composição da Biomassa Lignocelulósica

A análise dos constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose, lignina e extrativos foi feita pela técnica FDN/FDA (Fibra em Detergente Neutro/ Fibra em Detergente Ácido), no Laboratório de Nutrição Animal da Escola de Veterinária da Universidade Federal da Bahia, segundo a metodologia proposta e descrita por Silva e Queiroz (2002). Esta técnica considera dividir os constituintes das plantas em conteúdo celular, que consiste principalmente em proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros componentes solúveis em água e parede celular (proteína insolúvel, hemicelulose, celulose e lignina), empregando soluções detergentes para solubilizar o conteúdo celular e/ou hemicelulose, resultando na fração residual conhecida como fibra em detergente. Essas soluções podem ser classificadas em dois tipos: detergente neutro e detergente ácido (Assumpção *et al.*, 2016).

Inicialmente, saquinhos (porta amostras) confeccionados em TNT (tecido não tecido) foram lavados com água e sabão, enxaguados com água corrente até a completa remoção do

sabão, secos em estufa à 55 °C, por 24 horas, resfriados em dessecador até a temperatura ambiente e pesados.

Para a determinação do teor de FDN, 0,5 g de amostra (em triplicata) foi colocada em um saquinho que, após selado e pesado, foi introduzido em um aparelho analisador de fibra ANKOM Modelo 200, contendo detergente neutro, à temperatura de 105 °C, durante 1 hora. Em seguida, retirou-se o saquinho, o qual foi lavado com água destilada até a completa remoção do detergente, transferido para um béquer onde ficou mergulhado em acetona, sob agitação constante, durante 5 min, para posterior aquecimento em estufa, à 55 °C, por 24 horas, seguido de resfriamento em um dessecador até a temperatura ambiente e, finalmente, pesado.

A determinação do teor de FDA foi realizada com o equipamento ANKOM seguindo a mesma metodologia do FDN, porém, substituindo o detergente neutro por um detergente ácido.

O cálculo dos teores de FDN e FDA foram realizados utilizando as Equações (2) e (3), respectivamente.

$$\% \text{FDN} = \frac{[P_S - (P_A * P_{SA})] * 100}{P_B} \quad (2)$$

$$\% \text{FDA} = \frac{[P_S - (P_A * P_{SA})] * 100}{P_B} \quad (3)$$

Sendo, P_S a massa do saquinho vazio; P_A a massa da amostra; P_{SA} a massa do saquinho com a amostra após o processo de extração (FDN ou FDA); e P_B a relação entre a massa final do saquinho após secagem/ massa do saquinho vazio.

A partir dos resultados dos teores de FDN e FDA, foi possível calcular o teor de hemicelulose (HEM), conforme a Equação (4):

$$\% \text{HEM} = \% \text{FDN} - \% \text{FDA} \quad (4)$$

A solubilização da celulose resulta em uma fração sólida enriquecida em lignina e nas cinzas insolúveis em ácido, sendo possível quantificar o teor de lignina. Então, o saquinho, que foi retirado da estufa após a técnica FDA, foi imerso em uma solução de H_2SO_4 72%, à temperatura ambiente, sendo agitado a cada 15 min, durante 3 horas. Em seguida, o saquinho foi lavado com água destilada, até cessar a reação ácida, e depois com acetona, seco em estufa, à 55°C, por 24 horas, resfriado em um dessecador por 1 hora e, finalmente, pesado. O cálculo para a determinação do teor de lignina foi realizado utilizando-se a Equação (5):

$$\% \text{lignina} = \frac{[P_I - P_F] * 100}{P_A} \quad (5)$$

Sendo, P_I e P_F correspondente às massas inicial e final do tratamento com o ácido sulfúrico e P_A a massa da amostra (matéria seca total).

O cálculo do teor de celulose (CEL) foi feito usando os teores de FDA e da lignina, segundo a Equação (6):

$$\% \text{CEL} = \% \text{FDA} - \% \text{lignina} \quad (6)$$

4.4.2 Determinação dos teores de umidade, voláteis e carbono fixo

Segundo Tanger *et al.* (2013), a análise imediata separa a biomassa em quatro categorias de importância para a conversão térmica: umidade, MV (materiais voláteis), CF (carbono fixo) e cinzas (resíduos inorgânicos remanescentes após a combustão). Esses teores foram determinados por análise química aproximada usando termogravimetria (seca em estufa e queimada em mufla) de acordo com os procedimentos descritos, respectivamente, nas normas ASTM E871-82, ASTM E872-82, ASTM E1534-9 e ASTM Standard D3172.

O teor de umidade foi determinado através do cálculo de perda de massa conforme a norma ASTM E871-82 adaptada. Assim, aproximadamente 2,0 g de amostra foram colocadas em um cadinho, seco e previamente pesado, o qual foi aquecido em estufa, à 105 °C, por 2 horas, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado novamente. Em seguida, o conjunto retornou à estufa, à 105 °C, por mais uma hora, repetindo o procedimento até que se atingisse a massa constante. Após ser resfriada em um dessecador, então foi medida a sua massa final e calculado o teor de umidade pela equação (7).

$$\% \text{TU} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} * 100 \quad (7)$$

Sendo TU o teor de umidade em porcentagem, m_i massa inicial da amostra, m_f a massa final do cadinho com a amostra e m_c a massa do cadinho vazio.

Para o teor de voláteis a amostra foi submetida à temperatura de 950 °C por 7 minutos em cadinho com tampa (método ASTM E872-82 com adaptação para mufla). Após esse tempo, o cadinho foi resfriado no dessecador e sua massa foi medida, então foi realizado o cálculo da perda de massa através da equação (8).

$$\% \text{PM} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} * 100 \quad (8)$$

Sendo PM a perda de massa em porcentagem, m_i massa inicial da amostra, m_f a massa final do cadinho com a amostra e m_c a massa do cadinho vazio.

O teor de materiais voláteis foi obtido pela equação (9) a partir da diferença do teor de umidade (TU) e da perda de massa (PM).

$$\%MV = \%TU - \%PM \quad (9)$$

Sendo MV o teor de materiais voláteis em porcentagem.

O teor de cinzas foi determinado baseado nos métodos ASTM E1534-93 em que a amostra ficou 4 horas em uma mufla aquecida a 700 °C até sua total queima, após tal procedimento, a amostra foi resfriada em um dessecador e sua massa final foi mensurada, o valor foi obtido pela equação (10).

$$\%CZ = \frac{m_2 - m_c}{m_1 - m_c} * 100 \quad (10)$$

Sendo CZ o teor de cinzas em porcentagem, m_c a massa do cadinho vazio, m_1 massa inicial do cadinho contendo a amostra, m_2 massa final do cadinho com a amostra.

A análise de carbono fixo (CF) foi determinada por diferença utilizando as análises anteriores de acordo com o método ASTM Standard D3172, conforme a equação (11).

$$\%CF = 100 - [TU + MV + CZ] \quad (11)$$

Foi utilizada a correlação proposta por Yin (2011) para estimar o poder calorífico superior da amostra, levando-se em consideração os valores obtidos referentes aos teores de VM e FC. Essa correlação é representada pela equação (12).

$$PCS (MJ kg^{-1}) = 0,1905 * \%MV + 0,2521 * \%CF \quad (12)$$

4.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Tanto as biomassas quanto os extrativos foram submetidos à análise por espectroscopia no infravermelho, (Shimadzu IR Tracer-100 FT-IR), na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As pastilhas (disco prensado) foram formadas a partir da adição de 0,5 a 1,0 mg da amostra em aproximadamente 100 mg de brometo de potássio seco e pulverizado.

4.4.4 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectroscopia de Massa (CG-MS)

Os extrativos hidrofílicos foram analisados em um cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (GC 7890A), equipado com detector de massas (CG-EM) e coluna capilar SLB5-MS (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μm de espessura do filme). Hélio (99,9999% de pureza) foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 1,0 mL min^{-1} . Foi injetada 1 μL da amostra no cromatógrafo utilizando um autoinjeter CTC combiPaL, a uma razão de 1:10. O injetor split/splitless foi mantido a 290 $^{\circ}\text{C}$. A coluna cromatográfica foi mantida inicialmente a 80 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min. Em seguida, foi aquecida a uma taxa de 4 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 290 $^{\circ}\text{C}$, e mantida em condição isoterma por 40 min. Após a separação dos compostos, a temperatura do forno foi elevada até 300 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 2 minutos. A temperatura da interface foi mantida a 290 $^{\circ}\text{C}$ e a ionização realizada com impacto de 70 eV. A amplitude de varredura de m/z foi de 30 a 600 Da. A identificação dos compostos nas amostras foi realizada por comparação do tempo de retenção e dos espectros de massas com a biblioteca NIST. Apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80 % foram registrados. As análises foram realizadas por pelo menos duas vezes com um desvio padrão máximo tolerável de 10%.

4.5 Pirólise Analítica

As análises de micropirólise das biomassas antes e após a extração e dos respectivos extrativos foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

A pirólise analítica foi realizada em um micropirolisador Frontier Lab (EGA/PY-3030D) acoplado a um cromatógrafo a gás com espectrometria de massa (Shimadzu GCMS-QP2020 NX). Para cada experimento realizado no micropirolisador, 1g de biomassa foi adicionada em um cadinho metálico (diâmetro de 4 mm e comprimento de 8 mm), o qual foi introduzido no micropirolisador, e aquecido até a temperatura de reação de 550 $^{\circ}\text{C}$.

Os vapores pirolíticos foram introduzidos no GC/MS juntamente com o gás hélio (pureza de 99.999 %), com taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} , através de um tubo de aquecimento mantido a 280 $^{\circ}\text{C}$, sendo separados por uma coluna capilar Rtx-1701 GC 195 (60 m x 0.25 mm x 0.25 μm). Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 250 $^{\circ}\text{C}$, as temperaturas da interface e da fonte de ionização permaneceram em 235 $^{\circ}\text{C}$. A razão de split empregada foi

de 1:450. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo ocorreu em dois eventos, sendo o primeiro, à temperatura inicial de 45 °C durante 4 minutos e, o segundo, um aumento da temperatura até 235 °C a uma taxa de 3 °C min⁻¹, mantido por 7 minutos. O processamento de dados foi realizado com a biblioteca NIST e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80 % foram registrados. As análises foram realizadas em duplicata com um desvio padrão máximo tolerável de 10%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Biomassa Lignocelulósica

Conforme Nanduri *et al.* (2021), detalhes acerca das características físico-químicas da biomassa lignocelulósica são essenciais para alcançar uma compreensão a nível molecular da transformação da biomassa em produtos de maior valor agregado através de diversos processos de conversão.

Os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e poder calorífico superior do bagaço de cana, resíduo de sisal e do resíduo de eucalipto estão apresentados na Tabela 6, juntamente com os registrados na literatura, os teores distintos podem ter sido causados pela influência do local de cultivo, safra, temperatura no campo e variedades de espécies (Carrier *et al.*, 2013). Os teores de celulose, hemicelulose e lignina do bagaço de cana-de-açúcar estão dentro da faixa de valores encontrada na literatura. Porém, os teores do resíduo de sisal e da casca de eucalipto encontram-se fora da faixa. Segundo Assumpção *et al.* (2016), os teores de celulose, hemicelulose e lignina fornecidos pela literatura nem sempre podem ser comparados entre si devido ao uso de métodos de análise diferentes.

Tabela 6. Comparação da composição química e análise aproximada.

| | Bagaço da cana-de-açúcar | Resíduo de Sisal | Resíduo de Eucalipto |
|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Composição química (%) | | | |
| Celulose | 38,0 | 10,3 | 30,9 |
| Hemicelulose | 29,0 | 7,5 | 25,0 |
| Lignina | 23,1 | 12,9 | 22,2 |
| Extrativos | 10,0 | 69,3 | 21,9 |
| Análise aproximada (%) | | | |
| Teor de Umidade | 8,4 | 5,2 | 9,2 |
| Materiais Voláteis | 78,5 | 83,0 | 83,9 |
| Cinzas | 4,3 | 10,3 | 0,6 |
| Carbono Fixo | 8,7 | 6,7 | 15,5 |

| | | | |
|----------------------------|------|------|------|
| PCS (MJ Kg ⁻¹) | 17,1 | 17,5 | 19,8 |
|----------------------------|------|------|------|

Para as biomassas utilizadas neste trabalho, o teor de celulose, hemicelulose e lignina foram maiores para a bagaço de cana-de-açúcar, que foi seguido do resíduo de eucalipto e, por último, do resíduo de sisal. Conseqüentemente, o teor de extrativos hidrofílicos apresentou uma ordem inversa, alcançando 69,3% para o resíduo de sisal, 22,2% para o resíduo de eucalipto e 10,0% para o bagaço de cana-de-açúcar. Isso aconteceu devido à composição química das folhas diferir significativamente daquela da madeira. Enquanto a madeira é abundante em hemicelulose e celulose, as folhas apresentam uma maior quantidade de extrativos (He *et al.*, 2012). É importante destacar que tanto as propriedades físicas quanto as propriedades químicas da biomassa desempenham um papel fundamental nas características finais do bio-óleo produzido (Carrier *et al.*, 2013; Jambeiro *et al.*, 2018).

Carrier *et al.* (2013) observaram que o tipo de biomassa afeta os rendimentos de água pirolítica e as espécies orgânicas produzidas. Ademais, a lignina tem um papel na inibição da formação de poros nos biocarvões, enquanto a celulose atua como precursora das características microporosas desses biocarvões. Rabiú *et al.* (2018) afirmam que o alto teor de lignocelulose mostra que a biomassa tem potencial como fonte neutra de carbono podendo servir como substituto energético dos compostos a base de petróleo, por meio de sua conversão em produtos químicos e combustíveis líquidos.

Os teores de umidade das biomassas estudadas foram inferiores a 10% e estão de acordo com a maioria dos dados encontrados na literatura. Este valor de umidade é um limite de referência para uma conversão favorável na transformação em processos termoquímicos (Demirbas, 2004; Eke *et al.*, 2020). O teor de umidade exerce uma influência significativa no processo de pirólise e nos produtos finais obtidos (Najafi *et al.*, 2023). Isso foi ratificado por Eke *et al.* (2020), ao estudarem a influência do teor de umidade e perceber que há uma redução no rendimento de líquidos orgânicos e aumento na formação de produtos gasosos com o aumento da umidade, obtendo assim, uma maior eficiência de conversão para a matéria-prima totalmente seca.

Os teores de voláteis do bagaço de cana, resíduo de sisal e resíduo de eucalipto foram altos e tiveram pequenas variações (78,5 a 83,9%). Conforme Najafi *et al.* (2023), biomassas que apresentam alta volatilidade são vantajosas para conversão termoquímica, pois elas liberam energia de forma eficiente e podem ser convertidas em diversos produtos úteis, incluindo calor, gases combustíveis e biocombustíveis. O bagaço da cana-de-açúcar apresentou menor

volatilidade, provavelmente devido aos altos teores de hemicelulose e lignina (Melzer *et al.*, 2013).

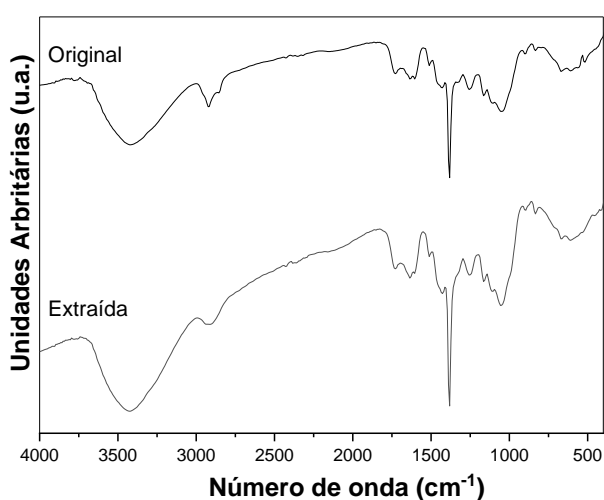
Conforme Rambo *et al.* (2015), o poder calorífico superior dos biocombustíveis é uma das propriedades críticas de interesse e é intrinsecamente afetado pela composição química da biomassa. Valores do poder calorífico mais elevados decorrem de maiores teores de lignina e extrativos, uma vez que contêm menos oxigênio do que os polissacarídeos encontrados na holocelulose (celulose e hemicelulose). Isso explica por que todas as biomassas exibiram valores elevados de PCS, com teores entre 17,1 – 19,8 MJ kg⁻¹. Ademais, o teor de umidade e cinzas também influenciam a energia disponível na biomassa, seguindo uma relação inversa. Portanto, a diferença nos valores de PCS entre o bagaço de cana e o resíduo de sisal foi pequena, provavelmente devido a uma compensação mútua, enquanto o resíduo de eucalipto apresentou um PCS mais elevado, possivelmente devido à sua baixa concentração de cinzas (0,6%), que teve um papel mais relevante. Wan *et al.* (2019) também observaram que as biomassas que apresentaram maiores PCSs tinham menores teores de cinzas.

5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

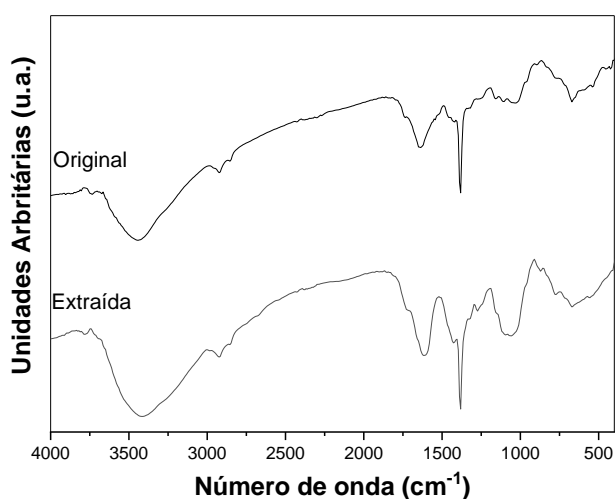
Na Figura 9, estão representados os espectros de infravermelho (IV) para o resíduo de sisal, resíduo de eucalipto e bagaço de cana, antes e após a extração.

Os espectros FTIR obtidos para todas as biomassas, antes e após o processo de extração, apresentaram comportamentos semelhante quanto à característica de bandas, havendo mudanças sutis (deslocamento/intensidade) tanto para o tipo de biomassa quanto após a extração. Uma banda larga e intensa centrada em 3429 cm⁻¹ pode ser observada e se relaciona com as vibrações de alongamento das ligações O–H de grupos funcionais como ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e água fisissorvida (Barbosa *et al.*, 2005). Em 2926 e 2842 cm⁻¹, as bandas são atribuídas ao estiramento da ligação C–H e evidenciam a presença de compostos alifáticos na amostra (Barbosa *et al.*, 2005) ou grupos metil e metileno, comuns em materiais lignocelulósicos e a banda em 1727 cm⁻¹ corresponde à vibração de alongamento das ligações C=O, as quais são devidas, principalmente, às funções éster e ácido carboxílico presentes na lignina, pectina e hemiceluloses (Barbosa *et al.*, 2005). As bandas em 1630 e 1432 cm⁻¹ foram ocasionadas pelo alongamento das ligações C=C de compostos aromáticos. Também pode ser observada uma banda em 1376 – 1380 cm⁻¹, formada por vibrações dos grupos C–H e O–H pertencentes a componentes de lignina e hemicelulose. Há ainda a banda de 1045 cm⁻¹ que

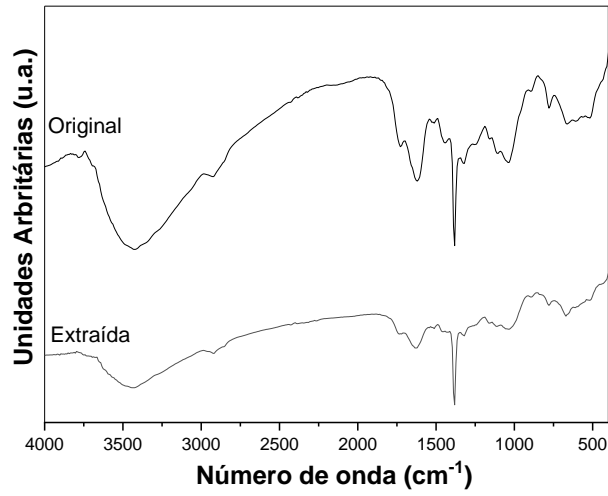
corresponde à deformação no plano C–O de compostos aromáticos e funções acetil e ácido carboxílico. Por fim, a banda entre 1051 cm^{-1} a 600 cm^{-1} indicou a vibração, deformação e torção da anidro-glicopirranose, que é característica das ligações β -glicosídicas. Ao comparar os espectros das biomassas com (Figura 13a) e sem os extrativos (Figura 13b), foi possível observar que houve uma redução na intensidade da maioria das bandas após a extração. As reduções mais significativas ocorreram nos espectros do resíduo de sisal e resíduo de eucalipto, provavelmente devido à maior presença de extrativos (Jambeiro *et al.*, 2018; Xavier *et al.*, 2018; Souza *et al.*, 2019; Grotto *et al.*, 2021).



(a)



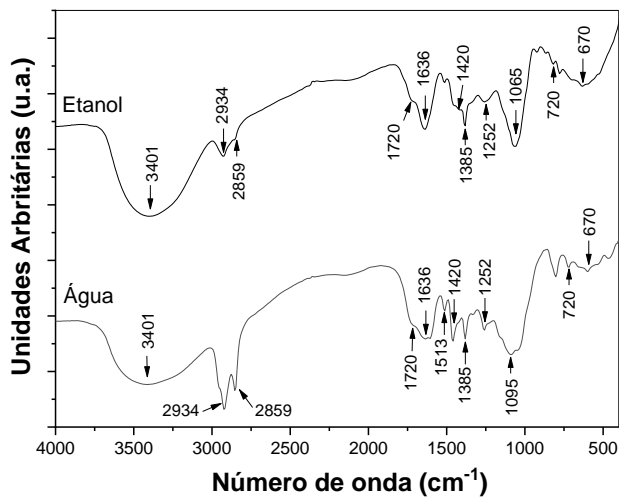
(b)



(c)

Figura 9. Espectro de FTIR do bagaço da cana-de-açúcar (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto (c) antes da extração (original) e após a extração (extraída).

Na Figura 10, são apresentados os espectros obtidos para os extrativos solúveis em etanol e água do bagaço de cana-de-açúcar (a), resíduo de sisal (b) e de resíduo de eucalipto (c).



(a)

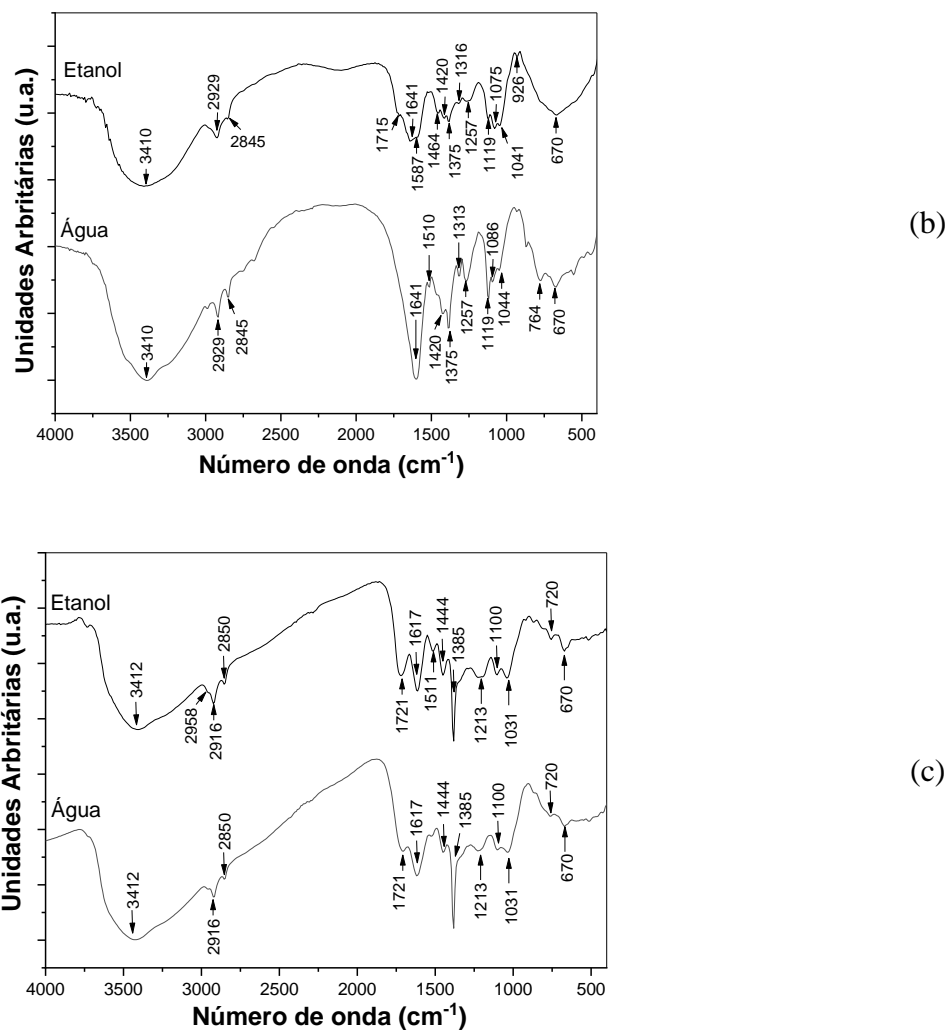


Figura 10. Espectros no infravermelho de extrativos hidrofílicos do bagaço da cana-de-açúcar (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto (c).

Os espectros dos extrativos hidrofílicos apresentaram as mesmas bandas para a água e etanol, sugerindo que esses solventes extraem praticamente os mesmos compostos. Porém, as intensidades das bandas foram diferentes, sugerindo variações nas concentrações das componentes.

Tabela 7 ilustram-se os resultados da análise do grupo funcional dos extrativos das biomassas estudadas.

Tabela 7. Grupos funcionais e tipos de vibração identificados no FTIR.

| Grupo Funcional | Número de onda (cm ⁻¹) | Classe orgânica do composto |
|------------------------------|------------------------------------|--|
| O-H alongamento | 3600 - 3200 | Fenóis, álcoois |
| C-H alongamento | 3000 - 2800 | Alcanos |
| C=O alongamento | 1780 - 1650 | Cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos |
| N-H alongamento | 1650 - 1620 | Amidas primárias |
| C=C alongamento | 1630 - 1590 | Alcenos |
| -NO ₂ alongamento | 1550 - 1475 | Compostos nitrogenados |

| | | |
|----------------------------|-------------|--|
| C–H flexão | 1465 - 1350 | Alcanos |
| C–N flexão | 1250 - 1345 | Aminas aromáticas |
| C–H alongamento O–H flexão | 1200 - 950 | Álcoois primário, secundário e terciário, fenóis |
| O–H flexão | 900 - 650 | Compostos aromáticos |

Nos espectros dos extrativos do bagaço de cana-de-açúcar, é notável que nos extrativos em água há uma maior intensidade nas bandas 2859-2934 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1513 - 1420 cm^{-1} e 1252 cm^{-1} . As bandas 2859-2934 cm^{-1} são referentes a presença de alcanos devido a vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de alifáticos associados ao estiramento C–H nos grupos CH_3 e CH_2 (Ahmed e Kishore, 2023; Pütün *et al.*, 1999). As bandas entre 1750 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de alongamento C=O e indica grupos funcionais de cetonas, ésteres e aldeídos. As bandas no intervalo de 1550 cm^{-1} - 1475 cm^{-1} também podem indicar presença de compostos nitrogenados devido à vibração – NO_2 (Islam *et al.*, 2010). Entre 1300 cm^{-1} - 950 cm^{-1} os picos apresentam vibrações do tipo estiramento C–O e vibração de deformação O–H, indicando a presença de álcoois, fenóis, éteres e ésteres (Qian *et al.*, 2007). Em 1265 cm^{-1} foi detectado banda atribuída a aminas aromáticas em função da vibração de estiramento C– NH_2 (Muthu e Renuga, 2014). Para os espectros obtidos do resíduo de sisal, é evidente que o número de bandas identificadas no espectro dos extrativos em água foi menor do que as observadas no espectro dos extrativos em etanol. Além disso, é possível notar um leve aumento na intensidade das bandas 1641 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1257 cm^{-1} e 1119 cm^{-1} . No resíduo de eucalipto, também se observa uma redução no número de bandas no espectro dos extrativos em água em relação ao espectro dos extrativos em etanol. As reduções mais visíveis foram nas bandas 1721 cm^{-1} , 1617 cm^{-1} , 1444 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} . Estes resultados mostram que o etanol é mais eficiente na extração com o resíduo de sisal e eucalipto e a água é mais eficiente para o bagaço da cana-de-açúcar. Porém, os solventes utilizados se complementam se levarmos em conta que as mesmas bandas estão presentes nos dois espectros.

5.3. Pirólise Analítica

5.3.1 Pirólise Analítica dos Extrativos Hidrofílicos

Na Figura A1(Apêndice), são apresentados espectros provenientes do CG-MS obtidos para os extrativos solúveis em etanol e água do bagaço de cana-de-açúcar (Figura A1 a e b), resíduo de sisal (Figura A1 c e d) e de resíduo de eucalipto (Figura A1 e e f). Os produtos formados pela pirólise dos extrativos foram identificados, agrupados e comparados com os

extrativos antes da pirólise (Figura 11). Porém, as espécies identificadas e agrupadas dos extrativos antes da pirólise são produtos de uma extração sequencial com solventes polares (etanol e água). Segundo Thammasouk *et al.* (1997) e Karaseva *et al.* (2019), este tipo de solvente normalmente separa flavonoides (polifenóis), cumarina (ácidos), tanino (polifenóis), açúcares e saponinas (açúcares), deixando de fora as ceras, pigmentos, alcalóides e terpeno, que são extraídos com solventes apolares.

Poucos grupamentos químicos relativos aos extrativos hidrofílicos anterior à pirólise foram identificados, independentemente das biomassas que os originaram. Os grupamentos com maiores concentrações foram os açúcares, ácidos, álcoois, aromáticos e esteroides, que deram origem ao CO₂, alcanos, aldeídos, cetonas, fenóis e furanos após a pirólise. Os compostos não identificados provavelmente pertencem à categoria de compostos fenólicos ou de açúcar. A decomposição da lignina resulta na formação de lignina pirolítica, que é composta por compostos fenólicos contendo múltiplos anéis aromáticos, conseqüentemente, têm um ponto de ebulição mais elevado em comparação com os compostos fenólicos detectados por CG-MS, que possuem apenas um anel. Outra possibilidade é que esses compostos sejam extrativos. Os extrativos hidrofílicos são principalmente compostos por substâncias fenólicas, como lignanas, e podem conter também açúcares. É importante ressaltar que os açúcares são conhecidos por terem um ponto de ebulição relativamente alto. Além disso, não pode ser descartada a presença de compostos extrativos lipofílicos (Anca-Couce *et al.*, 2016).

Em relação aos extrativos do bagaço de cana antes da pirólise, há uma predominância de carboidratos nos extrativos hidrofílicos (89,1%), dos quais 19,3% corresponde ao isômero talose e 62,0% foram carboidratos não identificados (Tabela A1). Alguns esteroides, como campesterol, stigmasterol e β -sitosterol, também foram identificados nos extrativos do bagaço de cana obtidos, porém em quantidades reduzidas, totalizando apenas 1,0%. Além dos carboidratos, também foram identificados aromáticos (~7%), ácidos (~2%) e álcool (~1%). Com a pirólise, os sacarídeos foram transformados principalmente em CO₂ (~25%), fenóis (~18%) e furanos (~19%). No caso dos fenóis, observou-se que a principal fonte foram os sacarídeos, já que o teor de aromáticos aumentou quando a pirólise ocorreu com a biomassa sem os extrativos.

Os teores de ácidos identificados nos extrativos hidrofílico de bagaço de cana totalizaram 8,6%, sendo que 76,7% correspondeu ao ácido 4-hidroxicinâmico, o qual pode ter contribuído para a formação dos álcoois, aldeídos e cetonas. Enquanto o ácido gálico foi identificado no extrativo do resíduo de eucalipto, como também foi observado por Barbosa *et al.* (2005).

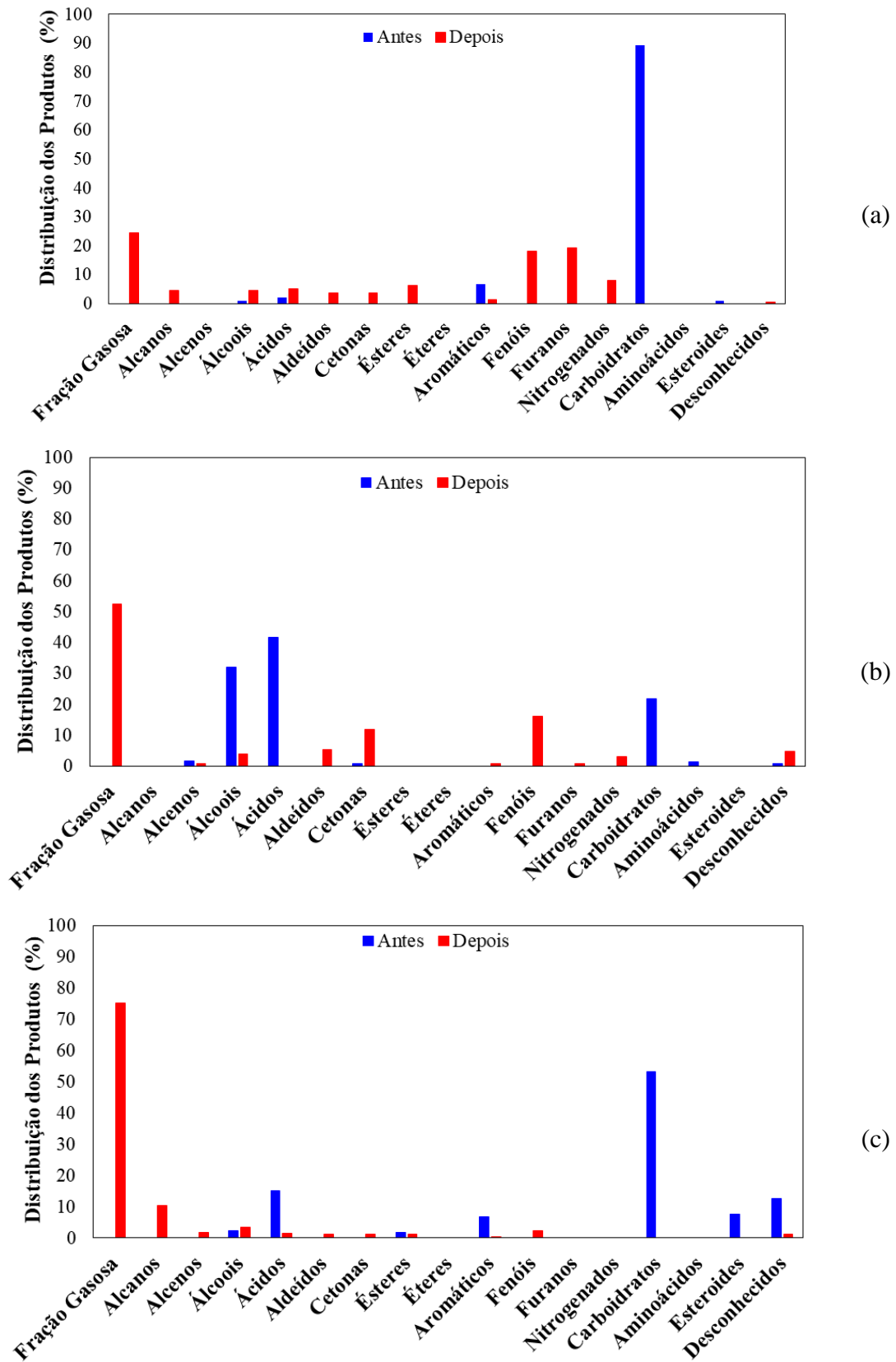


Figura 11. Famílias de compostos identificados de extrativos hidrofílicos de bagaço de cana (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto (c), antes e após micropirólise.

A pirólise dos extrativos do bagaço de cana (Tabela A2) gerou uma quantidade considerável de compostos fenólicos, sendo o 2,6-dimetoxi-fenol o principal composto, com um teor de 5,5%. Dos compostos nitrogenados (8,0%), o N-metil-N-nitroso-p-toluidina representa cerca de 7,6% e, em relação aos ésteres, 5,8% foram associados ao diisooctilftalato. Além disso, ao submeter os extrativos hidrofílicos à pirólise, uma quantidade substancial de furanos foi produzida (19,4%), dos quais 15,8% corresponderam a 2,3-di-hidro-benzofurano. A presença de substâncias como furfural, 3-metil-2(5H)-furanona, 2,3-di-hidro-benzofurano, 5-hidroximetilfurfural e ciclopentenona evidencia a ocorrência de um processo de decomposição térmica de carboidratos solúveis em água, como a glicose, e representam os principais produtos resultantes da pirólise de sacarídeos (Demirbas, 2000; Peng *et al.*, 2021).

Com relação ao resíduo de sisal antes da pirólise (Tabela A1), os teores de álcoois (32,0%), ácidos (41,8%) e carboidratos (21,8%) totalizaram 95,6%. O glicerol correspondeu a 98,1% dos álcoois, enquanto nos ácidos, o ácido 2-hidroxi-propiónico equivaleu a 94,3% do conjunto total de ácidos identificados nos extrativos hidrofílicos. Adicionalmente, os aminoácidos e alcenos foram obtidos exclusivamente nos extrativos hidrofílicos do resíduo de sisal. Entre os carboidratos identificados, o isômero do glucitol foi o que mais prevaleceu, representando 7,8% da composição. Também foram identificados álcoois (~32%) apresentando o glicerol como principal composto (31,4 %) e, os sacarídeos (~22%). Após a pirólise dos extrativos, foram observados principalmente em CO₂ (~53%), fenóis (~16%), cetonas (~12%) e aldeídos (~5%). O ácido 2-hidroxi-propiónico é também conhecido como ácido láctico e trata-se de uma molécula pequena, como mostrado na Figura 12, tal composto pode ter sido responsável pela formação da fração gasosa. Entre os principais compostos fenólicos, destacaram-se o p-cresol e o 4-butil-fenol, com teores de 4,9% e 3,2%, respectivamente, enquanto o acetaldeído representou 3,9% do total de aldeídos identificados. Provavelmente, uma parte dos álcoois foi transformado em aldeídos e cetonas por oxidação em meio ácido, enquanto os ácidos carboxílicos podem ter sofrido uma descarboxilação para formar CO₂ e, os sacarídeos, em aromáticos.

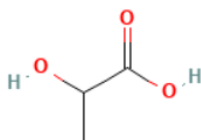
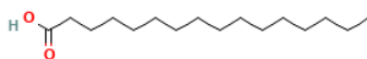


Figura 12. Estrutura química do ácido 2-hidroxi-propiónico identificado nos extrativos do resíduo de sisal

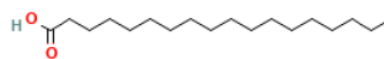
Os extrativos hidrofílicos de resíduos de eucalipto antes da pirólise revelaram uma maior diversidade de compostos com diversos grupos funcionais, em contraste com àqueles

provenientes do bagaço de cana, que eram predominantemente formados por carboidratos. Além disso, destaca-se que o mono 2-etilhexilftalato foi o único éster identificado, sendo obtido de forma exclusiva por meio da extração dos resíduos de eucalipto. Como no bagaço de cana, também foram encontrados esteroides nos extrativos hidrofílico de resíduo de eucalipto. O esteroide encontrado foi o β -sitosterol com teor de 7,8%, que segundo Barbosa *et al.* (2005), é a espécie predominante em extrativos de madeira como no caso do resíduo de eucalipto.

Os principais grupamentos químicos dos extrativos hidrofílicos de resíduos de eucalipto antes da pirólise foram os sacarídeos (~54%), ácidos (~16%), esteroides (~8%) e aromáticos (~7%), que foram transformados por pirólise, preferencialmente em CO₂ (~76%) e alcanos (~10%). Os principais ácidos encontrados antes da pirólise foram os ácidos láctico (2,9%), ácido palmítico (4,7%) e ácido esteárico (6%) (Tabela A1). Os ácidos palmítico e esteárico são formados por uma longa cadeia linear (Figura 13), podendo ser os principais responsáveis pela formação dos alcanos e fração gasosa após a micropirólise. Os componentes extraídos da madeira aceleram o processo de degradação, resultando em um aumento na taxa de conversão a baixas temperaturas. Isso, por sua vez, diminui a estabilidade térmica da madeira (Poletto, 2016).



Ácido palmítico



Ácido esteárico

Figura 13. Estrutura química dos ácidos palmítico e esteárico identificados nos extrativos do resíduo de eucalipto

A partir da análise das composições dos extrativos hidrofílicos é esperado que o conjunto mais vantajoso para a produção de bio-óleo provém do bagaço da cana-de-açúcar. Essa expectativa fundamenta-se na menor proporção da fração gasosa e na maior presença de compostos passíveis de serem aproveitados tanto como combustível quanto como insumos para outras indústrias.

5.3.2. Pirólise Analítica da Biomassas Original e Extraídas

Os bio-óleos são constituídos de espécies que pertencem a diversos grupamentos químicos, cujas concentrações variam de acordo com a biomassa pirolisada (Wang *et al.*, 2010), a exemplo do bagaço de cana, resíduo de sisal e resíduo de eucalipto. A Figura 14 apresenta as

porcentagens dos grupamentos químicos dos bio-óleos, antes e após a extração. Os espectros provenientes do CG-MS estão apresentados no Apêndice.

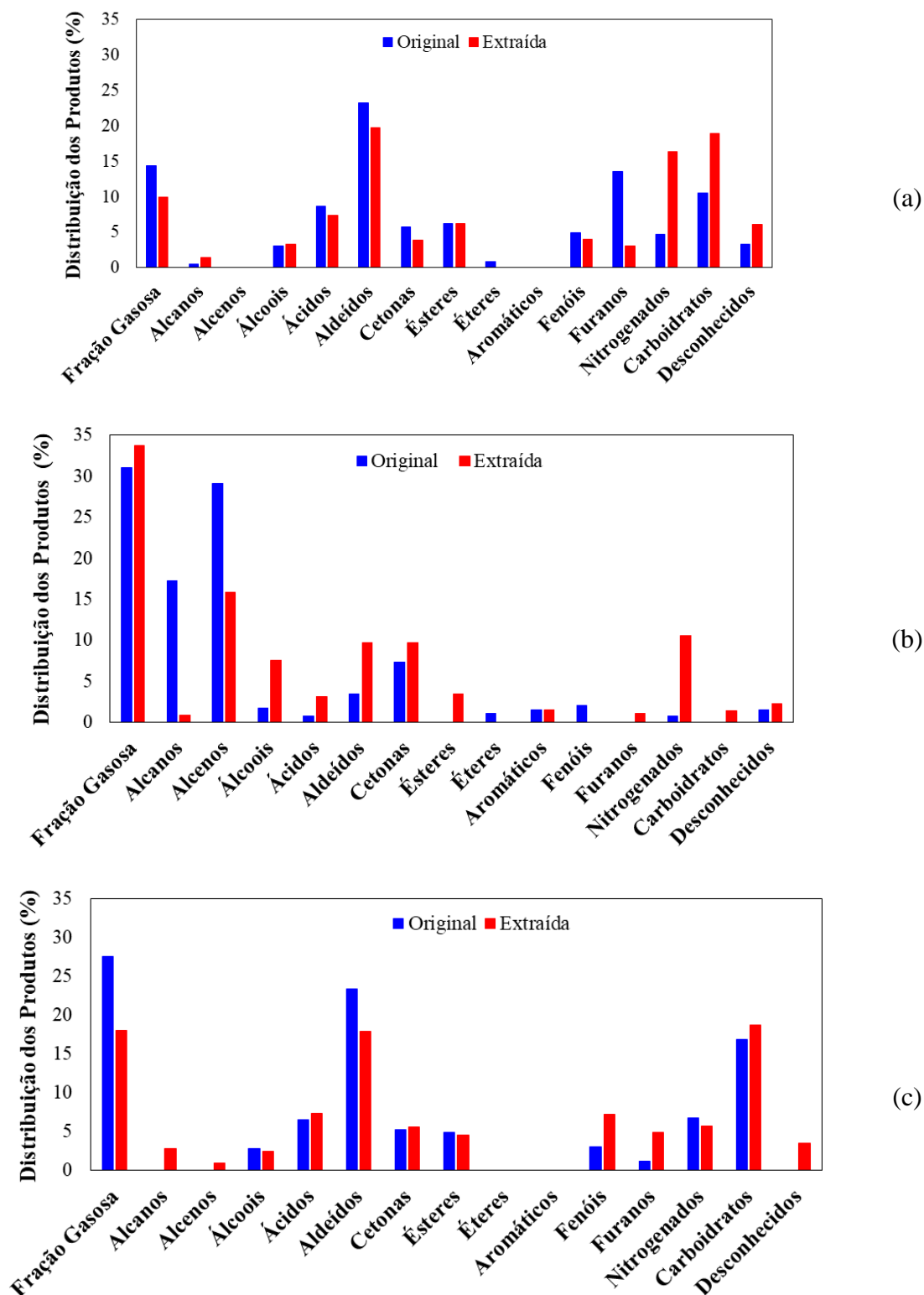


Figura 14. Famílias de compostos identificadas no bio-óleo de bagaço de cana (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto, antes e após a extração

A Figura 14 foi construída com base nos dados contidos nas Tabelas A3 e A4 (Apêndice), relativos à micropirólise das biomassas à 550 °C. Nessa condição, as espécies de maiores frações para o bio-óleo obtido das biomassas originais do bagaço de cana e resíduo de eucalipto foram os gases não-condensáveis, aldeídos e sacarídeos; e, para o resíduo de sisal, foram os gases não-condensáveis, alcanos e alcenos. A produção dos gases não-condensáveis se destacou na pirólise das três biomassas estudadas, provavelmente, devido à elevada temperatura de reação, que propiciou um maior craqueamento das moléculas. O resíduo de sisal apresentou maior teor de fração gasosa (31,0%), enquanto o bagaço de cana teve um teor menor (14,4%). A fração gasosa é composta de dióxido de carbono para todas as biomassas, porém também foi encontrada uma pequena quantidade de óxido nítrico (NO), como produto da micropirólise do bagaço de cana. O CO₂ é formado principalmente pela decomposição primária de celulose e hemicelulose em temperaturas mais baixas (Amutio *et al.*, 2015), entretanto os extrativos também participam ativamente da produção de CO₂ (Wan *et al.*, 2019), já que a concentração deste gás aumenta com o aumento do teor de extrativos da biomassa (resíduo de sisal > resíduo de eucalipto > bagaço de cana).

Ao comparar os bio-óleos das biomassas originais com os respectivos das biomassas extraídas, é possível notar uma correlação semelhante com as concentrações de CO₂, sendo maior para o resíduo de sisal, seguido do resíduo de eucalipto e bagaço da cana-de-açúcar. Adicionalmente, a diminuição dos extrativos no bagaço da cana-de-açúcar e no resíduo de eucalipto resultou na redução da produção da fração gasosa. No entanto, para o bio-óleo proveniente do resíduo de sisal, observou-se um leve aumento. Essa variação pode ser atribuída às reações secundárias favorecendo a formação desse gás.

Os hidrocarbonetos costumam ser o principal foco de estudo na pirólise da biomassa, devido ao seu alto valor como componentes de combustíveis e produtos químicos para veículos (Wan *et al.*, 2019). Ainda em relação aos bio-óleos obtidos a partir da biomassa original, uma observação significativa foi a de que o bio-óleo proveniente do resíduo de sisal continha uma porcentagem elevada de hidrocarbonetos, abrangendo alifáticos, alicíclicos e aromáticos, cuja composição se diferenciava claramente de outros tipos de bio-óleos (Fig. 16). Os níveis de alcanos e alcenos no bio-óleo do resíduo de sisal foram significativos, representando quase metade da produção total, com 46,3% (Tabela A3). Por outro lado, o bio-óleo do bagaço de cana apresentou baixos teores desta classe de orgânicos, com apenas 0,4% e o do resíduo de eucalipto não identificou nenhum desses compostos. Conforme Mészáros *et al.* (2007), os hidrocarbonetos podem estar presentes como compostos livres ou como constituintes de ceras

na amostra. Conseqüentemente, eles podem ser formados pela degradação da cadeia alquílica radical ou pela cisão do éster.

No caso específico do bio-óleo do resíduo de sisal original (Figura 14 (b)), os teores de alcanos e alcenos corresponderam a de 17,2% e 29,1%, respectivamente. No entanto, após o processo de extração, houve uma notável redução desses valores, chegando a 95,3% nos alcanos e 45,4% nos alcenos (Tabela A4), cujo resultado se justifica pela maior concentração dos precursores nos extrativos hidrofílicos.

O único composto detectado entre os ácidos foi o ácido acético em todos os bio-óleos obtidos (original e extraído) (Tabelas A3 e A4). Segundo Wan *et al.* (2019), o ácido acético é degradado principalmente da hemicelulose e, subordinadamente, da celulose, o que justifica o teor de ácido acético ser tão baixo para o resíduo de sisal (0,76%) em relação ao bagaço de cana (8,6%) e o resíduo de eucalipto (6,4%), para as biomassas originais. Os níveis de concentração de ácido acético estão dentro do esperado, considerando que a literatura indica uma variação de 3,3 – 6,3 % para o resíduo de eucalipto (Oasmaa *et al.*, 2010; Amutio *et al.*, 2015) e níveis baixos para a as biomassas provenientes de folhas, como é o caso do resíduo de sisal (He *et al.*, 2012).

Conforme Demirbas (2000), o ácido acético é formado pela eliminação de grupos acetil originalmente ligados à unidade xilose. Entretanto, a variação da concentração deste ácido produzidos pela biomassa com e sem extrativos hidrofílicos é muito pequena, sugerindo que os grupos acetil têm suas origens ligadas à unidade xilose, mas também aos extrativos. No caso do bagaço de cana, uma pequena quantidade se origina dos extrativos (1,3%) e, no caso do resíduo do sisal e resíduo do eucalipto, uma pequena quantidade é oriunda da xilose (2,4% e 0,8%, respectivamente).

Os aldeídos foram produzidos a partir da celulose e hemicelulose (He *et al.*, 2012), mas também são produzidos pelos extrativos hidrofílicos, como indica a Figura 12. Para o bagaço de cana e resíduo de eucalipto, a produção de aldeídos foi derivada da celulose e hemicelulose, porém para o resíduo de eucalipto, tais compostos originaram principalmente dos extrativos hidrofílicos.

Uma baixa concentração de cetonas surgiu da pirólise de biomassas, sendo que o resíduo de sisal se destacou como o principal produtor (7,3%). Esse fenômeno pode ser atribuído à interação entre a celulose e a hemicelulose, enquanto simultaneamente ocorre a inibição de furanos, uma vez que esses são produtos característicos da pirólise da celulose. Pode-se inferir que a interação celulose-hemicelulose suprime os processos de desidratação e abertura do anel dos monômeros C6. Por outro lado, essa interação promove a abertura do anel dos monômeros

C5, resultando na formação de estruturas C-C que, posteriormente, ciclizam para originar ciclopentenonas, visto que, há um aumento da presença relativa de compostos de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, como cetonas e álcoois, originados da clivagem parcial das cadeias lineares C-C (Xue *et al.*, 2023).

A pirólise do bagaço de cana resulta em bio-óleos que possuem níveis mais elevados de fenóis (4,9%) em comparação com o resíduo de sisal (2,0%). Essa diferença é devido à menor quantidade de lignina presente nessa biomassa em comparação com as outras (He *et al.*, 2012). No bio-óleo do resíduo de eucalipto há um aumento significativo na quantidade de fenóis que variou de 2,9% para 7,2% com a ausência dos extrativos hidrofílicos. Heidari *et al.* (2014) também identificaram vários compostos fenólicos no bio-óleo de eucalipto. Segundo Amutio *et al.* (2015) os fenóis são formados pela despolimerização da lignina, um componente estrutural presente na biomassa original. Conforme Heidari *et al.* (2014), são matérias-primas essenciais para as indústrias químicas, pois são usados na fabricação de resina de fenol, formaldeído, substâncias explosivas, corantes e medicamentos.

Compostos nitrogenados também foram detectados, incluindo o 4-Metil-2-oxopentanonitrila, que estava presente em todos os tipos de bio-óleo, sendo mais proeminente no caso do resíduo de eucalipto na ausência dos extrativos hidrofílicos. No entanto, esse composto foi identificado em quantidades muito pequenas no bio-óleo do resíduo de sisal original. De maneira geral, foi observado um aumento na concentração de compostos nitrogenados. Para o bagaço de cana-de-açúcar, esse aumento foi devido à formação do composto n-metil-n-nitroso-p-toluidina, com um teor de 10,4% e, para o resíduo de sisal, foi a formação dos compostos 3-aminopropionitrila (4,7%) e 1-(tetrazol-2-il)etanona (4,6%). Wan *et al.* (2019) também observaram que os extrativos hidrofílicos se comportam de forma diferente em relação a produção de compostos nitrogenados.

Os sacarídeos são produtos iniciais da degradação da holocelulose (celulose e hemicelulose), por isso foi detectada uma concentração significativa destes compostos principalmente nos bio-óleos provenientes do bagaço de cana original (10,5%) e extraído (18,9%), e do resíduo de eucalipto original (16,9%) e extraído (18,8%) (Tabelas A1 e A2), uma vez que apresentaram teores de holocelulose de 67,0% e 55,9%, respectivamente. Os principais compostos encontrados nos bio-óleos, quando as biomassas continham os extrativos hidrofílicos, foram D-allose e 1,6-anidro- β -D-glucopirranose, para o bagaço de cana e o resíduo de eucalipto, respectivamente. No entanto, com a redução dos extrativos hidrofílicos, os respectivos bio-óleos apresentaram concentrações elevadas de D-allose. Tais resultados

indicaram que os extrativos inibiram a formação deste mono-açúcar que é instável (Wan *et al.*, 2019).

Heidari *et al.* (2014) concluíram que as várias espécies contidas no bio-óleo são provenientes da pirólise da celulose, hemiceluloses e lignina, entretanto desconsideraram a ação dos extrativos mostrados na Figura 12, que exhibe variações positivas e negativas nas concentrações dos grupamentos químicos dos bio-óleos. Os aumentos das concentrações de nitrogenados e sacarídeos em todas as biomassas, podem ter ocorrido porque as biomassas com menos extrativos são responsáveis pela produção da maior parte das espécies contidas no grupo químico em observação e pela menor quantidade de voláteis, já que a massa pirolisada é menor devido a extração. A diminuição da concentração é explicada a partir de uma lógica contrária a anterior. As concentrações dos grupamentos referentes à biomassa após a extração diminuem como aldeídos (bagaço da cana-de-açúcar e resíduo de eucalipto) e alcanos e alcenos (resíduo de sisal) porque os extrativos contêm a maior parte dos precursores das espécies contidas nos grupamentos.

Os principais componentes orgânicos incluem fenóis, especialmente cetonas, como ciclopentanonas, com uma presença significativa de furanos, ácidos e sacarídeos. Esses compostos podem ser utilizados para a produção de resinas renováveis de fenol-formaldeído, como combustível em caldeiras, turbinas e motores. Após processos de atualização, como hidrodessoxigenação ou atualização catalítica, também podem ser empregados na produção de combustíveis e produtos químicos. Além disso, há a possibilidade de utilização na produção de hidrogênio por meio de processos de reforma a vapor. Além disso, esses bio-óleos têm potencial aplicação como fonte de produtos químicos nas indústrias farmacêutica, agrícola e alimentar.

Dessa forma, a pirólise dessas biomassas é viável em grande escala, possibilitando a valorização sustentável de resíduos florestais disponíveis em diversas localidades. Isso resultaria em um bio-óleo padronizado, sujeito a melhorias por meio das rotas mencionadas anteriormente, contribuindo para reduzir a dependência de um suprimento uniforme de matéria-prima.

6. CONCLUSÃO

As composições/propriedades dos bio-óleos são bastante diferentes conforme o tipo de biomassa. Esta diferença é ainda maior ao comparar o bio-óleo do resíduo de sisal com os provenientes das demais biomassas avaliadas. Isso ocorre devido à quantidade de extrativos presentes neste bio-óleo, posto que se trata de um material proveniente de folhas.

Antes de pirolisados, os extrativos hidrofílicos apresentavam altos teores de sacarídeos em todas as amostras, sendo que a maior quantidade foi encontrada no bagaço de cana, seguido do resíduo de eucalipto e em quantidade bem menor no resíduo de sisal. Outras espécies foram detectadas como, por exemplo, aromáticos (bagaço de cana), álcoois e ácidos (resíduo de sisal) e ácidos, álcoois, aromáticos, esteroides (resíduo de eucalipto).

A maior parte dos compostos pertencentes aos extrativos hidrofílicos possuem caráter polar, e apenas uma pequena fração tem características lipofílicas, o que já era esperado devido à polaridade dos solventes utilizados. Nos extrativos do bagaço de cana, todos os sacarídeos foram pirolisados, surgindo várias outras espécies, principalmente, CO₂, furans e aromáticos. No resíduo de sisal, os extrativos eram majoritariamente compostos por álcoois, ácidos e sacarídeos que foram completamente pirolisados contribuindo para a formação de CO₂, aldeídos, cetonas e aromáticos. Para o resíduo de eucalipto, surgiram gases não condensáveis e alcanos, tendo outras espécies em quantidades muito reduzidas. Também foram identificadas uma maior produção de gases para o resíduo de eucalipto seguido do resíduo de sisal e bagaço de cana.

A avaliação dos espectros do CG-MS mostrou que os extrativos hidrofílicos desempenham um papel importante na pirólise da biomassa, pois foram os principais contribuintes para a formação de fenóis e furanos em todas as biomassas. No caso do bio-óleo do resíduo de sisal, os extrativos hidrofílicos também contribuíram para a produção de hidrocarbonetos alifáticos. Além disso, também foram identificados componentes químicos de valor, a exemplo do furfural, o qual possuem vastas aplicações nos campos da síntese química, indústria de alimentos e setor farmacêutico. Os extrativos hidrofílicos também se comportaram de forma diferente na formação de compostos nitrogenados, pois as concentrações desses compostos foram maiores nos bio-óleos obtidos a partir da biomassa com a redução dos extrativos.

Notavelmente, a quantidade de compostos presentes no bio-óleos do resíduo de sisal é superior em relação aos compostos presentes nos bio-óleos produzidos a partir do bagaço

de cana e do resíduo de eucalipto, em parte devido ao aumento da fração de extrativos hidrofílicos, que incluem outros compostos, os quais não foram identificados devido às limitações dos solventes utilizados e também pela presença dos extrativos lipofílicos.

Não é viável substituir o petróleo pelos bio-óleos devido à elevada acidez desses produtos, causada pela presença significativa de compostos oxigenados. Embora a biomassa extraída contenha uma menor quantidade desses compostos, não é possível afirmar a adequação do bio-óleo resultante para esse propósito. Isso se deve à impossibilidade da realização da pirólise rápida dessas biomassas na planta piloto, o que, por conseguinte, impossibilitou as caracterizações físico-químicas dos bio-óleos correspondentes. Também não é possível afirmar existe necessidade de se retirar os extrativos devido aos mesmos motivos citados anteriormente.

7. REFERÊNCIAS

- Ahmed, G.; Kishore, N. Fuel phase extraction from pyrolytic liquid of *Azadirachta indica* biomass followed by subsequent characterization of pyrolysis products. **Renewable Energy**, 219, 119460. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2023.119460>.
- Albuquerque, C. Estudo avalia manejo de resíduos florestais em área de eucalipto. **Jornal da USP**, São Paulo, 2017. Disponível em <https://jornal.usp.br/?p=95589>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2022
- Amutio, M.; Lopez, G.; Alvarez, J.; Olazar, M.; Bilbao, J. Fast pyrolysis of eucalyptus waste in a conical spouted bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 225-232, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.030>.
- Anca-Couce, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41-79. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>.
- Anca-Couce, A.; Brunner, T.; Kanzian, W.; Obernberger, I.; Trattner, K. Characterization and condensation behaviour of gravimetric tars produced during spruce torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 173-179. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.020>.
- Araldi, R.; Silva, F. M. L.; Ono, E. O.; Rodrigues, J. D. Florescimento em cana-de-açúcar. **Ciência Rural**, v. 40, n. 3, p. 694-702, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-84782010005000033>.
- Assumpção, S. M. N. De; Pontes, L. A. M.; Carvalho, L. S. De; Campos, L. M. A.; Andrade, J. C. F. De; Silva, E. G. Da. Pre-Treatment Combined H₂SO₄/H₂O₂/ NaOH to Obtain the Lignocellulosic Fractions of Sugarcane Bagasse. **Revista Virtual de Química**, v. 8, p. 803-822, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20160059>.
- Balat, M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: reactions of pyrolysis. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 30, n. 7, p. 620-635, 2008. <http://dx.doi.org/10.1080/15567030600817258>.
- Barbosa, L. C. de A.; Maltha, C. R. Á.; Cruz, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *eucalyptus grandis*. **Ciência e Engenharia**. v. 15, n. 2, p. 13-20, 2005.
- Barbosa, P. S. **Procedimentos para Caracterização Química do Bagaço de Cana-De-Açúcar: Estudos para Otimização e Padronização**. 60 f. Dissertação (Magister Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2018.
- Belgiorno, V.; Feo, G. De; Della Rocca, C.; Napoli, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v. 23, n. 1, p. 1-15, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x\(02\)00149-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x(02)00149-6).

Bridgwater, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/s1385-8947\(02\)00142-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1385-8947(02)00142-0).

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

Broeren, M. L. M.; Dellaert, S. N. C.; Cok, B.; Patel, M. K.; Worrell, E.; Shen, L. Life cycle assessment of sisal fibre – Exploring how local practices can influence environmental performance. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 818-827, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.073>.

Canilha, L.; Santos, V. T. O.; Rocha, G. J. M.; Silva, J. B. A.; Giulietti, M.; Silva, S. S.; Felipe, M. G. A.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. F.; Carvalho, W. A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 38, n. 9, p. 1467-1475, 2011. <http://dx.doi.org/10.1007/s10295-010-0931-2>.

Cao, J.; Yang, J.; Yang, Y.; Wang, Z. Enhanced enzymatic hydrolysis of sisal waste by sequential pretreatment with UV-catalyzed alkaline hydrogen peroxide and ionic liquid. **Renewable Energy**, v. 169, p. 1157-1165, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2021.01.075>.

Cardoso, M. S. Panorama Tecnológico de Uso de Resíduos do Sisal. **Semioses**, v. 13, n. 3, p. 13-23, 2019. <http://dx.doi.org/10.15202/1981996x.2019v13n3p13-23>.

Carrier, M.; Joubert, J.-E.; Danje, S.; Hugo, T.; Görgens, J.; Knoetze, J. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 129-138, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.134>.

Chu, S.; Subrahmanyam, A. V.; Huber, G. W. The pyrolysis chemistry of a β -O-4 type oligomeric lignin model compound. **Green Chem.**, v. 15, n. 1, p. 125-136, 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/c2gc36332a>.

Costa, F. H. M. **Caracterização da Composição Química de Extratos de Boldos in Natura e Produtos Comerciais Derivados do Boldo**. 66 p. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2017.

Dai, L.; Wang, Y.; Liu, Y.; He, C.; Ruan, R.; Yu, Z.; Jiang, L.; Zeng, Z.; Wu, Q. A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Science of the Total Environment**, v. 749, p. 142386, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142386>.

Dai, L.; Wang, Y.; Liu, Y.; Ruan, R.; He, C.; Yu, Z.; Jiang, L.; Zeng, Z.; Tian, X. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: a state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 20-36, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.015>.

Debiagi, P. E. A.; Pecchi, C.; Gentile, G.; Frassoldati, A.; Cuoci, A.; Faravelli, T.; Ranzi, E. Extractives Extend the Applicability of Multistep Kinetic Scheme of Biomass Pyrolysis.

Energy & Fuels, v. 29, n. 10, p. 6544-6555, 2015. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01753>.

Demirbas, A., Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Convers. Manage**, v. 41, p. 633-646. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2).

Dhyani, V.; Bhaskar, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.

Eke, J.; Onwudili, J. A.; Bridgwater, A.V. Influence of moisture contents on the fast pyrolysis of trommel fines in a bubbling fluidized bed reactor. **Waste Biomass Valoriz**, v. 11, p. 3711–3722. 2020. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00560-2>.

Gominho, J.; Lourenço, A.; Marques, A. V.; Pereira, H. An extensive study on the chemical diversity of lipophilic extractives from Eucalyptus globulus wood. **Phytochemistry**, v. 180, p. 112520. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phytochem.2020.112520>.

Gondim, T. M. de S. E.; Souza, L. C. de. **Caracterização de Frutos e Sementes de Sisal**. Circular Técnica 127. Embrapa, Campina Grande, PB, p. 6. 2009.

Grotto, C. G. L.; Costa, A. M. F.; Colares, C. J. G.; Pereira, D. H. Caracterização da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar com vistas energéticas. **Forscience**, v. 9, n. 1, p. 1-16, 2021. <http://dx.doi.org/10.29069/forscience.2021v9n1.e928>.

Guedes, R. E.; Luna, A. S.; Torres, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 134-149, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>.

Guo, X.-J.; Wang, S.-R.; Wang, K.-G.; Liu, Q.; Luo, Z.-Y. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42-46, 2010. [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5813\(10\)60019-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-5813(10)60019-9).

Hameed, S.; Sharma, A.; Pareek, V.; Wu, H.; Yu, Y. A review on biomass pyrolysis models: kinetic, network and mechanistic models. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, p. 104-122, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.008>.

He, M.; Mourant, D.; Gunawan, R.; Lievens, C.; Wang, X. S.; Ling, K.; Bartle, J.; Li, C. Z. Yield and properties of bio-oil from the pyrolysis of mallee leaves in a fluidised-bed reactor. **Fuel**, v. 102, p. 506–513. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.003>.

Heidari, A.; Stahl, R.; Younesi, H.; Rashidi, A.; Troeger, N.; Ghoreyshi, A. A. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2594-2602, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.046>.

Hoang, N. V.; Furtado, A.; Donnan, L.; Keeffe, E. C.; Botha, F. C.; Henry, R. J. High-Throughput Profiling of the Fiber and Sugar Composition of Sugarcane Biomass. **Bioenergy Research**, v. 10, n. 2, p. 400-416, 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-016-9801-8>.

Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/cr068360d>.

Hsing, T. Y.; Paula, N. F. de; Paula, R. C. de. Características Dendrométricas, Químicas e Densidade Básica da Madeira de Híbridos de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 1, p. 273-283, 2016. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509821119>.

Islam, M. R.; Parveen, M.; Haniu, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4162-4168. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.137>.

Jambeiro, T. A.; Silva, M. F. S.; Pereira, L. G. G.; Vasconcelos, D. Da S.; Silva, G. B.; Figueirêdo, M. B.; Lima, S. B.; Pires, C. A. M. Fast Pyrolysis of Sisal Residue in a Pilot Fluidized Bed Reactor. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 9, p. 9478-9492, 2018. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01718>.

Jiang, G.; Nowakowski, D. J.; Bridgwater, A. V. Effect of the Temperature on the Composition of Lignin Pyrolysis Products. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4470-4475, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/ef100363c>.

Kaczor, Z.; Buliński, Z.; Werle, S. Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: a review. **Renewable Energy**, v. 159, p. 427-443, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.110>.

Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.

Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T.; He, J.; Kumar, R.; Lu, Q. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: a review of variations in process factors and system structure. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110305, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2020.110305>.

Kappler, G.; de Souza, D.M.; Moraes, C.A.M.; Modolo, R.C.E.; Brehm, F.A.; Wander, P.R.; da Cruz Tarelho, L.A. Conversion of Lignocellulosic Biomass Through Pyrolysis to Promote a Sustainable Value Chain for Brazilian Agribusiness. In *Lignocellulosic Biorefining Technologies*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2020; pp. 265–283. <https://doi.org/10.1002/9781119568858.ch12>.

Karaseva, V.; Bergeret, A.; Lacoste, C.; Ferry, L.; Fulcrand, H. Influence of Extraction Conditions on Chemical Composition and Thermal Properties of Chestnut Wood Extracts as Tannin Feedstock. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, p. 17047-17054. 2019. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03000>.

Kuchelmeister, C.; Bauer, S. Rapid Small-Scale Determination of Extractives in Biomass. **Bioenergy Research**, v. 8, n. 1, p. 68-76, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12155-014-9493-x>.

LEE, Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K. S.; YANG, W.; PARK, Y.-K.; JUNG, J.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196-201, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135>.

Lima, C. S. S.; Conceição, M. M.; Silva, F. L. H.; Lima, E. E.; Conrado, L. S.; Leão, D. A. S. Characterization of acid hydrolysis of sisal. **Applied Energy**, v. 102, p. 254-259, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.061>.

Lindstrom, J. K.; Proano-Aviles, J.; Johnston, P. A.; Peterson, C. A.; Stansell, J. S.; Brown, R. C. Competing reactions limit levoglucosan yield during fast pyrolysis of cellulose. **Green Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 178-186, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/c8gc03461c>.

Lofrano, R. C. Z.; Oliveira, L. A. F. de. Análise do Desenvolvimento e Perspectivas Mundiais dos Biocombustíveis de Primeira e Segunda Geração. **E-Xacta**, v. 8, n. 2, p. 83-94, 2015. <http://dx.doi.org/10.18674/exacta.v8i2.1647>.

Lu, Q.; Yang, X.-L.; Zhu, Xi-F. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 191-198, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.003>.

Marafon, A. C. Análise quantitativa de crescimento em cana-de-açúcar: uma introdução ao procedimento prático. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, Aracaju., 2012.

Markom, M; Hasan, M; Daud, W; Singh, H; Jahim, J. Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn.: effects of solvents and extraction methods. **Separation And Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 487-496, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.003>.

Masarin, F.; Gurpilhares, D. B.; Baffa, D. C. Chemical composition and enzymatic digestibility of sugarcane clones selected for varied lignin content. **Biotechnol Biofuels**, 4, 55, 2011. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-55>

Mckendry, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 55-63, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00120-1).

Melzer, M.; Blin, J.; Bensakhria, A.; Valette, J.; Broust, F. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 448-460, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.027>.

Mendoza-Martinez, C.; Sermyagina, E.; Saari, J.; Ramos, V. F.; Vakkilainen, E.; Cardoso, M.; Rocha, E. P. A. Fast oxidative pyrolysis of eucalyptus wood residues to replace fossil oil in pulp industry. **Energy**, v. 263, p. 126076, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2022.126076>.

Mesa, L.; González, E.; Cara, C.; Ruiz, E.; Castro, E.; Mussatto, S. I. An approach to optimization of enzymatic hydrolysis from sugarcane bagasse based on organosolv pretreatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 8, p. 1092-1098, 2010. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2404>.

Mesa-Pérez, J. M. **Testes em uma planta de pirolise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. 189 p. Tese (Doutorado em Construções Rurais e Ambiente) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual e Campinas. Campinas. 2004.

Mészáros, E.; Jakab, E.; Várhegyi, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 61-70. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.007>.

Miranda, N. T.; Motta, I. L.; Maciel Filho, R.; Maciel, M. R. W. Sugarcane bagasse pyrolysis: a review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111394, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.111394>.

Mohapatra, S. S.; Singh, R. K. Production and characterization of the maximum liquid product obtained from co-pyrolysis of sugarcane bagasse and thermocol waste. **Cellulose**, v. 28, n. 7, p. 4223-4239, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03775-0>.

Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.

Mu, W.; Ben, H.; Ragauskas, A.; Deng, Y. Lignin Pyrolysis Components and Upgrading-Technology **Review. Bioenergy Research**, v. 6, n. 4, p. 1183-1204, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-013-9314-7>.

Muthu, S.; Renuga, S. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of 2-hydroxy-3-(2-methoxyphenoxy) propyl carbamate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 132, p. 313-325. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.009>.

Najafi, H.; Sani, A. G.; Sobati, M. A. A comparative evaluation on the physicochemical properties of sugarcane residues for thermal conversion processes. **Ind. Crop. Prod.**, v. 202, p. 117112. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117112>.

Nanduri, A.; Kulkarni, S. S.; Mills, P. L. Experimental techniques to gain mechanistic insight into fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: a state-of-the-art review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 111262, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.111262>.

Neto, J. M. Da S.; Júnior, A. U. A.; Lima, F. S.; Anjos, D. A. dos. Potencial de Fibras Lignocelulósicas para a Produção de Etanol de Segunda Geração. **Anais do 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química**, p. 1-9, 2015.

Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Gust, S.; Solantausta, Y. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 1. Effect of Extractives on Phase Separation of Pyrolysis Liquids. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 1, p. 1-12, 2002. <http://dx.doi.org/10.1021/ef020088x>.

Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 433-443. 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/ef020206g>.

Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Arpiainen, V.; Kuoppala, E.; Sipilä, K. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1380-1388, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/ef901107f>.

Oasmaa, A.; Sundqvist, T.; Kuoppala, E.; Garcia-Perez, M. Solantausta, Y., Lindfors, C., Paasikallio, V. Controlling the Phase Stability of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 4373-4381. 2015. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00607>.

Ohra-Aho, T.; Ghalibaf, M.; Alén, R.; Lindfors, C.; Oasmaa, A. Analysis of Lipophilic Extractives from Fast Pyrolysis Bio-Oils. **Energy & Fuels**, v. 36, p. 5797-5804. 2022. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04325>.

Orlando, U. S; Baes, A. U; Nishijima, W; Okada, M. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity. **Chemosphere**, v. 48, n. 10, p. 1041-1046, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00147-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00147-9).

Park, Y. C.; Kim, J. S. Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass. **Energy**, v. 47, n. 1, p. 31-35, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.010>.

Patwardhan, P. R.; Brown, R. C.; Shanks, B. H. Understanding the Fast Pyrolysis of Lignin. **Chemsuschem**, v. 4, n. 11, p. 1629-1636, 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100133>.

Peng, Y.; Tang, X.; Xuan, R.; Wang, L.; Dai, L.; Zhang, L.; Liao, F.; Li, H.; Li, X.; Shen, Y. Analysis of pyrolysis behaviors of biomass extractives via non-linear stepwise heating program based on Gaussian multi-peak fitting of differential thermogravimetric curve. **Thermochimica Acta**, v. 702, p. 178976. 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2021.178976>.

Pereira, L. G. G.; Pires, C. A. M. Effect of Temperature on the Flow Profile of the Bio-oil Produced from the Fast Pyrolysis of Sisal Residue. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2871-2878, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02799>.

Pereira, L. G. G.; Pires, C. A. M. Bio-Oil Viscosity of Sisal Residue: process and temperature influence. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 5115-5124, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03658>.

Philippini, R. R. **Variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar: caracterização química e hidrólise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas**. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2012.

Pimenta, E. M. **Extração de Glifosato e Ácido Aminometilfosfônico da Madeira de Eucalipto e Quantificação por HPLC-ICP-MS/MS**. 119 f. Dissertação (Mestre em Produção Vegetal) - Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros – MG, 2016.

Pinto, A. A. S.; Pereira, B. L. C.; Cândido, W. L.; Oliveira, A. C.; Carneiro, A. C. O.; Carvalho, A. M. M. L. Caracterização de pellets de ponteira de eucalipto. **Revista Ciência da Madeira - Rcm**, v. 6, n. 3, p. 232-236, 2015. <http://dx.doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v6n3p232-236>.

Poletto, M. Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 18, n. 3, p. 435-442. 2016. <http://dx.doi.org/10.4067/s0718-221x2016005000039>.

Pütün, A. E.; Özcan, A.; Pütün, E. Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 52, p. 33-49. 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/s0165-2370\(99\)00044-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0165-2370(99)00044-3).

Qian, Y.; Zuo, C.; Tan, J.; He, J. Structural analysis of bio-oils from sub-and supercritical water liquefaction of woody biomass. **Energy**, v. 32, p. 196-202. 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.027>.

Queiroga, V. de P.; Silva, O. R. R. F. da.; Medeiros, J. da C.; Franco, C. F. de O. Sisal (Agave sisalana, Perrine): Tecnologias de plantio e utilização. **A Barriguda**. 1ed. Campina Grande: AREPB, f. 217 2021.

Qiu, S.; Chen, C.; Wan, S.; Ling, H.; Wei, Y.; He, S.; Shi, H.; Mo, X. Microwave catalytic co-pyrolysis of sugarcane bagasse and *Chlorella vulgaris* over metal modified bio-chars: characteristics and bio-oil analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 110917, 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2023.110917>.

Rabiu, S. D.; Auta, M.; Kovo, A. S. An upgraded bio-oil produced from sugarcane bagasse via the use of HZSM-5 zeolite catalyst. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 589-594, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.09.001>.

Rambo, M. K. D.; Schmidt, F. L.; Ferreira, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696-703. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>.

Ridout, A. J.; Carrier, M.; Collard, F.-X.; Görgens, J. Energy conversion assessment of vacuum, slow and fast pyrolysis processes for low and high ash paper waste sludge. **Energy Conversion and Management**, v. 111, p. 103-114, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.12.043>.

Río, J. C. Del; Marques, G.; Lino, A. G.; Lima, C. F.; Colodette, J. L.; Gutiérrez, A. Lipophilic phytochemicals from sugarcane bagasse and straw. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 992-1000, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.064>.

Rocha, S. A. do N. **Extração em ponto nuvem com derivatização do surfactante: uma alternativa para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas naturais por cromatografia gasosa**. 100 f. Tese (Doutor em Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, Salvador - BA, 2013.

Rueda, S. M. G. **Pré-tratamento e Hidrólise Enzimática do Bagaço de Cana-de-açúcar**. 2010. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

dos Santos, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 480-490, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400009>.

Santos, J. R. S dos. **Estudo da biomassa torrada de resíduos florestais de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos**. 85 p. Dissertação (Mestre em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2012.

Şen, U.; Esteves, B.; Pereira, H. Pyrolysis and Extraction of Bark in a Biorefineries Context: a critical review. **Energies**, v. 16, p. 4848. 2023. <http://dx.doi.org/10.3390/en16134848>.

Sharma, M.; Singh, J.; Baskar, C.; Kumar, A. A comprehensive review of renewable energy production from biomass-derived bio-oil. **Biotechnologia**, v. 100, n. 2, p. 179-194, 2019. <http://dx.doi.org/10.5114/bta.2019.85323>.

da Silva, C. V. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 90 p. Dissertação de mestrado (Mestre em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2013.

Silva, D. J.; Queiroz, A.C. **Análise de alimentos: Métodos químicos e biológicos**. 3ª ed. UFV. Imprensa Universitária. Viçosa. Brasil. 2002.

da Silva, R. T.; Xavier, F. D.; de Medeiros, L. L.; da Silva, F. L. H.; Madruga, M. S.; da Conceição, M. M. Hydrothermal Treatment Of Sisal Bagasse. **Chemical Engineering Transactions**. The Italian Association of Chemical Engineering (AIDIC), v.64, p. 1-6, 2018.

da Silva, S. B.; Arantes, M. D. C.; de Andrade, J. K. B.; Andrade, C. R.; Carneiro, A. de C. O.; Protásio, T. de P. Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1870-1879, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.131>.

Silva, T. T. de L. **Análise da influência do catalisador de ni/mcm-41 no processo de pirólise rápida analítica (PY-GC/MS) do bagaço de sisal**. 104 f. Dissertação de mestrado (Mestre em Ciências Naturais e Biotecnologia.) - Universidade Federal de Campina Grande do Centro de Educação e Saúde, Cuité-PB, 2016.

Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. De A.; Gomide, J. L.; Reis, F. P.; Piló-Veloso, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622006000600016>.

Silvério, F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de eucalyptus e depósitos de pitch envolvidos na fabricação**. 180 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

Siriwardhana, M. Fractional condensation of pyrolysis vapours as a promising approach to control bio-oil aging: dry birch bark bio-oil. **Renewable Energy**, v. 152, p. 1121-1128, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.095>.

Sjostrom, E.; Alen, R.; **Analytical Methods in Wood Chemistry, pulping and paperking**. Springer: Berlin, Germany, 1998.

Souza, A. G.; de Lima, G. F.; Rodrigues, R. C. L. B.; Cesarino, I.; Leão, A. L.; Rosa, D. S. A New Approach for Conversion of Eucalyptus Lignocellulosic Biomass into Cellulose Nanostructures: a method that can be applied in industry. **Journal of Natural Fibers**, v. 18, n. 10, p. 1501-1511, 2019. <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2019.1691125>.

Stefanidis, S. D.; Kalogiannis, K. G.; Iliopoulou, E. F.; Michailof, C. M.; Pilavachi, P. A.; Lappas, A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143-150, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.013>.

Sukumar, V.; Manieniyam, V.; Sivaprakasam, S. Bio oil Production from Biomass using Pyrolysis and Upgrading - A Review. **International Journal of Chemtech Research**, v. 8, n. 1, p. 196-206, 2015.

Sun, J. X.; Sun, X. F.; Sun, R. C.; Su, Y. Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 195-204, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.02.002>.

Tappi T 264 cm - 97. Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Press, 1997.

Tappi T 204 cm - 97. Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Press, 1997.

Thammasouk, K.; Tandjo, D.; Penner, M. H. Influence of Extractives on the Analysis of Herbaceous Biomass. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 437-443. 1997. <http://dx.doi.org/10.1021/jf960401r>.

Tanger, P.; Field, J. L.; Jahn, C. E.; Defoort, M. W.; Leach, J. E. Biomass for thermochemical conversion: targets and challenges. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, p. 1-20, 2013. <http://dx.doi.org/10.3389/fpls.2013.00218>.

Thomas, A. L. Desenvolvimento da planta de cana-de-açúcar. Porto Alegre – RS. 2015. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/147567/000998097.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2022.

Vallejos, M. E.; Felissia, F. E.; Kruyeniski, J.; Area, M. C. Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 1-6, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.058>.

Wan, S.; Zheng, N.; Zhang, J.; Wang, J. Role of neutral extractives and inherent active minerals in pyrolysis of agricultural crop residues and bio-oil formations. **Biomass And Bioenergy**, v. 122, p. 53-62, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.010>.

Wang, S.; Ru, B.; Lin, H.; Sun, W. Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods. **Fuel**, v. 150, p. 243-251, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>.

Wang, Q.; Li X.; Wang K.; Zhu Y.; Wang S. Commercialization and Challenges for the Next Generation of Biofuels: **Biomass Fast Pyrolysis**, 978-1-4244-4813-5/10. 2010. <http://dx.doi.org/10.1109/APPEEC.2010.5448437>.

Wang, Y.; Wu, L.; Wang, C.; Yu, J.; Yang, Z. Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 14, p. 7190-7195, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.060>.

White, J. E.; Catallo, W. J.; Legendre, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1-33. 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>.

Xavier, F. D.; Bezerra, G. S.; Santos, S. F. M.; Oliveira, L. S. C.; Silva, F. L. H.; Silva, A. J. O.; Conceição, M. M. Evaluation of the Simultaneous Production of Xylitol and Ethanol from Sisal Fiber. **Biomolecules**, v. 8, n. 1, p. 2, 2018. <http://dx.doi.org/10.3390/biom8010002>.

Xiao, R.; Jin, B.; Zhou, H.; Zhong, Z.; Zhang, M. Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 3, p. 778-786, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.09.004>.

Xue, P.; Liu, M.; Yang, H.; Zhang, H.; Chen, Y.; Hu, Q.; Zhang, S.; Chen, H. Mechanism study on pyrolysis interaction between cellulose, hemicellulose, and lignin based on photoionization time-of-flight mass spectrometer (PI-TOF-MS) analysis. **Fuel**. v. 338, p. 127276. 2023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127276>.

Yang, S. I.; Wu, M. S.; Wu, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66, p. 162-171, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.063>.

Yang, X.; Zhao, Y.; Li, W.; Li, R.; Wu, Y. Unveiling the Pyrolysis Mechanisms of Hemicellulose: experimental and theoretical studies. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 4352-4360, 2019. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00482>.

Yang, H.; Li, S.; Liu, B.; Chen, Y.; Xiao, J.; Dong, Z.; Gong, M.; Chen, H. Hemicellulose pyrolysis mechanism based on functional group evolutions by twodimensional perturbation correlation infrared spectroscopy. **Fuel**, v. 267, p. 117302, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117302>.

Yang, X.; Huang, X.; Tan, S.; Chen, T.; Qin, X.; Chen, H.; Xi, J.; Yi, K. The complete chloroplast genome of *Agave sisalana*. **Mitochondrial Dna Part B**, v. 6, n. 7, p. 1855-185, 2021. <https://doi.org/10.1080/23802359.2021.1935345>.

Yin, C-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v.90, p. 1128-1132, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>.

Yogalakshmi, K. N.; Devi, T. P.; Sivashanmugam, P.; Kavitha, S.; Kannah, R. Y.; Varjani, S.; Adishkumar, S.; Kumar, G.; Banu, J. R. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: a

comprehensive review. **Chemosphere**, v. 286, p. 131824. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>.

Zanuncio, A. J. V.; Colodette, J. L.; Gomes, F. J. B.; Carneiro, A. De C. O.; Vital, B. R. Composição química da madeira de eucalipto com diferentes níveis de desbaste. **Ciência Florestal**, v. 23, n. 4, p. 755-760, 2013. <https://doi.org/10.5902/1980509812359>.

Zhang, X.; Liu, L.; Lin, C. Isolation, structural characterization and antioxidant activity of a neutral polysaccharide from Sisal waste. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 10-18, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.012>.

Zheng, M.; Wang, Z.; Li, X.; Qiao, X.; Song, W.; Guo, L. Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics. **Fuel**, v. 177, p. 130-141, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.008>.

Zhou, X.; Li, W.; Mabon, R.; Broadbelt, L. J. A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis. **Energy Technology**, v. 5, n. 1, p. 52-79, 2017. <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201600327>.

APÊNDICE I

Tabela A1. Constituintes químicos identificados nos extrativos hidrofilicos do bagaço de cana (CB), resíduo de sisal (RS) e resíduo de eucalipto (RE).

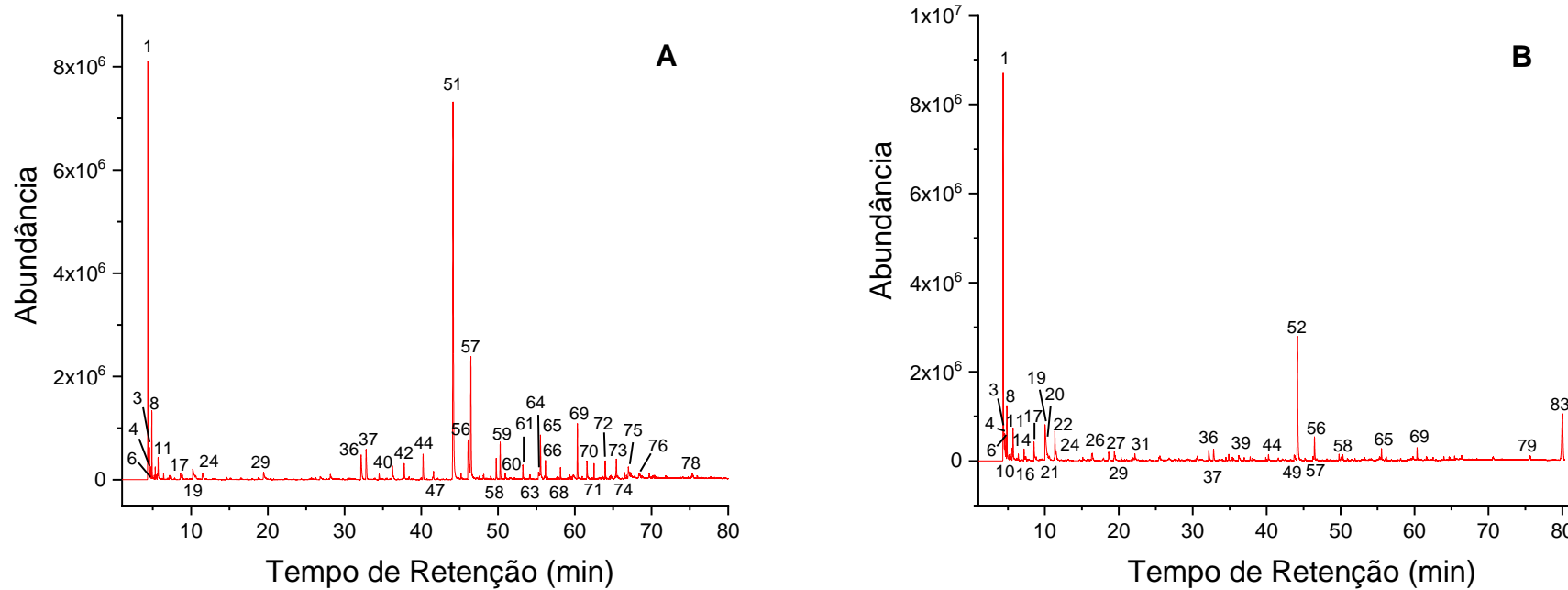
| Pico | TR* | Composto | Área (%) | | |
|------|-------|---|----------|------|------|
| | | | CB | RS | RE |
| 1 | 6,76 | Ni | Nd | Nd | 0,2 |
| 2 | 7,01 | Ácido 2-hidroxiopropanóico | Nd | 39,4 | Nd |
| 3 | 8,48 | L-alanina | Nd | 0,3 | Nd |
| 4 | 8,73 | Ácido láctico | Nd | Nd | 2,9 |
| 5 | 8,73 | Ácido 2-hidroxiopropanóico | 0,6 | Nd | Nd |
| 6 | 9,18 | L-Glicina | Nd | 0,1 | Nd |
| 7 | 9,57 | Ácido 4-oxopentanóico | Nd | 0,8 | Nd |
| 8 | 12,51 | L-Valina | Nd | 0,3 | Nd |
| 9 | 14,52 | L-Leucina | Nd | 0,3 | Nd |
| 10 | 14,67 | Glicerol | Nd | 31,5 | Nd |
| 11 | 15,25 | L-Isoleucina | Nd | 0,1 | Nd |
| 12 | 15,32 | L-Prolina | Nd | 0,1 | Nd |
| 13 | 16,90 | Ácido butanodióico | Nd | 0,8 | 0,3 |
| 14 | 16,52 | Glicerol | 1,1 | Nd | 2,4 |
| 15 | 18,43 | Ácido 2,3-dihidroxiopropanoico | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| 16 | 19,26 | Ni | Nd | Nd | 2,8 |
| 17 | 19,97 | 4-Hidroxibenzaldeído | 0,1 | Nd | Nd |
| 18 | 23,59 | Ácido hidroxibutanodióico | Nd | Nd | 0,4 |
| 19 | 25,25 | Batano-1,2,3-triol | Nd | 0,6 | Nd |
| 20 | 25,59 | L-Fenilalanina | Nd | 0,1 | Nd |
| 21 | 27,25 | Carboidrato (Ni) | Nd | Nd | 0,1 |
| 22 | 27,25 | Carboidrato (isômero de arabinofuranose) | 0,3 | Nd | Nd |
| 23 | 27,35 | Carboidrato (Ni) | Nd | Nd | 0,2 |
| 24 | 27,35 | Carboidrato (isômero de arabinose) | 0,2 | Nd | Nd |
| 25 | 27,82 | Carboidrato (isômero de xilose) | Nd | Nd | Nd |
| 26 | 28,07 | Carboidrato (isômero xilopirranose) | Nd | 0,2 | Nd |
| 27 | 28,22 | Carboidrato (Ni) | 0,6 | Nd | Nd |
| 28 | 29,01 | Carboidrato (Ni) | Nd | Nd | 0,1 |
| 29 | 29,01 | Carboidrato (isômero de arabinopirranose) | 0,2 | Nd | Nd |
| 30 | 29,43 | Carboidrato (Ni) | Nd | 1,4 | Nd |
| 31 | 30,26 | Carboidrato (Ni) | Nd | Nd | 1,7 |
| 32 | 31,58 | Carboidrato (Ni) | Nd | 1,0 | Nd |
| 33 | 31,89 | Carboidrato (isômero galactopirranose) | Nd | 0,4 | Nd |
| 34 | 32,48 | Carboidrato (Ni) | Nd | Nd | 0,4 |
| 35 | 32,48 | Carboidrato (Ni) | Nd | Nd | 2,1 |
| 36 | 32,57 | Carboidrato (Ni) | 6,7 | Nd | Nd |
| 37 | 32,71 | Carboidrato (isômero de talose) | Nd | 2,1 | Nd |
| 38 | 32,77 | Carboidrato (Ni) | Nd | Nd | 1,5 |
| 39 | 32,79 | Carboidrato (Ni) | 4,8 | Nd | Nd |
| 40 | 32,85 | Carboidrato (Ni) | 0,7 | Nd | Nd |
| 41 | 32,88 | Ácido 3,4-dihidroxibenzóico | Nd | Nd | 0,4 |
| 42 | 32,98 | Carboidrato (isômero de manose) | Nd | 0,6 | Nd |
| 43 | 33,54 | Carboidrato (Ni) | 0,9 | Nd | Nd |
| 44 | 33,57 | Carboidrato (Ni) | 14,8 | Nd | Nd |
| 45 | 33,60 | Carboidrato (isômero de glucitol) | Nd | 6,6 | Nd |
| 46 | 33,67 | Carboidrato (isômero de glucitol) | Nd | 1,2 | Nd |
| 47 | 34,64 | Carboidrato (Ni) | 1,4 | Nd | Nd |
| 48 | 34,70 | Carboidrato (isômero galactopirranose) | Nd | Nd | 5,1 |
| 49 | 34,70 | Carboidrato (isômero de manose) | Nd | Nd | 19,7 |
| 50 | 34,73 | Carboidrato (isômero de glicose) | 3,9 | Nd | Nd |
| 51 | 34,74 | Carboidrato (Ni) | 0,4 | Nd | Nd |
| 52 | 34,82 | Carboidrato (isômero de talose) | 2,6 | Nd | Nd |
| 53 | 34,93 | Carboidrato (Ni) | 1,8 | Nd | Nd |
| 54 | 35,00 | Carboidrato (isômero teloso) | Nd | 2,8 | Nd |
| 55 | 35,15 | Carboidrato (Ni) | 11,2 | Nd | Nd |
| 56 | 35,60 | Carboidrato (isômero de glucitol) | Nd | Nd | 2,0 |
| 57 | 35,64 | Carboidrato (Ni) | 1,3 | Nd | Nd |
| 58 | 35,69 | Carboidrato (Ni) | 5,4 | Nd | Nd |
| 59 | 35,98 | Ácido 4-hidroxicinâmico | 6,6 | Nd | Nd |
| 60 | 36,28 | Ácido 3,4,5-Trihidroxibenzóico (Ácido Gálico) | Nd | Nd | 6,5 |

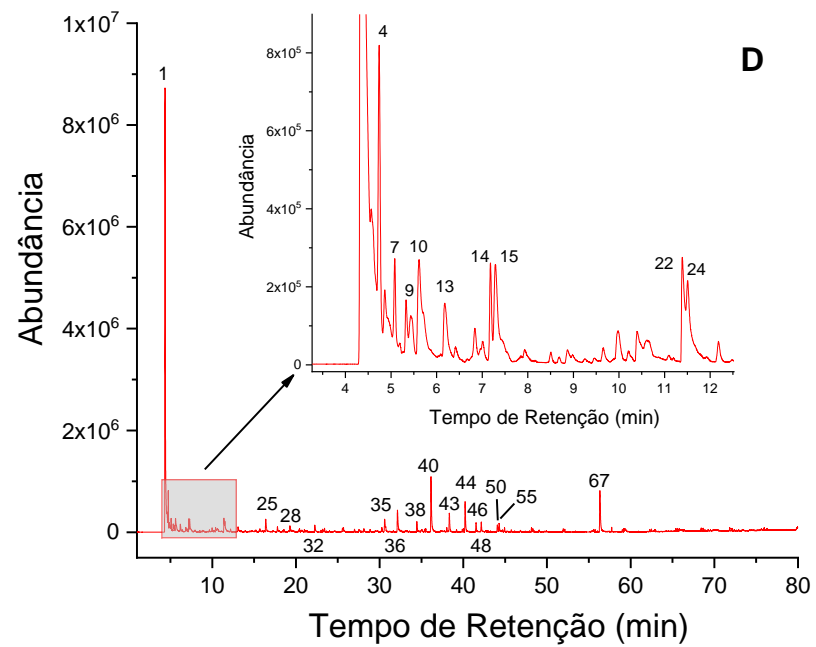
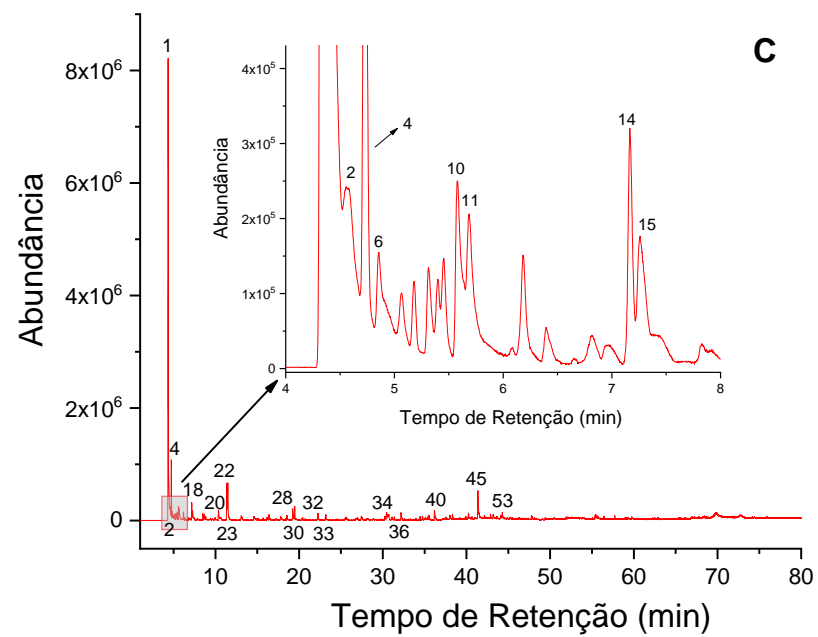
| | | | | | |
|----|-------|---|------|-----|------|
| 61 | 36,43 | Ácido Hexadecanóico (Ácido Palmítico) | Nd | 1,0 | Nd |
| 62 | 36,93 | Carboidrato (isômero de manose) | Nd | Nd | 15,6 |
| 63 | 36,94 | Carboidrato (Ni) | Nd | Nd | 4,9 |
| 64 | 37,00 | Carboidrato (isômero talose) | 19,3 | Nd | Nd |
| 65 | 37,28 | Carboidrato (Ni) | 0,2 | Nd | Nd |
| 66 | 37,32 | Carboidrato (isômero do ácido glicônico) | 0,7 | Nd | Nd |
| 67 | 37,34 | Carboidrato (isômero de inositol) | Nd | 1,6 | Nd |
| 68 | 38,45 | Ácido Hexadecanóico (Ácido Palmítico) | 0,7 | Nd | 4,7 |
| 69 | 39,53 | Carboidrato (Ni) | Nd | 1,1 | Nd |
| 70 | 40,05 | Ácido (9Z,12Z)-Octadeca-9,12-Dienóico (Ácido Linoleico) | Nd | 0,1 | Nd |
| 71 | 40,18 | Ácido (Z)-octadeca-9-enóico (ácido oleico) | Nd | 0,3 | 0,7 |
| 72 | 41,01 | Carboidrato (Ni) | Nd | 2,1 | Nd |
| 73 | 42,11 | Ácido (9Z,12Z)-Octadeca-9,12-Dienóico (Ácido Linoleico) | 0,3 | Nd | 0,3 |
| 74 | 42,83 | Ácido Octadecanóico (Ácido Esteárico) | 0,3 | Nd | 6,0 |
| 75 | 48,33 | Carboidrato (Ni) | 0,9 | Nd | Nd |
| 76 | 48,69 | Mono 2-etilxilftalato | Nd | Nd | 1,9 |
| 77 | 48,93 | Carboidrato (Ni) | 0,8 | Nd | Nd |
| 78 | 49,58 | Carboidrato (Ni) | 1,3 | Nd | Nd |
| 79 | 50,46 | Carboidrato (Ni) | 0,9 | Nd | Nd |
| 80 | 50,50 | Carboidrato (Ni) | 6,6 | Nd | Nd |
| 81 | 51,61 | esqualeno | Nd | 1,5 | Nd |
| 82 | 52,15 | Carboidrato (Ni) | 0,3 | Nd | Nd |
| 83 | 53,03 | Carboidrato (Ni) | Nd | 0,6 | Nd |
| 84 | 60,35 | Carboidrato (Ni) | 0,3 | Nd | Nd |
| 85 | 61,37 | Campesterol | 0,2 | Nd | Nd |
| 86 | 61,39 | Carboidrato (Ni) | 0,6 | Nd | Nd |
| 87 | 61,94 | estigmasterol | 0,2 | Nd | Nd |
| 88 | 62,14 | Ni | Nd | Nd | 5,0 |
| 89 | 63,37 | β -Sitosterol | 0,3 | Nd | 7,8 |
| 90 | 63,86 | Esteróide (Ni) | 0,2 | Nd | Nd |
| 91 | 65,10 | Ni | Nd | 0,8 | Nd |
| 92 | 70,84 | Ni | Nd | Nd | 4,7 |

TR – Tempo de Retenção em min. Ni – não identificado, N.d – não detectado

* Para compostos contendo hidroxila (s), o tempo de retenção refere-se ao do derivado sililado.

Figura A1. Cromatogramas GC/MS de micropirólise de extrativos de bagaço de cana (A - etanol e B - água), resíduo de sisal (C - etanol e D - água) e eucalipto resíduo (E - etanol e F - água).





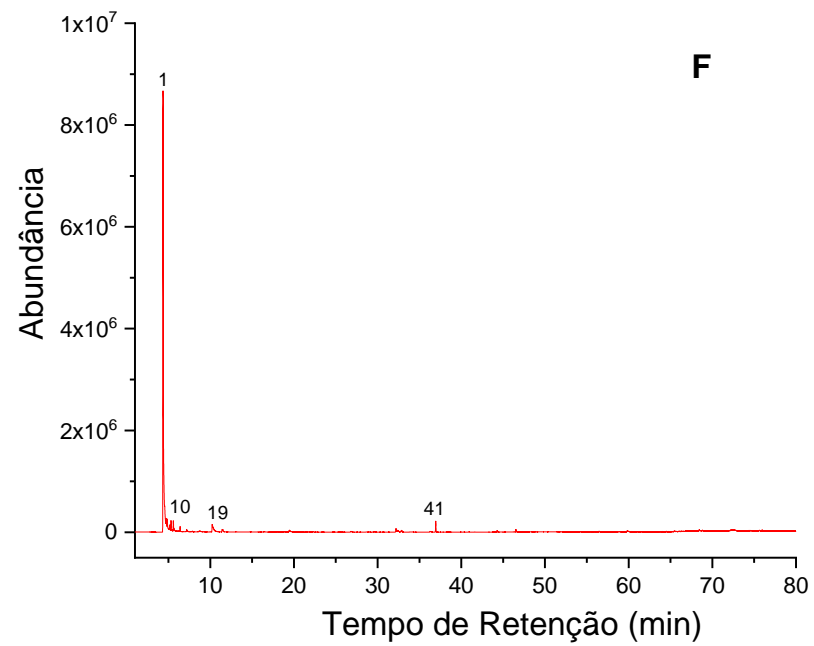
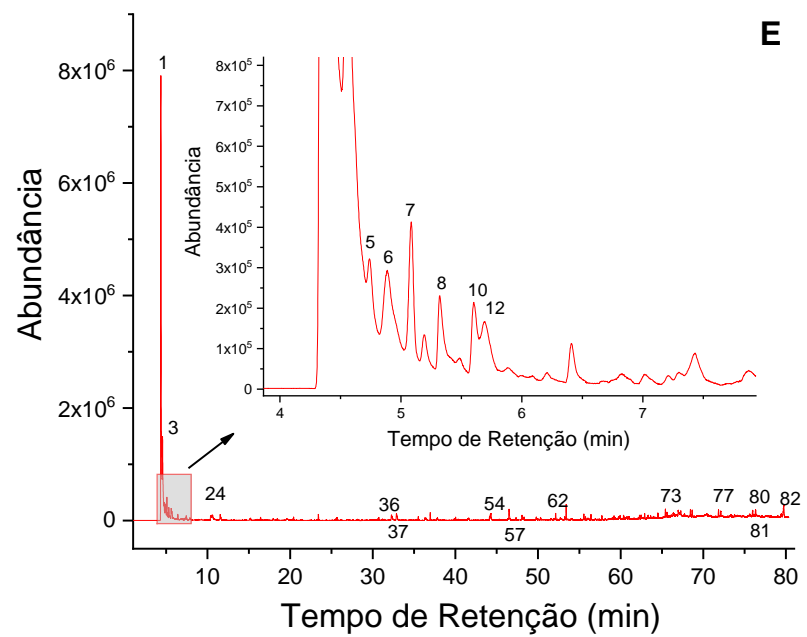


Tabela A2. Principais produtos da micropirólise de extrativos de bagaço de cana (CB), resíduo de sisal (RS) e resíduo de eucalipto (RE).

| Pico | TR | Composto | Fórmula molecular | Peso molecular | Distribuição de produtos (%) | | |
|------|-------|---|---|----------------|------------------------------|-------|-------|
| | | | | | CB | RS | RE |
| 1 | 4,35 | Dióxido de carbono | CO ₂ | 44,01 | 24h43 | 52,59 | 75,31 |
| 2 | 4,56 | 1-isociano-butano | C ₅ H ₉ N | 83,13 | Nd | 1,69 | Nd |
| 3 | 4,56 | Clorometano | CH ₃ Cl | 50,49 | 0,87 | Nd | 8,24 |
| 4 | 4,74 | Acetaldeído | C ₂ H ₄ O | 44,05 | 0,69 | 3,91 | Nd |
| 5 | 4,74 | Ácido fórmico, éster etenílico | C ₃ H ₄ O ₂ | 72,06 | Nd | Nd | 1,28 |
| 6 | 4,87 | Álcool Metílico | CH ₄ O | 32,04 | 3,65 | 0,89 | 1,87 |
| 7 | 5,08 | 1,3-Pentadieno | C ₅ H ₈ | 68,12 | Nd | 0,33 | 1,21 |
| 8 | 5,32 | Etanol | C ₂ H ₆ O | 46,07 | 0,48 | Nd | 0,74 |
| 9 | 5,44 | 1,3-Ciclopentadieno | C ₅ H ₆ | 66,10 | Nd | 0,34 | Nd |
| 10 | 5,58 | Acetona | C ₃ H ₆ O | 58,08 | 0,38 | 1,64 | 1,22 |
| 11 | 5,69 | Metilgloxal | C ₃ H ₄ O ₂ | 72,06 | 1,69 | 0,72 | Nd |
| 12 | 5,69 | propil-Ciclopropano | C ₆ H ₁₂ | 84,16 | Nd | Nd | 0,59 |
| 13 | 6,18 | Acetonitrila | C ₂ H ₃ N | 41,05 | Nd | 0,47 | Nd |
| 14 | 7,18 | 2,3-Butanodiona | C ₄ H ₆ O ₂ | 86,09 | 0,39 | 1,23 | Nd |
| 15 | 7,26 | 2-Butanona | C ₄ H ₈ O | 72,11 | Nd | 13h30 | Nd |
| 16 | 7,43 | 2,3-dimetil-Pentano | C ₇ H ₁₆ | 100,20 | 0,28 | Nd | Nd |
| 17 | 8,56 | hidroxi-Acetaldeído | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,05 | 1,17 | 0,00 | Nd |
| 18 | 8,66 | Butanal , 2-metil- | C ₅ H ₁₀ O | 86,13 | Nd | 0,56 | Nd |
| 19 | 10,12 | Ácido acético | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,05 | 4,49 | Nd | 1,49 |
| 20 | 10,37 | 2,3-Pentanodiona | C ₅ H ₈ O ₂ | 100,12 | 0,36 | 0,75 | Nd |
| 21 | 10,58 | Octano | C ₈ H ₁₈ | 114,23 | 0,28 | Nd | Nd |
| 22 | 11,37 | 1-hidroxi-2-Propanona | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,08 | 1,32 | 3,23 | Nd |
| 23 | 11,48 | hexametil-Ciclotrissiloxano | C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃ | 222,46 | Nd | 2,99 | Nd |
| 24 | 11,52 | Tolueno | C ₇ H ₈ | 92,14 | 0,91 | 0,75 | 0,50 |
| 25 | 16,39 | Pirrol | C ₄ H ₅ N | 67,09 | Nd | 0,88 | Nd |
| 26 | 16,41 | 7-Bromo-4,5-diazaspiro[2.4]hept-4-eno | C ₅ H ₇ BrN ₂ | 175,03 | 0,49 | Nd | Nd |
| 27 | 18,63 | 1-hidroxi-2-Propanona | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,08 | 0,54 | Nd | Nd |
| 28 | 19,26 | 2-Ciclopenteno-1-ona | C ₅ H ₆ O | 82,10 | Nd | 1,49 | Nd |
| 29 | 19,42 | Furfural | C ₅ H ₄ O ₂ | 96,08 | 0,90 | Nd | Nd |
| 30 | 19,48 | octametil-Ciclotetrassiloxano | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ | 296,62 | Nd | 0,77 | Nd |
| 31 | 22,17 | 1-(acetiloxi)-2-Propanona | C ₅ H ₈ O ₃ | 116,12 | 0,27 | Nd | Nd |
| 32 | 22,25 | 2-metil-2-Ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O | 96,13 | Nd | 1,07 | Nd |
| 33 | 23,19 | 1-(3H-Imidazol-4-il)-etanona | C ₅ H ₆ N ₂ O | 110,11 | Nd | 0,52 | Nd |
| 34 | 30,45 | 3-metil-1,2-Ciclopentanodiona | C ₆ H ₈ O | 96,13 | Nd | 0,76 | Nd |
| 35 | 30,61 | 3-metil-2(5H)-Furanona | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,10 | Nd | 0,90 | Nd |
| 36 | 32,15 | Fenol | C ₆ H ₆ O | 94,11 | 1,87 | 2,56 | 0,51 |
| 37 | 32,84 | 2-metoxi-Fenol | C ₇ H ₈ O ₂ | 124,14 | 1,98 | Nd | 0,81 |
| 38 | 34,45 | 2-metil-Fenol | C ₇ H ₈ O ₂ | 124,14 | Nd | 0,64 | Nd |
| 39 | 34,88 | Ni | | | 0,27 | Nd | Nd |
| 40 | 36,20 | p-Cresol | C ₇ H ₈ O | 108,14 | 0,45 | 4,94 | Nd |
| 41 | 36,95 | Ni | | | Nd | Nd | 0,80 |
| 42 | 37,77 | Creosol | C ₈ H ₁₀ O ₂ | 138,16 | 0,46 | Nd | Nd |
| 43 | 38,33 | 2,4-dimetil-Fenol | C ₈ H ₁₀ O | 122,16 | Nd | 1,17 | Nd |
| 44 | 40,23 | 4-etil-Fenol | C ₈ H ₁₀ O | 122,16 | 1,07 | 1,92 | Nd |
| 45 | 41,37 | Isossorbida | C ₆ H ₁₀ O ₄ | 146,14 | Nd | 3,06 | Nd |
| 46 | 41,52 | 2-etil-4-metil-Fenol | C ₉ H ₁₂ O | 136,19 | Nd | 0,58 | Nd |
| 47 | 41,59 | 4-etil-2-metoxi-Fenol | C ₉ H ₁₂ O ₂ | 152,19 | 0,22 | Nd | Nd |
| 48 | 42,15 | 2-(1-metiletil)-Fenol | C ₉ H ₁₂ O | 136,19 | Nd | 0,56 | Nd |
| 49 | 43,74 | 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-Propanodiol | C ₆ H ₁₄ O ₃ | 134,17 | 0,49 | Nd | Nd |
| 50 | 44,07 | 2-propil-Fenol | C ₉ H ₁₂ O | 136,19 | Nd | 0,51 | Nd |
| 51 | 44,13 | 2,3-dihidro-Benzofurano | C ₈ H ₈ O | 120,15 | 15,78 | Nd | Nd |
| 52 | 44,16 | N-metil-N-nitroso-p-Toluidina | C ₈ H ₁₀ N ₂ O | 150,18 | 7,56 | Nd | Nd |
| 53 | 44,28 | Ni | | | Nd | 0,58 | Nd |
| 54 | 44,29 | Ni | | | Nd | Nd | 0,52 |
| 55 | 44,29 | Ni | | | Nd | 0,54 | Nd |

| | | | | | | | |
|----|-------|--|-------------------|--------|------|------|------|
| 56 | 46,11 | 5-Hidroximetilfurfural | $C_6H_6O_3$ | 126,11 | 2,73 | Nd | Nd |
| 57 | 46,48 | 2,6-dimetoxi-Fenol | $C_8H_{10}O_3$ | 154,16 | 5,53 | Nd | 0,91 |
| 58 | 49,78 | (Z)-2-metoxi-4-(1-propenil)-Fenol | $C_{10}H_{12}O_2$ | 164,20 | 0,85 | Nd | Nd |
| 59 | 50,28 | 3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno | $C_9H_{12}O_3$ | 168,19 | 1,18 | Nd | Nd |
| 60 | 50,91 | Vanilina | $C_8H_8O_3$ | 152,15 | 0,29 | Nd | Nd |
| 61 | 53,24 | 1,2,3-trimetoxi-5-metil- Benzeno | $C_{10}H_{14}O_3$ | 182,22 | 0,41 | Nd | Nd |
| 62 | 53,41 | 3,7,11-trimetil-1-Dodecanol | $C_{15}H_{32}O$ | 228,41 | Nd | Nd | 0,80 |
| 63 | 54,13 | Apocinina | $C_9H_{10}O_3$ | 166,17 | 0,18 | Nd | Nd |
| 64 | 55,29 | 4-hidroxi- Benzaldeído | $C_7H_6O_2$ | 122,12 | 0,31 | Nd | Nd |
| 65 | 55,53 | Hexadecano | $C_{16}H_{34}$ | 226,44 | 2,05 | Nd | Nd |
| 66 | 56,18 | 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)- Fenol | $C_{11}H_{14}O_3$ | 194,23 | 0,53 | Nd | Nd |
| 67 | 56,33 | 4-butil- Fenol | $C_{10}H_{14}O$ | 150,22 | Nd | 3,22 | Nd |
| 68 | 58,13 | (E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol | $C_{11}H_{14}O_3$ | 194,23 | 0,34 | Nd | Nd |
| 69 | 60,35 | (E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol | $C_{11}H_{14}O_3$ | 194,23 | 2,23 | Nd | Nd |
| 70 | 61,59 | 4-hidroxi-3,5-dimetoxi- Benzaldeído | $C_9H_{10}O_4$ | 182,17 | 0,60 | Nd | Nd |
| 71 | 62,51 | Éster metílico hexadecanóico | $C_{17}H_{34}O_2$ | 270,45 | 0,34 | Nd | Nd |
| 72 | 63,97 | 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)- Etanona | $C_{10}H_{12}O_4$ | 196,20 | 0,59 | Nd | Nd |
| 73 | 65,42 | Heneicosano | $C_{21}H_{44}$ | 296,57 | 0,77 | Nd | 0,51 |
| 74 | 66,49 | Ni | | | 0,19 | Nd | Nd |
| 75 | 66,99 | n- ácido hexadecanóico | $C_{16}H_{32}O_2$ | 256,42 | 0,59 | Nd | Nd |
| 76 | 67,29 | Éster 2-propenílico octadecanóico | $C_{21}H_{40}O_2$ | 324,54 | 0,20 | Nd | Nd |
| 77 | 71,85 | Eicosano | $C_{20}H_{42}$ | 282,55 | Nd | Nd | 0,48 |
| 78 | 75,35 | trans-Sinapaldeído | $C_{11}H_{12}O_4$ | 208,21 | 0h30 | Nd | Nd |
| 79 | 75,63 | 2-Metiloctacosano | $C_{29}H_{60}$ | 408,79 | 0,36 | Nd | Nd |
| 80 | 75,97 | Eicosano | $C_{20}H_{42}$ | 282,55 | Nd | Nd | 0,48 |
| 81 | 76,33 | (Z)-9-Tricosene | $C_{23}H_{46}$ | 322,61 | Nd | Nd | 0,53 |
| 82 | 79,73 | cis-9-Hexadecenal | $C_{16}H_{30}O$ | 238,41 | Nd | Nd | 1,26 |
| 83 | 80,02 | Ftalato de diisooctil | $C_{24}H_{38}O_4$ | 390,56 | 5,84 | Nd | Nd |

RT – Tempo de retenção em min. Ni – não identificado, Nd – não detectado.

Figura A2. Cromatogramas de GC/MS de óleos de pirólise de bagaço de cana (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto antes da extração.

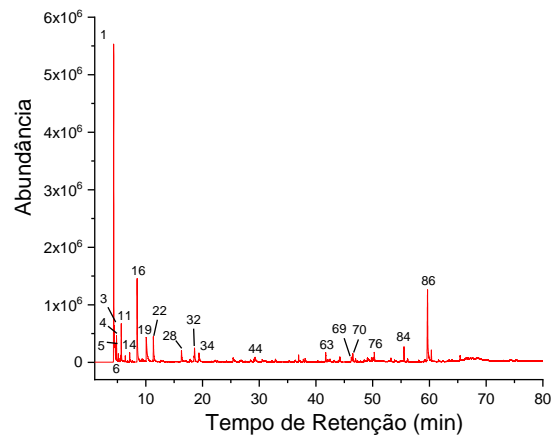
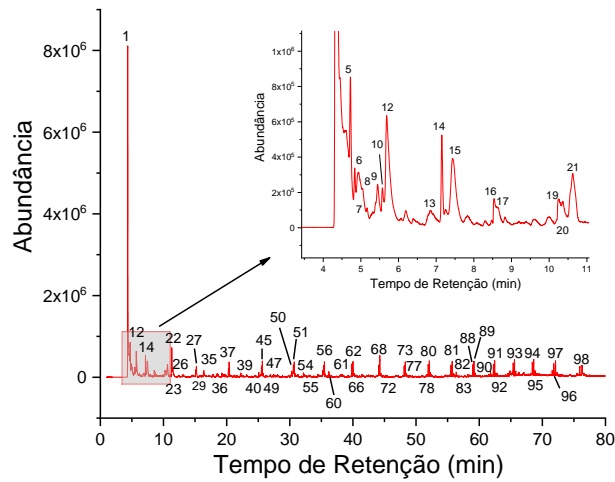
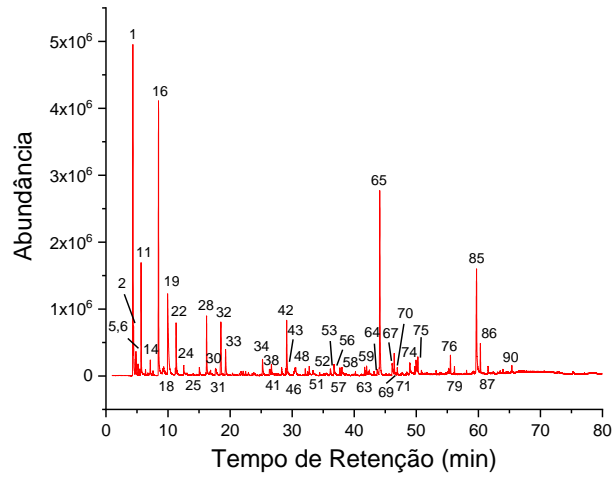


Figura A3. Cromatogramas de GC/MS de óleos de pirólise de bagaço de cana (a), resíduo de sisal (b) e resíduo de eucalipto antes da extração

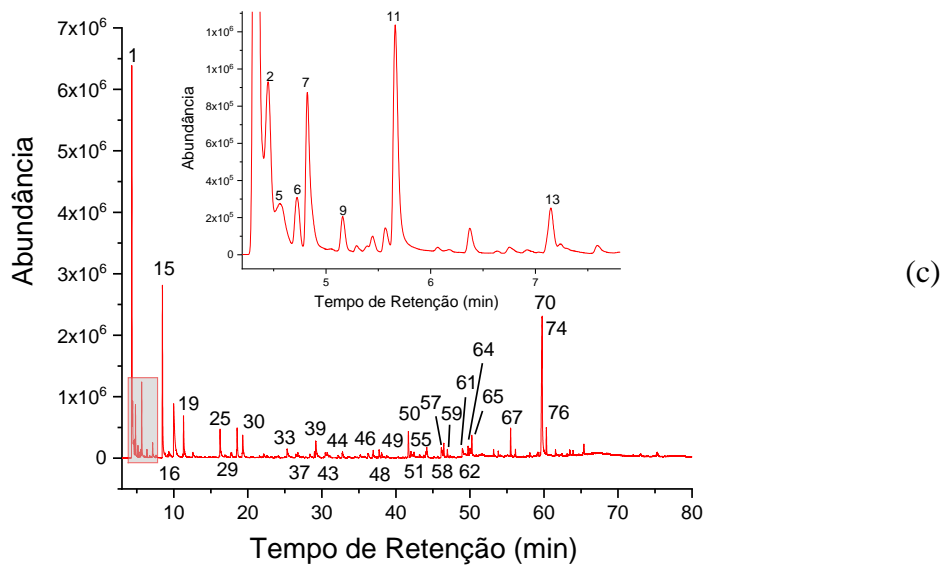
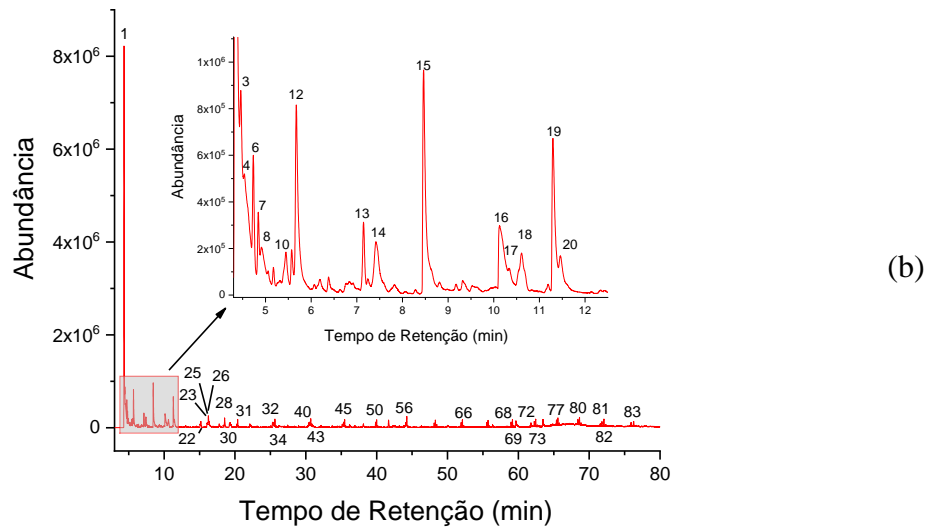
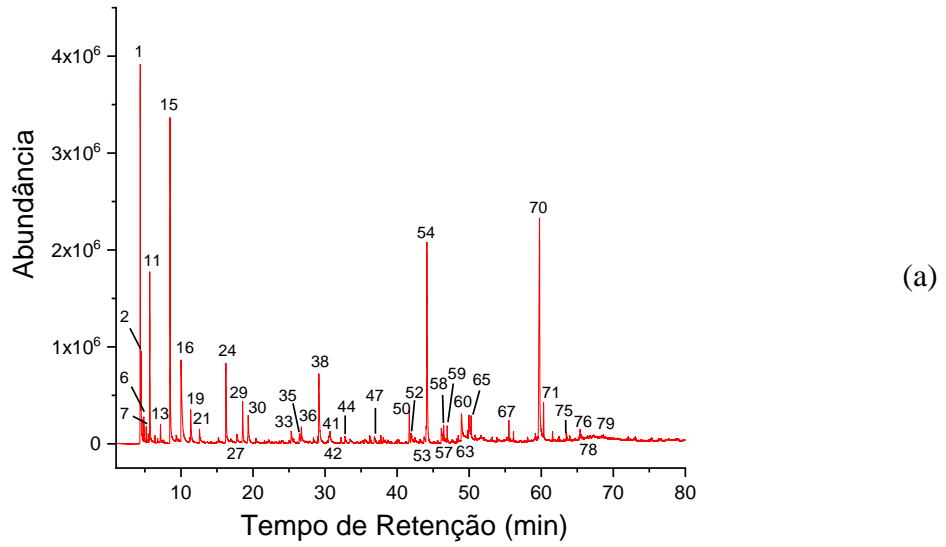


Tabela A3. Componentes identificados na micropirólise do bagaço de cana (SB), resíduo de sisal (SR) e resíduo de eucalipto (ER) in natura.

| Pico | TR | Composto | Fórmula molecular | Peso molecular | Distribuição de produtos (%) | | |
|------|-------|---------------------------------------|--|----------------|------------------------------|-------|-------|
| | | | | | CB | RS | RE |
| 1 | 4,33 | Dióxido de carbono | CO ₂ | 44.01 | 11,88 | 31,01 | 27,54 |
| 2 | 4,45 | Óxido nítrico | NO | 30.01 | 2,47 | Nd | Nd |
| 3 | 4,46 | Formaldeído | CH ₂ O | 30.03 | Nd | Nd | 4.07 |
| 4 | 4,54 | (+)-2-Aminoheptano | C ₇ H ₁₇ N | 115.22 | Nd | Nd | 4.12 |
| 5 | 4,73 | Acetaldeído | C ₂ H ₄ O | 44.05 | 0,58 | 2,74 | 1,38 |
| 6 | 4,83 | Álcool Metílico | CH ₄ O | 32.04 | 1.08 | 0,86 | 2,79 |
| 7 | 4,94 | 2,3-dimetil-butano | C ₆ H ₁₄ | 86.18 | Nd | 2.19 | Nd |
| 8 | 5,05 | 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]-hept-2-eno | C ₅ H ₈ N ₂ | 96.13 | Nd | 0,78 | Nd |
| 9 | 5,45 | metilmetileno -ciclopropano | C ₃ H ₈ | 68.12 | Nd | 1,24 | Nd |
| 10 | 5,57 | Acetona | C ₃ H ₆ O | 58.08 | Nd | 0,61 | Nd |
| 11 | 5,66 | Metilglioxal _ | C ₃ H ₄ O ₂ | 72.06 | 4,45 | Nd | 3,82 |
| 12 | 5,69 | 4-metil-1-penteno | C ₆ H ₁₂ | 84.16 | Nd | 4h20 | Nd |
| 13 | 6,86 | 3-Heptin-1-ol | C ₇ H ₁₂ O | 112.17 | Nd | 0,90 | Nd |
| 14 | 7,14 | 2,3-Butanodiona | C ₄ H ₆ O ₂ | 86.09 | 0,72 | 1,35 | 0,97 |
| 15 | 7,44 | 1-Hepteno | C ₇ H ₁₄ | 98.19 | Nd | 3,53 | Nd |
| 16 | 8,47 | hidroxi -acetaldeído | C ₂ H ₄ O ₂ | 60.05 | 13.03 | 0,67 | 11.24 |
| 17 | 8,65 | 3-butenil-oxirano | C ₆ H ₁₀ O | 98.14 | Nd | 0,51 | Nd |
| 18 | 9,30 | (E)-2-butenal | C ₄ H ₆ O | 70.09 | 0,49 | Nd | Nd |
| 19 | 9,93 | Ácido acético | C ₂ H ₄ O ₂ | 60.05 | 8,62 | 0,73 | 6,44 |
| 20 | 10,36 | 2,3-Pentanodiona | C ₅ H ₈ O ₂ | 100.12 | Nd | 0,70 | Nd |
| 21 | 10,63 | 1-octeno | C ₈ H ₁₆ | 112.21 | Nd | 2.31 | Nd |
| 22 | 11,30 | 1-hidroxi-2-propanona | C ₃ H ₆ O ₂ | 74.08 | 2,75 | 2,79 | 4.24 |
| 23 | 11,48 | Tolueno | C ₇ H ₈ | 92.14 | Nd | 1,50 | Nd |
| 24 | 12,53 | Formato de metila | C ₂ H ₄ O ₂ | 60.05 | 0,42 | Nd | Nd |
| 25 | 15,05 | 2,2'-Bioxirano | C ₄ H ₆ O ₂ | 86.09 | 0,48 | Nd | Nd |
| 26 | 15,11 | Nonano | C ₉ H ₂₀ | 128.26 | Nd | 0,61 | Nd |
| 27 | 15,21 | 1-Neneno | C ₉ H ₁₈ | 126.24 | Nd | 1.23 | Nd |
| 28 | 16,21 | Acetato de metila | C ₃ H ₆ O ₂ | 74.08 | 3h00 | Nd | 2.21 |
| 29 | 16,39 | Ni | | | Nd | 1.04 | Nd |
| 30 | 17,67 | N-(4-metil-4-pentenil) -Pirrolidina | C ₁₀ H ₁₉ N | 153.26 | 0,47 | Nd | Nd |
| 31 | 18,44 | Succindialdeído | C ₄ H ₆ O ₂ | 86.09 | 0,65 | Nd | Nd |
| 32 | 18,52 | Piruvato de metila | C ₄ H ₆ O ₃ | 102.09 | 2,78 | Nd | 2,65 |
| 33 | 19,24 | 2-Ciclopenteno-1-ona | C ₅ H ₆ O | 82.10 | 0,50 | Nd | Nd |
| 34 | 19,28 | Furfural | C ₅ H ₄ O ₂ | 96.08 | 1,84 | Nd | 1,84 |
| 35 | 20,29 | Decano | C ₁₀ H ₂₂ | 142.28 | Nd | 0,65 | Nd |
| 36 | 20,40 | 1-heptil-2-metil-ciclopropano | C ₁₁ H ₂₂ | 154.29 | Nd | 1,20 | Nd |
| 37 | 22,24 | 2-metil-2-Ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O | 96.13 | Nd | 0,64 | Nd |
| 38 | 25,23 | 2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona | C ₅ H ₆ O ₂ | 98.10 | 1,26 | Nd | Nd |
| 39 | 25,53 | Undecano | C ₁₁ H ₂₄ | 156.31 | Nd | 0,99 | Nd |
| 40 | 25,65 | 1-Undeceno | C ₁₁ H ₂₂ | 154.29 | Nd | 1,24 | Nd |
| 41 | 26,66 | Ni | | | 0,73 | Nd | Nd |
| 42 | 28,31 | 2(5H)- Furanona | C ₄ H ₄ O ₂ | 84.07 | 0,48 | Nd | Nd |
| 43 | 29,12 | N- glicil - DL-Treonina | C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ | 176.17 | 3,80 | Nd | Nd |
| 44 | 29,26 | N-Butil- terc - butilamina | C ₈ H ₁₉ N | 129.24 | Nd | Nd | 1.04 |
| 45 | 30,30 | 2-Nonanona | C ₉ H ₁₈ O | 142.24 | Nd | 0,68 | Nd |
| 46 | 30,41 | 3-metil-1,2-ciclopentanodiona | C ₆ H ₈ O ₂ | 112.13 | 0,49 | Nd | Nd |
| 47 | 30,48 | 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O ₂ | 112.13 | Nd | 0,53 | Nd |
| 48 | 30,57 | Ni | | | 0,77 | Nd | Nd |
| 49 | 30,57 | Tridecano | C ₁₃ H ₂₈ | 184.36 | Nd | 1.16 | Nd |
| 50 | 30,71 | 1-Dodeceno | C ₁₂ H ₂₄ | 168.32 | Nd | 1,20 | Nd |
| 51 | 32,11 | Fenol | C ₆ H ₆ O | 94.11 | 0,48 | 0,62 | Nd |
| 52 | 32,75 | 2-metoxi-fenol | C ₇ H ₈ O ₂ | 124.14 | 0,56 | Nd | Nd |
| 53 | 33,35 | 2,3-dihidro-5,6-dimetil-1,4-Dioxina | C ₆ H ₁₀ O ₂ | 114.14 | 0,40 | Nd | Nd |
| 54 | 35,35 | Tridecano | C ₁₃ H ₂₈ | 184.36 | Nd | 0,84 | Nd |
| 55 | 35,49 | 1-Trideceno | C ₁₃ H ₂₆ | 182.35 | Nd | 1,32 | Nd |

| | | | | | | | |
|----|-------|---|--|--------|-------|------|-------|
| 56 | 36,16 | p-Cresol | C ₇ H ₈ O | 108.14 | 0,63 | 0,76 | Nd |
| 57 | 36,73 | (S)-(+)-2',3'-Didesoxirribonolactona | C ₅ H ₈ O ₃ | 116.12 | 0,96 | Nd | Nd |
| 58 | 37,70 | Creosol | C ₈ H ₁₀ O ₂ | 138.16 | 0,42 | Nd | Nd |
| 59 | 38,02 | Pentanal | C ₅ H ₁₀ O | 86.13 | 0,42 | Nd | Nd |
| 60 | 39,86 | Hexadecano | C ₁₆ H ₃₄ | 226.44 | Nd | 1.11 | Nd |
| 61 | 40,01 | 1-Tetradeceno | C ₁₄ H ₂₈ | 196.37 | Nd | 1.17 | Nd |
| 62 | 41,48 | Ni | | | Nd | 0,48 | Nd |
| 63 | 41,69 | 4-Metil-2-oxopentanonitrila | C ₆ H ₉ NO | 111.14 | 0,46 | Nd | 1,62 |
| 64 | 42,00 | Ni | | | 0,59 | Nd | Nd |
| 65 | 43,71 | 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-Propanodiol | C ₆ H ₁₄ O ₃ | 134.17 | 0,58 | Nd | Nd |
| 66 | 44,10 | Tetradecano | C ₁₄ H ₃₀ | 198.39 | Nd | 0,94 | Nd |
| 67 | 44,12 | 2,3-di-hidro-benzofurano | C ₈ H ₈ O | 120.15 | 11.79 | Nd | Nd |
| 68 | 44,26 | 1-Trideceno | C ₁₃ H ₂₆ | 182.35 | Nd | 2.06 | Nd |
| 69 | 46,12 | 5-Hidroximetilfurfural | C ₆ H ₆ O ₃ | 126.11 | 1,26 | Nd | 1.10 |
| 70 | 46,44 | 2,6-dimetoxi-fenol | C ₈ H ₁₀ O ₃ | 154.16 | 1,35 | Nd | 1,44 |
| 71 | 46,94 | 1,3-Di-O-acetil-.alfa.-.beta.-d-ribopiranoose | C ₉ H ₁₄ O ₇ | 234.20 | 0,42 | Nd | Nd |
| 72 | 48,12 | Hexadecano | C ₁₆ H ₃₄ | 226.44 | Nd | 0,77 | Nd |
| 73 | 48,29 | 1-Pentadeceno | C ₁₅ H ₃₀ | 210.40 | Nd | 1.04 | Nd |
| 74 | 48,96 | Ni | | | 1,15 | Nd | Nd |
| 75 | 49,96 | 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-Propanodiol | C ₆ H ₁₄ O ₃ | 134.17 | 1,43 | Nd | Nd |
| 76 | 50,26 | 3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno | C ₉ H ₁₂ O ₃ | 168.19 | 0,86 | Nd | 1.06 |
| 77 | 51,93 | Hexadecano | C ₁₆ H ₃₄ | 226.44 | Nd | 0,96 | Nd |
| 78 | 52,10 | 1-Pentadeceno | C ₁₅ H ₃₀ | 210.40 | Nd | 1.21 | Nd |
| 79 | 55,21 | 4-hidroxi-benzaldeído | C ₇ H ₆ O | 122.12 | 0,54 | Nd | Nd |
| 80 | 55,73 | 1-Heptadeceno | C ₁₇ H ₃₄ | 238.45 | Nd | 1.09 | Nd |
| 81 | 56,36 | 4-butil-fenol | C ₁₀ H ₁₄ O | 150.22 | Nd | 0,66 | Nd |
| 82 | 58,98 | Hexadecano | C ₁₆ H ₃₄ | 226.44 | Nd | 0,89 | Nd |
| 83 | 59,17 | 1-Nonadeceno | C ₁₉ H ₃₈ | 266.51 | Nd | 1,15 | Nd |
| 84 | 59,67 | 1,6-anidro-.beta.-D-Glucopiranoose | C ₆ H ₁₀ O ₅ | 162.14 | Nd | Nd | 16,89 |
| 85 | 59,71 | D- Aloose | C ₆ H ₁₂ O ₆ | 180.16 | 9.13 | Nd | Nd |
| 86 | 60,33 | (E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol | C ₁₁ H ₁₄ O ₃ | 194.23 | 1,47 | Nd | 1,51 |
| 87 | 61,57 | 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-Benzaldeído | C ₉ H ₁₀ O ₄ | 182.17 | 0,39 | Nd | Nd |
| 88 | 62,26 | Heptadecano | C ₁₇ H ₃₆ | 240.47 | Nd | 0,82 | Nd |
| 89 | 62,46 | 1-Nonadeceno | C ₁₉ H ₃₈ | 266.51 | Nd | 1.13 | Nd |
| 90 | 65,39 | Heneicosano | C ₂₁ H ₄₄ | 296.57 | 0,45 | 0,95 | Nd |
| 91 | 65,59 | 1-Nonadeceno | C ₁₉ H ₃₈ | 266.51 | Nd | 1.17 | Nd |
| 92 | 68,42 | Heneicosano | C ₂₁ H ₄₄ | 296.57 | Nd | 0,99 | Nd |
| 93 | 68,64 | 1-Nonadeceno | C ₁₉ H ₃₈ | 266.51 | Nd | 1.22 | Nd |
| 94 | 71,57 | (8Z)-Oxacicloheptadec-8-en-2-ona | C ₁₆ H ₂₈ O ₂ | 252.39 | Nd | 0,56 | Nd |
| 95 | 71,81 | Eicosano | C ₂₀ H ₄₂ | 282.55 | Nd | 1.14 | Nd |
| 96 | 72,09 | 9-Hexacoseno | C ₂₆ H ₅₂ | 364.69 | Nd | 1,43 | Nd |
| 97 | 75,93 | Eicosano | C ₂₀ H ₄₂ | 282.55 | Nd | 1.01 | Nd |
| 98 | 76,29 | Heptacos-1-eno | C ₂₇ H ₅₄ | 378.72 | Nd | 1.4 | Nd |

RT – Tempo de retenção em min. Ni – não identificado, Nd – não detectado

Tabela A4. Componentes identificados na micropirólise do bagaço de cana (CB), resíduo de sisal (RS) e resíduo de eucalipto (RE) após extração.

| Pico | TR | Composto | Fórmula molecular | Peso molecular | Distribuição de produtos (%) | | |
|------|-------|---|--|----------------|------------------------------|-------|-------|
| | | | | | CB | RS | RE |
| 1 | 4,33 | Dióxido de carbono | CO ₂ | 44,01 | 9,89 | 33,77 | 18,03 |
| 2 | 4,45 | Formaldeído | CH ₂ O | 30,03 | 2,89 | Nd | 3,35 |
| 3 | 4,46 | 3-Aminopropionitrila | C ₃ H ₆ N ₂ | 70,09 | Nd | 4,71 | Nd |
| 4 | 4,54 | Ciclobutanol | C ₄ H ₈ O | 72,11 | Nd | 5,35 | Nd |
| 5 | 4,56 | N-metil-1-octanamina | C ₉ H ₂₁ N | 143,27 | Nd | Nd | 1,53 |
| 6 | 4,72 | Acetaldeído | C ₂ H ₄ O | 44,05 | 0,61 | 2,48 | 0,87 |
| 7 | 4,82 | Álcool Metílico | CH ₄ O | 32,04 | 0,91 | 1,25 | 2,42 |
| 8 | 4,91 | 1-Penteno | C ₅ H ₁₀ | 70,13 | Nd | 1,58 | Nd |
| 9 | 5,16 | Furano | C ₄ H ₄ O | 68,07 | Nd | Nd | 0,47 |
| 10 | 5,45 | Metilmetileno -ciclopropano | C ₃ H ₈ | 68,12 | Nd | 0,82 | Nd |
| 11 | 5,66 | Metilglioxal | C ₃ H ₄ O ₂ | 72,06 | 5,06 | Nd | 3,71 |
| 12 | 5,68 | 1-Tetrazol-2-iletanona | C ₃ H ₄ N ₄ O | 112,09 | Nd | 4,65 | Nd |
| 13 | 7,15 | 2,3-Butanodiona | C ₄ H ₆ O ₂ | 86,09 | 0,67 | 1,27 | 0,75 |
| 14 | 7,42 | 1-Hepteno | C ₇ H ₁₄ | 98,19 | Nd | 2,50 | Nd |
| 15 | 8,47 | Hidroxi -acetaldeído | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,05 | 11,10 | 6,53 | 9,99 |
| 16 | 9,98 | Ácido acético | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,05 | 7,34 | 3,11 | 7,29 |
| 17 | 10,35 | 2,3-Pentanodiona | C ₅ H ₈ O ₂ | 100,12 | Nd | 0,73 | Nd |
| 18 | 10,61 | 1-Octeno | C ₈ H ₁₆ | 112,21 | Nd | 1,80 | Nd |
| 19 | 11,30 | 1-Hidroxi-2-propanona | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,08 | 1,48 | 4,06 | 3,18 |
| 20 | 11,46 | Tolueno | C ₇ H ₈ | 92,14 | Nd | 1,48 | Nd |
| 21 | 12,58 | Formato de metila | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,05 | 0,71 | Nd | Nd |
| 22 | 15,19 | 1-Neneno | C ₉ H ₁₈ | 126,24 | Nd | 0,91 | Nd |
| 23 | 16,09 | 1,2-Etanodiol | C ₂ H ₆ O ₂ | 62,07 | Nd | 0,94 | Nd |
| 24 | 16,24 | Acetato de metila | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,08 | 3,50 | Nd | Nd |
| 25 | 16,25 | Ácido acetoxiacético | C ₄ H ₆ O ₄ | 118,09 | Nd | 1,76 | 2,27 |
| 26 | 16,35 | Ni | | | Nd | 0,85 | Nd |
| 27 | 17,82 | Ni | | | 0,64 | Nd | Nd |
| 28 | 18,54 | 1-hidroxi-2-Propanona | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,08 | Nd | 1,62 | Nd |
| 29 | 18,57 | Ácido pirúvico | C ₄ H ₆ O ₃ | 102,09 | 2,02 | Nd | 2,22 |
| 30 | 19,33 | Furfural | C ₅ H ₄ O ₂ | 96,08 | 1,80 | 1,08 | 2,39 |
| 31 | 20,38 | 1-heptil-2-metil-ciclopropano | C ₁₁ H ₂₂ | 154,29 | Nd | 0,81 | Nd |
| 32 | 25,30 | 6-Oxa-biciclo[3.1.0] hexan-3-ona | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,10 | Nd | 1,14 | Nd |
| 33 | 25,31 | 2-hidroxi-2-Ciclopenten-1-ona | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,10 | 0,81 | Nd | 1,11 |
| 34 | 25,64 | (Z)-3-Tetradeceno | C ₁₄ H ₂₈ | 196,37 | Nd | 0,84 | Nd |
| 35 | 26,47 | Ni | | | 0,54 | Nd | Nd |
| 36 | 26,71 | Ni | | | 0,72 | Nd | Nd |
| 37 | 26,76 | Ni | | | Nd | Nd | 0,46 |
| 38 | 29,15 | N- glicil - DL-Treonina | C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ | 176,17 | 4,46 | Nd | Nd |
| 39 | 29,18 | N-Butil- terc - butilamina | C ₈ H ₁₉ N | 129,24 | Nd | Nd | 2,04 |
| 40 | 30,40 | 3-metil-1,2-ciclopentanodiona | C ₆ H ₈ O ₂ | 112,13 | Nd | 0,88 | Nd |
| 41 | 30,50 | Ni | | | 0,52 | Nd | Nd |
| 42 | 30,69 | 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O ₂ | 112,13 | 0,93 | Nd | Nd |
| 43 | 30,70 | 1-Undeceno | C ₁₁ H ₂₂ | 154,29 | Nd | 1,14 | 0,87 |
| 44 | 32,80 | 2-metoxi-fenol | C ₇ H ₈ O ₂ | 124,14 | 0,48 | Nd | 0,65 |
| 45 | 35,48 | 1-Trideceno | C ₁₃ H ₂₆ | 182,35 | Nd | 0,90 | Nd |
| 46 | 36,25 | 4-Metil-5H-furan-2-ona | C ₅ H ₆ O ₂ | 98,10 | Nd | Nd | 0,54 |
| 47 | 36,84 | (S)-(+)-2',3'-Didesoxirribonolactona | C ₅ H ₈ O ₃ | 116,12 | 0,53 | Nd | Nd |
| 48 | 36,94 | Ni | | | Nd | Nd | 0,47 |
| 49 | 37,74 | Creosol | C ₈ H ₁₀ O ₂ | 138,16 | Nd | Nd | 0,67 |
| 50 | 41,69 | 4-Metil-2-oxopentanonitrila | C ₆ H ₉ NO | 111,14 | 1,47 | 1,21 | 2,05 |
| 51 | 42,03 | 1,4-Dioxaspiro[2,4] heptan-5-ona | C ₅ H ₆ O ₃ | 114,10 | Nd | Nd | 0,57 |
| 52 | 43,75 | 1,3-Propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)- | C ₆ H ₁₄ O ₃ | 134,17 | 0,51 | Nd | Nd |
| 53 | 44,04 | 1,3-Di-O-acetil-alfa-beta-d-ribopiranoose | C ₉ H ₁₄ O ₇ | 234,20 | 0,54 | Nd | Nd |
| 54 | 44,14 | N-metil-N- nitroso - p-Toluidina | C ₈ H ₁₀ N ₂ O | 150,18 | 10,37 | Nd | Nd |
| 55 | 44,17 | 2-metoxi-4-vinilfenol | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 150,17 | Nd | Nd | 1,11 |

| | | | | | | | |
|----|-------|---|----------------------|--------|-------|------|-------|
| 56 | 44,26 | Decil pentafluoropropionato | $C_{13}H_{21}F_5O_2$ | 304,30 | Nd | 1,67 | Nd |
| 57 | 46,15 | 5-Hidroximetilfurfural | $C_6H_6O_3$ | 126,11 | 13h30 | Nd | 1,49 |
| 58 | 46,47 | 2,6-Dimetoxi-fenol | $C_8H_{10}O_3$ | 154,16 | 0,95 | Nd | 1.11 |
| 59 | 46,95 | 1,3-Di-O-acetil-alfa-.beta.-d-ribopiranoose | $C_9H_{14}O_7$ | 234,20 | 0,78 | Nd | 0,60 |
| 60 | 48,93 | Ni | | | 2.10 | Nd | Nd |
| 61 | 48,99 | Ni | | | Nd | Nd | 1.03 |
| 62 | 49,75 | (Z)-2-metoxi-4-(1-propenil)-fenol | $C_{10}H_{12}O_2$ | 164,20 | Nd | Nd | 0,52 |
| 63 | 49,96 | 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-Propanodiol | $C_6H_{14}O_3$ | 134,17 | 1,84 | Nd | Nd |
| 64 | 50,00 | Ni | | | Nd | Nd | 0,88 |
| 65 | 50,27 | 3,5-Dimetoxi-4-hidroxitolueno | $C_9H_{12}O_3$ | 168,19 | 0,92 | Nd | 1,38 |
| 66 | 52,10 | 1-Heptadeceno | $C_{17}H_{34}$ | 238,45 | Nd | 0,70 | Nd |
| 67 | 55,50 | Hexadecano | $C_{16}H_{34}$ | 226,44 | 0,83 | Nd | 1,77 |
| 68 | 59,17 | 1-Nonadeceno | $C_{19}H_{38}$ | 266,51 | Nd | 0,78 | Nd |
| 69 | 59,66 | 1,6-anidro-.beta.-D-Glucopiranoose | $C_6H_{10}O_5$ | 162,14 | Nd | 1,35 | Nd |
| 70 | 59,77 | D- Alose | $C_6H_{12}O_6$ | 180,16 | 17h00 | Nd | 18.16 |
| 71 | 60,34 | (E)-2,6-Dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol | $C_{11}H_{14}O_3$ | 194,23 | 1,61 | Nd | 1,78 |
| 72 | 62,45 | 1-Nonadeceno | $C_{19}H_{38}$ | 266,51 | Nd | 0,75 | Nd |
| 73 | 63,47 | Ni | | | Nd | 1,42 | Nd |
| 74 | 63,49 | Ni | | | Nd | Nd | 0,60 |
| 75 | 63,50 | Ni | | | 0,54 | Nd | Nd |
| 76 | 65,40 | Heneicosano | $C_{21}H_{44}$ | 296,57 | 0,63 | Nd | 0,97 |
| 77 | 65,58 | 1-Nonadeceno | $C_{19}H_{38}$ | 266,51 | Nd | 0,72 | Nd |
| 78 | 66,02 | Ni | | | 0,42 | Nd | Nd |
| 79 | 67,32 | Ni | | | 0,57 | Nd | Nd |
| 80 | 68,63 | 1-Nonadeceno | $C_{19}H_{38}$ | 266,51 | Nd | 0,78 | Nd |
| 81 | 72,08 | 9-Hexacoseno | $C_{26}H_{52}$ | 364,69 | Nd | 0,90 | Nd |
| 82 | 75,30 | trans- Sinapaldeído | | | Nd | 0,67 | Nd |
| 83 | 76,28 | 1-Nonadeceno | $C_{19}H_{38}$ | 266,51 | Nd | 0,75 | Nd |

RT – Tempo de retenção em min. Ni – não identificado, Nd – não detectado.

Figura A4. Famílias de compostos identificado de biomassa original, extrativa e extraído biomassa micropirólise de bagaço de cana (a), resíduo de sisal (b) e eucalipto resíduo (c).

