



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DIEGO FONSECA BISPO

**AVALIAÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS POR ULTRASSOM E
MICRO-ONDAS NA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO RICO EM FENÓIS**

**EVALUATION OF ULTRASOUND AND MICROWAVE
PRETREATMENTS ON PHENOLS-RICH BIO-OIL OBTENTION**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIEGO FONSECA BISPO

**AVALIAÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS POR ULTRASSOM E
MICRO-ONDAS NA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO RICO EM FENÓIS**

Tese de Doutorado em Química apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas

**EVALUATION OF ULTRASOUND AND MICROWAVE
PRETREATMENTS ON PHENOLS-RICH BIO-OIL OBTENTION**

Doctorate Thesis presented to the Postgraduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Ph.D. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Bispo, Diego Fonseca

B622a

Avaliação dos pré-tratamentos por ultrassom e micro-ondas na obtenção de bio-óleo rico em fenóis / Diego Fonseca Bispo ; orientadora Lisiane dos Santos Freitas - São Cristóvão, 2023.
130 f. : il.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Biomassa. 2. Resíduos agrícolas. 3. Pirólise. 4. Óleos vegetais. 5. Recursos naturais renováveis. Freitas, Lisiane dos Santos orient. II. Título.

CDU 547.562.1



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



Ata da 20ª Defesa de Tese de Doutorado em Química de
Diego Fonseca Bispo.

No vigésimo terceiro dia do mês de fevereiro do ano dois mil e vinte e três, realizou-se, no auditório do NUPEG, a sessão pública perante a comissão julgadora constituída pelos seguintes Professores Doutores: Lisiane dos Santos Freitas (DQI/UFS-Orientadora), Flaviana Cardoso Damasceno (DQI/UFS), Sandro Navickiene (DQI/UFS), Raimundo Alves Lima Sobrinho (DEQ/UESC) e Gabriel Francisco da Silva (DEPET/UFS), a defesa da tese de Doutorado do aluno Diego Fonseca Bispo, intitulada "AVALIAÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS POR ULTRASSOM E MICROONDAS NA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO RICO EM FENÓIS". Aberta a sessão, o senhor Presidente explicou a sistemática de defesa, passando em seguida a palavra ao candidato para que fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminado, foi arguida pelos membros da Comissão Julgadora. Após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a Comissão procedesse ao julgamento, cujo resultado foi: Prof.ª Dr.ª Lisiane dos Santos Freitas "Aprovado"; Prof.ª Dr.ª Flaviana Cardoso Damasceno "Aprovado"; Prof. Dr. Sandro Navickiene "Aprovado"; Prof. Dr. Raimundo Alves Lima Sobrinho "Aprovado"; e Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva "Aprovado". A seguir, na presença do público e do candidato, a senhora Presidente anunciou que, o candidato ao título de Doutor em Química, foi "Aprovado". Para registro, lavrou-se a presente Ata que foi lida e assinada pelos membros da comissão julgadora. Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos", 23 de fevereiro de 2023.



Documento assinado digitalmente

LISIANE DOS SANTOS FREITAS

Data: 09/03/2023 17:00:58-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.ª Dr.ª Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química- UFS

Documento assinado digitalmente



FLAVIANA CARDOSO DAMASCENO

Data: 08/03/2023 15:29:02-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.ª Dr.ª Flaviana Cardoso Damasceno
Departamento de Química- UFS

Prof. Dr. Sandro Navickiene
Departamento de Química – UFS

Prof. Dr. Raimundo Alves Lima Sobrinho
Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)



Documento assinado digitalmente

RAIMUNDO ALVES LIMA SOBRINHO

Data: 07/03/2023 20:53:35-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva
Departamento de Engenharia de Petróleo -UFS

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito dos pré-tratamentos ultrassônico e por micro-ondas na obtenção de bio-óleo rico em fenóis a partir da pirólise da biomassa de semente de uva. Os pré-tratamentos foram realizados seguindo um planejamento Box-Behnken, avaliando o efeito das variáveis temperatura, pH e potência no tratamento por micro-ondas e temperatura, tempo e pH no tratamento por ultrassom. Para o pré-tratamento por micro-ondas, na melhor condição o modelo estatístico gerado (160 °C, pH 12 e 300 W) foi previsto um rendimento em fenóis no bio-óleo de 131,41 mg.L⁻¹, representando um aumento de 68,67% em relação à biomassa sem tratamento. Para o pré-tratamento por ultrassom, a melhor condição indicada pelo modelo (pH 12, 80 °C e 1,5 h) apresentou rendimento de 194,90 mg.L⁻¹, representando um aumento no rendimento de 98,40% em relação à biomassa sem tratamento. As análises de teor de açúcares redutores nas frações aquosas dos dois pré-tratamentos mostraram que a elevação da temperatura e o uso de condições severas de pH (2 ou 12) favorecem a hidrólise da celulose e hemicelulose, enriquecendo a biomassa em lignina. Sob o ponto de vista de consumo energético, o tratamento por ultrassom apresenta melhor relação rendimento/consumo energético, consumindo 80% mais energia, porém oferecendo rendimento 2,19 vezes superior ao previsto para o utilizando micro-ondas.

Palavras-chave: Biomassa; Resíduo agrícola; Pirólise; Bio-óleo; Recursos renováveis;

ABSTRACT

The present study aimed to investigate the effect of ultrasonic and microwave pre-treatments on obtaining bio-oil rich in phenols from pyrolysis of grape seed biomass. The pre-treatments were carried out based on a Box-Behnken plan, which evaluated the impact of various variables such as temperature, pH, and potency for the microwave treatment and temperature, time, and pH for the ultrasound treatment. Under the best conditions for microwave pre-treatment (160 °C, pH 12, and 300 W), the statistical model predicted a yield of phenols in the bio-oil of 131.41 mg/L, representing a 68.67% increase compared to untreated biomass. For ultrasound pre-treatment, the optimal condition suggested by the model (pH 12, 80 °C, and 1.5 h) resulted in a yield of 194.90 mg/L, representing a 98.40% increase in phenol yield compared to untreated biomass. Analyses of the reducing sugar content in the aqueous fractions of the two pre-treatments showed that increasing the temperature and using severe pH conditions (2 or 12) favored the hydrolysis of cellulose and hemicellulose, enriching the biomass in lignin. From an energy consumption standpoint, ultrasound treatment had a better yield/energy consumption ratio, consuming 80% more energy but offering a yield 2.19 times higher than that predicted for using microwaves.

Keywords: biomass; Agricultural waste; Pyrolysis; Bio-oil; Renewable resources.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. Biomassa.....	12
1.1.1. <i>Estrutura da Biomassa Lignocelulósica</i>	13
1.2. Semente de uva	16
1.3. Pirólise.....	17
1.3.1. <i>Produtos da Pirólise e suas aplicações</i>	20
1.3.1.1. <i>Biocarvão</i>	20
1.3.1.2. <i>Gás pirolítico</i>	21
1.3.1.3. <i>Bio-óleo</i>	22
1.3.1.4. <i>Compostos fenólicos</i>	23
1.3.2. <i>Pirólise catalítica</i>	26
1.4. Pré-tratamentos da biomassa	27
1.4.1. <i>Métodos químicos</i>	28
1.4.2. <i>Métodos biológicos</i>	30
1.4.3. <i>Métodos físicos</i>	30
1.4.3.1. <i>Irradiação por ultrassom</i>	31
1.4.3.2. <i>Irradiação por micro-ondas</i>	33
2. OBJETIVOS.....	34
2.1. Objetivo Geral	34
2.2. Objetivos Específicos	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Obtenção da Biomassa	35
3.2. Caracterização da biomassa	35
3.2.1. <i>Análise imediata</i>	35
3.2.2. <i>Análise elementar (CHN-O)</i>	36
3.2.3. <i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	36
3.2.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	37
3.3. Pré-tratamento da amostra	37
3.3.1. <i>Extração do óleo</i>	37
3.3.2. <i>Pré-Tratamento por micro-ondas</i>	38
3.3.3. <i>Pré-Tratamento Ultrassônico</i>	40
3.4. Caracterização das frações aquosas	42
3.4.1. <i>Teor de açúcares redutores totais</i>	42
3.5. Pirólise da biomassa	43
3.6. Caracterização do bio-óleo.....	44
3.6.1. <i>Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas (GC/MS)</i>	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Caracterização da biomassa	47
4.1.1. <i>Análise imediata</i>	47
4.1.2. <i>Análise elementar (CHN-O)</i>	49
4.1.3. <i>Análise termogravimétrica</i>	50
4.2. Pré-Tratamento por micro-ondas.....	51
4.2.1. <i>Determinação de açúcares totais</i>	51
4.2.2. <i>Análise termogravimétrica da biomassa</i>	55
4.2.3. <i>Análise do bio-óleo por Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas (GC/MS)</i>	60
4.2.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	69
4.3. Pré-Tratamento por ultrassom	71
4.3.1. <i>Determinação de açúcares totais</i>	71
4.3.2. <i>Análise termogravimétrica da biomassa</i>	76

4.3.3. <i>Análise do bio-óleo por Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas (GC/MS)</i>	78
4.3.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	84
4.4. Comparativo entre o pré-tratamento por Ultrassom e por Micro-ondas	87
5. CONCLUSÃO	88
6. PERSPECTIVAS	89
7. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	89
8. REFERÊNCIAS	91

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, Maria Zélia, que sempre me ensinou o valor do estudo, e a minha vó, Maria Elza, que mesmo sem entender direito o que eu faço sempre me incentivou a seguir em frente. Sem vocês eu nem sequer teria começado essa jornada.

Agradeço a minha noiva Yslaine, que me acompanhou durante todo esse longo e árduo percurso, oferecendo ajuda e apoio, inclusive indo para bancada me servindo de IC. Te amo.

Agradeço a toda minha família, tios e tias, primos e primas, que sempre demonstraram mais fé em minha capacidade que eu mesmo.

Agradeço a minha orientadora, Prof.^a. Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas, por ter me orientado nessa nova etapa e pela confiança que sempre depositou em mim.

Agradeço aos meus queridos tubarões Douglas Santos, Raimundo Alves e Marcos Fabio, irmãos que a vida deu para compartilhar os sufocos e alegrias da pós-graduação e da vida, além dos queridos amigos Cristina Ferraz, Adriana Louise, João Garrido, Andrea de Freitas, Roberta Menezes, Carla Bery e tantos outros que faltaria papel para escrever. Muito obrigado pelo apoio e carinho.

Agradeço a banca examinadora, composta pelo Prof. Dr. Raimundo Alves Sobrinho, Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva, Prof.^a. Dr.^a Flaviana Cardoso Damasceno e Prof. Dr. Sandro Navickiene. Muito obrigado por terem aceitado colaborar para melhoria deste trabalho.

Agradeço também a tantos professores amigos como a Prof.^a Dr.^a Eliane Midori, Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, Prof.^a Dr.^a Iara Gimenez, Prof. Dr. Silvânio da Costa, Prof. Dr. Paulo Cesar Nogueira, entre outros que sempre permitiram o acesso aos seus laboratórios para realização deste trabalho.

Por último, mas não menos importante, aos meus queridos alunos de Iniciação Científica Honnara Granja e Thiago Loeser, sem a ajuda dos quais esse trabalho não saía.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASL - Acid Soluble Lignin (lignina solúvel em ácido);

BPA – Bisfenol A;

BSTFA – N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida;

CHN-O – analisador elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio;

DNS – ácido 3 5-dinitrosalicílico;

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier);

GC/MS – Gas Chromatography/Mass Spectroscopy (Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas);

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

MTon – Megatonelada;

NREL – National Renewable Energy Laboratory (Laboratório Nacional de Energia Renovável);

PBB – Planejamento Box-Behnken;

T_g – Temperatura de transição vítrea;

TGA – Análise termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis);

THF – Tetraidrofurano.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos. Fonte: Adaptado de Hasanov et al. (2020) [45].	14
Figura 2: Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides na molécula de Lignina. Fonte: próprio autor.	15
Figura 3: Rota do cumeno para a produção de fenol. Fonte: próprio autor.	24
Figura 4: Reação de fenol com formaldeído em meio ácido e básico. Fonte: adaptado de Allen e Ishida [136].	25
Figura 5: Semente de uva antes (a) e após a moagem e extração do óleo (b).	37
Figura 6: Forno de micro-ondas e tubos de teflon® utilizados para realização dos experimentos de pré-tratamento.	39
Figura 7: Sistema utilizado para realização dos experimentos de pré-tratamento ultrassônico.	41
Figura 8: Diagrama do sistema de micro pirólise utilizado nos experimentos.	44
Figura 9: Curvas Termogravimétrica (TGA) e Termogravimétrica derivada (DrTGA) da semente de uva.	50
Figura 10: Superfície de resposta do modelo obtido para a concentração de açúcares na fração aquosa do tratamento por micro-ondas relacionando (a) temperatura e pH, com potência fixada em 600 W e (b) temperatura e potência, com pH fixado em 7.	53
Figura 11: Superfície de resposta do modelo obtido para a concentração de açúcares na fração aquosa do tratamento por micro-ondas relacionando pH e potência com temperatura fixada em 160°C.	55
Figura 12: Superfície de resposta do modelo obtido para a perda de massa associada à holocelulose na biomassa pré-tratada por micro-ondas relacionando (a) temperatura e pH, com potência fixada em 600 W e (b) temperatura e potência, com pH fixado em 7.	58
Figura 13: Superfície de resposta do modelo obtido para a perda de massa associada à holocelulose na biomassa pré-tratada por micro-ondas relacionando pH e potência, com temperatura fixada em 160°C.	60
Figura 14: Distribuição dos compostos por classe química no bio-óleo da semente de uva sem tratamento em percentual de área relativa (%).	61
Figura 15: Cromatograma de Íons Totais (TIC) do bio-óleos produzido a partir da biomassa de semente de uva sem tratamento destacando os picos relativos aos fenóis quantificados.	61
Figura 16: Superfície de resposta do modelo para a concentração de fenóis no bio-óleo obtido da biomassa pré-tratada por micro-ondas relacionando (a) pH e temperatura, com potência fixada em 600 W, e (b) pH e potência, com temperatura fixada em 120 °C.	64

Figura 17: Superfície de resposta do modelo para a concentração de fenóis no bio-óleo obtido da biomassa pré-tratada por micro-ondas relacionando temperatura e potência.....	66
Figura 18: Concentração dos fenóis monitorados nas amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas sem tratamento (ST) e pré-tratadas por micro-ondas.....	66
Figura 20: Relação entre os alquilfenóis e metoxifenóis presentes nas amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas sem tratamento (ST) e pré-tratadas por micro-ondas.....	67
Figura 20: Microscopias das amostras de biomassa sem tratamento (a) e submetidas às condições de pré-tratamento MO04 (b) e MO03 (c), sob ampliação de 200 vezes.....	69
Figura 21: Microscopias das amostras de biomassa sem tratamento (a) e submetidas às condições de pré-tratamento MO04 (b) e MO03 (c), sob ampliação de 400 vezes.....	70
Figura 22: Superfície de resposta do modelo obtido para a concentração de açúcares na fração aquosa do tratamento por ultrassom relacionando (a) temperatura e pH, com tempo fixado em 1,5 h, e (b) temperatura e tempo, com pH fixado em 7.....	74
Figura 23: Superfície de resposta do modelo obtido para a concentração de açúcares na fração aquosa do tratamento por ultrassom relacionando pH e tempo, com temperatura fixada em 80 °C.....	76
Figura 24: Superfície de resposta do modelo para a concentração de fenóis no bio-óleo obtido da biomassa pré-tratada por ultrassom relacionando (a) pH e temperatura, com tempo fixado em 1,5 h, e (b) pH e tempo, com temperatura fixada em 50 °C.....	81
Figura 25: Superfície de resposta do modelo para a concentração de fenóis no bio-óleo obtido da biomassa pré-tratada por ultrassom relacionando temperatura e tempo, com pH fixado em 12.....	83
Figura 26: Concentrações de fenóis e relação entre os alquilfenóis e metoxifenóis presentes nas amostras de bio-óleo das biomassas sem tratamento (ST) e pré-tratadas por ultrassom.....	84
Figura 27: Microscopias das amostras de biomassa sem tratamento (a) e submetidas às condições de pré-tratamento por ultrassom US08 (b) e US05 (c), sob ampliação de 200 vezes.....	85
Figura 28: Microscopias das amostras de biomassa sem tratamento (a) e submetidas às condições de pré-tratamento por ultrassom US08 (b) e US05 (c), sob ampliação de 400 vezes.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de biomassas ricas em lignina encontrados na literatura.....	16
Tabela 2: Matriz de planejamento utilizada para os pré-tratamentos por micro-ondas.....	38
Tabela 3: Matriz de planejamento utilizada para os pré-tratamentos por ultrassom.	40
Tabela 4: Condições de análise das amostras de bio-óleo por GC/MS.....	45
Tabela 5: Íons monitorados e tempos de retenção dos fenóis analisados por GC/MS.....	46
Tabela 6: Análises imediatas da biomassa de semente de uva.	47
Tabela 7: Teores de cinzas em alguns resíduos agrícolas.	48
Tabela 8: Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio das amostras de biomassa analisadas.	49
Tabela 9: Concentração de açúcares redutores nas frações aquosas resultantes dos pré-tratamentos por micro-ondas.....	51
Tabela 10: ANOVA do modelo obtido para a concentração de açúcares redutores totais presentes na fração aquosa do pré-tratamento por micro-ondas da biomassa de semente de uva.....	52
Tabela 11: Perda de massa (%) por evento para as amostras de biomassa submetidas ao pré-tratamento por micro-ondas e sem tratamento (ST).	56
Tabela 12: ANOVA do modelo obtido para a perda de massa associada à holocelulose na biomassa pré-tratada por micro-ondas.	57
Tabela 13: Concentração dos fenóis monitorados nas amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas submetidas ao pré-tratamentos por micro-ondas.	62
Tabela 14: ANOVA do modelo obtido para a concentração de fenóis presentes no bio-óleo proveniente da pirólise da biomassa de semente de uva pré-tratada por micro-ondas.	63
Tabela 15: Concentração de açúcares redutores nas frações aquosas resultantes dos pré-tratamentos por ultrassom.....	72
Tabela 16: ANOVA do modelo obtido para a concentração de açúcares redutores presentes na fração aquosa do pré-tratamento por ultrassom da biomassa de semente de uva.....	73
Tabela 17: Perda de massa (%) por evento para as amostras de biomassa submetidas ao pré-tratamento por ultrassom e sem tratamento (ST). ...	77
Tabela 18: Concentração dos fenóis monitorados nas amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas submetidas ao pré-tratamentos por ultrassom. .	79

Tabela 19: ANOVA do modelo obtido para a concentração de fenóis presentes no bio-óleo proveniente da pirólise da biomassa de semente de uva pré-tratada por ultrassom.....	80
---	----

1. INTRODUÇÃO

O uso da biomassa como fonte de energia remonta aos primórdios da humanidade, sendo gradativamente substituída por combustíveis com maior potencial energético, como o carvão, xisto betuminoso e por fim pelo petróleo e gás natural [1,2]. Até meados do século XVIII a biomassa ainda representava cerca de 85% da fonte de energia mundial, mas com o início da revolução industrial e o advento de tecnologias incipientes como motores à combustão interna, o uso do petróleo e do gás natural começaram a se difundir, em especial devido a sua facilidade de transporte e manejo, tornando o petróleo a principal fonte de combustíveis e matéria prima para indústria [1,3,4]. A indústria petroquímica, que inclui plásticos, polímeros, fertilizantes, roupas, pneus, detergentes, reagentes químicos, fármacos e outros, representa hoje aproximadamente 14% e 8% do consumo mundial anual do petróleo e gás respectivamente [5].

O retorno ao uso da biomassa em substituição ao petróleo como matéria-prima para indústria química vem ganhando destaque nos últimos anos, principalmente por ser um recurso renovável com enorme disponibilidade e menor potencial de poluição, resolvendo problemas como o aumento de gases de efeito estufa gerados pela exploração de produtos de origem fóssil [6,7].

Entre os possíveis produtos obtidos a partir da biomassa, os fenóis, produzidos via pirólise de biomassa lignocelulósica, apresentam grande aplicabilidade na indústria química. Provenientes principalmente da decomposição da lignina, esses fenóis apresentam potencial para substituir o fenol de origem petroquímica como matéria-prima para a produção de resinas de fenol-formaldeído, como as resinas novolak e resole, produzindo resinas de alta qualidade [8,9], materiais à base de epóxi ou poliuretano [10–12], e servindo como precursor para a indústria farmacêutica e alimentícia [13–16].

Entretanto, para o correto aproveitamento do potencial da biomassa como fonte renovável de recursos se faz necessário a criação ou aprimoramento de processos de conversão. Dentre os processos de conversão mais estudados podemos citar a carbonização e liquefação hidrotérmica [17,18], hidrólise química e enzimática da biomassa para produção de bio-etanol de 2ª geração

[19,20], digestão anaeróbica para a produção de metano [21,22] e pirólise, onde cada uma apresenta suas vantagens e limitações, e a principal parâmetro na hora da escolha do método de conversão geralmente é o produto que se deseja obter, já que cada técnica favorece a formação de produtos específicos.

A pirólise, decomposição térmica da biomassa em atmosfera livre de oxigênio apresenta um grande potencial para a conversão nestes produtos de interesse [23,24]. Em geral, a pirólise origina produtos sólido, líquido e gasoso, com aplicações variáveis para cada um deles. O produto líquido, conhecido como bio-óleo ou alcatrão pirolítico, é geralmente o de maior interesse, devido a seu potencial como biocombustível e na produção de insumos químicos [23,24].

A fim de facilitar os processos de conversão da biomassa, proporcionando melhores rendimentos ou produtos com melhores características, o uso de pré-tratamentos é uma ferramenta viável para o melhoramento no processo [25,26]. Os pré-tratamentos têm por finalidade desorganizar a estrutura da biomassa ou remover componentes, reduzindo sua recalcitrância e facilitando a conversão em produtos de interesse. Esses pré-tratamentos podem envolver processos químicos, físicos ou biológicos, além da combinação de mais de um deles [27,28]. Dentre os pré-tratamentos físicos a irradiação por ultrassom e por micro-ondas são técnicas que merecem destaque por causar a desestruturação da biomassa, facilitando a sua decomposição durante o processo de pirólise, originando produtos de melhor qualidade.

Diante do exposto, o presente trabalho se propõe a desenvolver uma metodologia para melhoria do bio-óleo obtido a partir da pirólise da semente de uva, através do emprego de pré-tratamento por ultrassom e por micro-ondas, visando aumentar o teor de fenóis presentes no produto.

1.1. Biomassa

De forma geral é considerada biomassa todo material orgânico não-fóssil existente em um ecossistema, sejam resíduos naturais ou resultantes da atividade humana, como resíduos de madeira, de culturas agrícolas, resíduos animais e de exploração pecuária, plantas aquáticas e terrestres e resíduos urbanos e industriais [29,30]. Em princípio, toda forma de biomassa pode ser utilizada como matéria-prima ou na geração de energia, tendo o rendimento e

composição do produto obtido intimamente relacionado à composição da matéria-prima [7,25,31].

Biomassas triglicéricas, sejam de origem animal ou vegetal, podem ser utilizadas na produção de biocombustíveis [32,33], enquanto biomassas amiláceas, ricas em amido, podem ser utilizadas na produção de bio-etanol [34,35]. Entretanto essas duas biomassas apresentam a desvantagem de, em muitos casos, também terem aplicação alimentícia, tornando o seu uso na produção de energia desaconselhável. Nesse contexto a biomassa lignocelulósica merece destaque como recurso energético sustentável, principalmente devido à sua grande disponibilidade, já que estima-se que aproximadamente 450 gigatoneladas de carbono estejam na forma de biomassas vegetais em todo o mundo [36], e sua não competitividade com a produção de alimentos, uma vez que esses recursos são geralmente resíduos originários da produção agrícola, industrial ou mesmo resíduos florestais e urbanos [37–39]. Além da produção de energia, a aplicabilidade da biomassa abrange a produção de biomateriais e produtos químicos de interesse [7,25,31].

O Brasil, como grande produtor agrícola, apresenta enorme disponibilidade de resíduos lignocelulósicos que podem ser utilizados como uma fonte em potencial de biomassa de fácil aquisição e baixo custo para a indústria química e de energia [38,40].

1.1.1. Estrutura da Biomassa Lignocelulósica

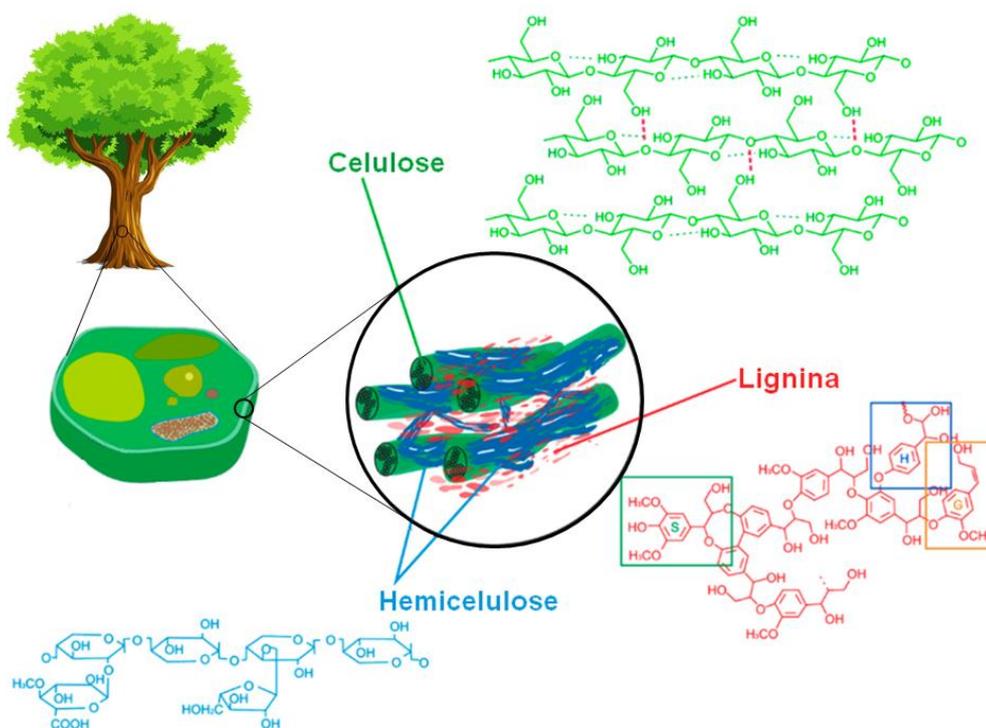
A biomassa lignocelulósica é um material compósito complexo, formado por três componentes majoritários, celulose, hemicelulose e lignina, denominados componentes estruturais, além de outros componentes em menores proporções, variando entre espécies, parte da planta ou condições ambientais durante a fase de desenvolvimento [41–43].

A celulose é o componente principal da biomassa lignocelulósica, representando geralmente 35-50% da estrutura. É um polissacarídeo homogêneo e não ramificado, formado por unidades de glicose unidas através de ligações glicosídeas do tipo β -1,4-glicosídicas, formando moléculas poliméricas que podem ter de 500 a 14.000 monômeros de glicose em sua cadeia, como pode ser visto na Figura 1. Essas cadeias se organizam em feixes

paralelos, formando as microfibras celulósicas, que se mantêm coesas através de ligações de hidrogênio intermoleculares, o que confere considerável grau de cristalinidade e insolubilidade em água a essas estruturas. Essas microfibras se unem em agrupamentos revestidos por uma camada de hemicelulose, que tem como sua principal função promover a união entre microfibrilas adjacentes através de ligações de hidrogênio [41,43,44].

A hemicelulose, diferente da celulose, é polissacarídeo heterogêneo, amorfo e ramificado, de composição variável, formado por diferentes unidades de monossacarídeos que podem ser pentoses, como a xilose e arabinose, hexoses, como a glicose, manose e galactose, além de ácidos hexenurônicos e deoxi-hexoses. Como a sua composição varia de espécie para espécie e de acordo com as unidades formadoras, isso confere características peculiares a cada tipo de hemicelulose. Devido a sua característica amorfa, apresenta boa solubilidade em água. O teor de hemicelulose no tecido vegetal varia entre 20 e 35% [41,43,44].

Figura 1: Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos. Fonte: Adaptado de Hasanov et al. (2020) [45].

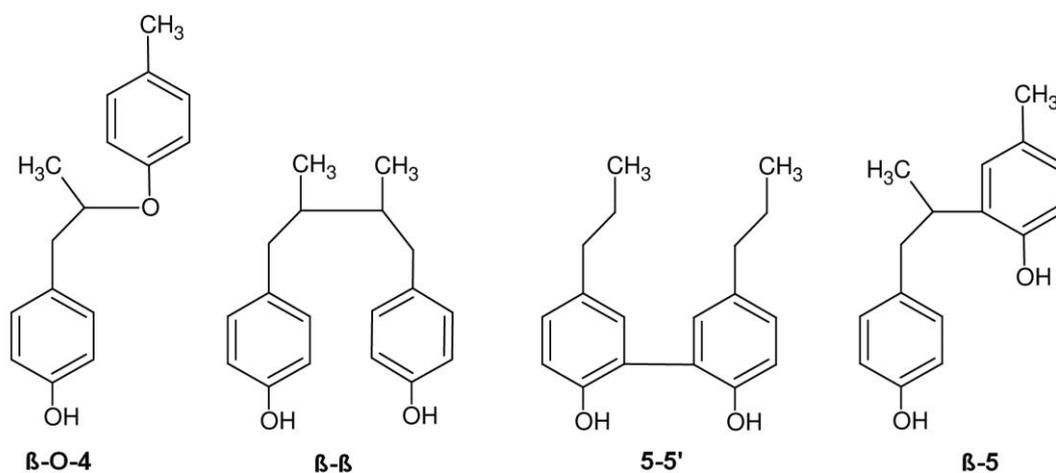


Revestindo a camada de hemicelulose, a lignina tem como função principal conferir resistência mecânica e proteção contra ataques de

microrganismos aos tecidos vegetais, além de compor o sistema de transporte de nutrientes e água nas plantas vasculares, sendo o segundo componente mais abundante, correspondendo a 10-25% da estrutura lignocelulósica [42,43]. A lignina é formada por uma estrutura tridimensional, composto majoritariamente por três unidades fenilpropanóicas, os álcoois p-cumarílico, sinapílico e coniferílico. Através de reações de acoplamento, essas unidades formam uma molécula heterogênea definida por diferentes tipos de ligação interunidades. Essas ligações, que podem ser do tipo éter ou carbono-carbono, ocorrem de forma aleatória ao longo da estrutura, por diversos possíveis sítios ativos, tanto na parte alifática quanto no próprio anel aromático [46,47].

Os carbonos do grupo propil, contando a partir do carbono ligado diretamente ao anel aromático, são denominados de α , β e γ , respectivamente, enquanto os carbonos do anel aromático recebem numeração partindo do mesmo carbono ligado à cadeia alifática. Seguindo essa lógica, as ligações mais comuns na estrutura da lignina são do tipo β -O-4, β -5, 5-5 e β - β (Figura 2) [46,47].

Figura 2: Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides na molécula de Lignina. **Fonte:** próprio autor.



A estrutura da lignina é variável entre espécies diferentes de vegetais, variando a razão entre as unidades fenilpropanóides formadoras bem como os tipos de ligações pelas quais interagem, tornando difícil a completa elucidação de sua estrutura. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de biomassa ricas em lignina encontrados na literatura.

Além dos componentes estruturais, existem outros componentes em menores quantidades que fazem parte da composição das biomassas. São componentes como gorduras, ceras, terpenos, terpenóides, compostos fenólicos e minerais, que fazem parte do metabolismo das plantas e cujas quantidades dependem do tipo de biomassa bem como das condições de cultivo do vegetal. Biomassas ricas em elementos inorgânicos, como sais de potássio, cálcio, magnésio, ferro, entre outros, podem apresentar comportamento diferenciado durante o processo de pirólise, influenciando o rendimento e perfil do bio-óleo, devido a atividade catalítica destes elementos [43,44].

Tabela 1: Exemplos de biomassas ricas em lignina encontrados na literatura.

Biomassa	Teor de lignina	Referência
Casca de amendoim	36,1%	Pączkowski et al. [48]
Casca de avelã	40,0%	Haykiri-Acma et al. [49]
Cascas de pinhão	40,5%	Torrado et al. [50]
Semente de uva	43,0%	Yedro et al. [51]
Cascas de nozes	44,0%	Nishide et al. [52]
Bagaço de azeitona	44,0%	Elalami et al. [53]
Fibra de côco	46,0%	Muensri et al. [54]
Esterco bovino	50,6%	Yan et al. [55]

1.2. Semente de uva

A uva é o fruto da videira (*Vitis sp.*), uma planta da família das *Vitaceae*. Originária da Ásia, a videira é uma das culturas mais antigas que se tem conhecimento, datado de cerca de 6.000 a 8.000 anos atrás, no Oriente Médio [56]. É cultivada em todas as regiões de clima temperado e segundo estimativa da Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) em 2018 foram produzidas aproximadamente 77,8 milhões de toneladas de uva no mundo. Ainda segundo a OIV, os cinco principais países produtores de uvas são China (11,7 Mton), Itália (8,6 Mton), EUA (6,9 Mton), Espanha (6,9 Mton) e França (6,2 Mton) [57]. O Brasil figura-se em 15^a colocação com 1,6 Mton.

Pode ser consumida ao natural ou na forma de doce (geleia) e passas, porém seus produtos mais importantes são o suco e especialmente os vinhos.

Segundo a OIV, a produção mundial em 2018 foi de 292 milhões de hectolitros de vinho [57]. Toda essa produção de suco de uva e vinho implica na geração de uma quantidade considerável de resíduos sólidos, como brotos, caules, peles e sementes provenientes da prensagem das uvas e borras de vinho, tendo como destino mais comum a queima para geração de energia ou o simples descarte em aterros, ocasionando problemas como a poluição da água, degradação do solo, danos à vegetação natural, odores e emissões atmosféricas [58,59].

As sementes são um recurso particularmente interessante. Uma uva contém tipicamente duas/três sementes, que representam cerca de 4% da massa da uva. Ricas em óleo e antioxidantes naturais, como tocoferóis e betacaroteno, além de outros compostos bioativos de interesse para a indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética [58–60]. As sementes de uva apresentam uma das mais altas concentrações de lignina da natureza, em média acima de 40%, com aproximadamente 7% de celulose e 31% de hemicelulose [51,58,61]. Considerando a grande disponibilidade e composição, rico em lignina e carboidratos estruturais, o resíduo pós-extração apresenta grande potencial para produção de bio-óleo rico em fenóis.

1.3. Pirólise

O termo pirólise se refere à decomposição de um determinado material em compostos de menor massa molecular por ação do calor e em atmosfera livre ou pobre em oxigênio. A ausência de oxigênio no meio reacional evita a combustão dos produtos gerados, que podem ser recuperados e aproveitados. De forma rudimentar, o processo de pirólise é utilizado pelo homem há séculos, sendo encontrados vestígios de sua utilização na obtenção de carvão e alcatrão a partir de madeira desde a pré-história, seguindo por civilizações antigas como egípcios e macedônios [23,24,62]. A partir da segunda metade do século 20 ganhou maior destaque com o desenvolvimento de pesquisas tanto na área de produção de energia e produtos químicos como em técnicas analíticas [63,64].

Como processo de conversão da biomassa lignocelulósica, a pirólise se apresenta como uma das tecnologias mais promissoras, gerando produtos gasosos, sólidos e líquidos que podem ser usados como combustíveis ou como matéria-prima para produtos químicos de alto valor comercial.

O rendimento desses três produtos é competitivo, determinado principalmente pela composição da biomassa, porém, também são influenciados pelas condições do processo, como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de retenção de vapor, isto é, o tempo que o vapor gerado leva para sair do meio reacional [23,24,30,65]. Em termos gerais, baixas taxas de aquecimento e longos tempos de retenção de vapor favorecem a formação de produtos sólidos, enquanto altas taxas de aquecimento e curtos tempos de retenção favorecem a produção de líquidos. Altas taxas de aquecimento e longos tempos de retenção de vapor favorecem o rendimento do gás, devido às reações secundárias que decompõem compostos presentes no vapor pirólítico em gases não condensáveis a temperatura ambiente [23,30]. De acordo com as condições operacionais nas quais se desenvolve, o processo de pirólise pode ser classificado como pirólise lenta, intermediária, rápida e pirólise *flash* [65–67].

A pirólise lenta ou carbonização é um método de conversão de biomassa para produção de energia utilizada há séculos pelo homem visando a obtenção prioritária do biocarvão. Se processa a temperaturas relativamente baixas (em média 400 °C), baixas taxas de aquecimento e altos tempos de residência de vapores, que chegam a horas, tendo como produto principal o biocarvão, com baixo rendimento em bio-óleo [66,68]. Ainda é muito utilizada para produção de combustível sólido a partir de biomassa devido a simplicidade do processo e baixos custos de operação.

Em contraste com a pirólise lenta, na pirólise rápida as taxas de aquecimento são muito altas (10-200 °C/s) e tempo de residência de vapor curto (0,5-2s), o que provoca uma rápida decomposição da biomassa, gerando como produto principal bio-óleo (podendo chegar a 75%) [65,66,68]. A baixa granulometria das partículas de biomassa facilita a transferência de calor e a retirada dos vapores. O curto tempo de residência evita a ocorrência de reações secundárias que diminuem o rendimento de bio-óleo [23,65,66].

A pirólise intermediária, como o próprio nome indica, adota taxas de aquecimento significativamente mais baixas do que a pirólise rápida e os tempos de permanência de sólidos são muito mais longos (da ordem de alguns minutos). Utiliza temperaturas em torno de 500 °C, com taxas de aquecimento baixas e tempo de residência entre 5-20 s [23,66]. Com tempo de residência mais curto que o da carbonização, rendimentos em bio-óleo em torno de 50%, dependendo

da biomassa utilizada, e a possibilidade do uso da biomassa em partículas de dimensões maiores, a pirólise intermediária torna-se boa alternativa de uso em indústrias de médio e pequeno porte [66,69].

Pirólise *flash* é caracterizada pela rápida decomposição da biomassa em altíssimas taxas de aquecimento (superior a 1000 °C/s), altas temperaturas de reação (800-1000 °C), e tempos de retenção de vapor inferiores a 1s, o que reduz a possibilidade de reações secundárias, obtendo rendimentos de até 75% de bio-óleo [98, 99]. Como principais desvantagens do processo quando comparada a pirólise rápida está a menor estabilidade térmica do bio-óleo, maior corrosividade e a presença de partículas de biocarvão no bio-óleo, o que ocasiona o aumento da viscosidade com o tempo devido a reações de polimerização catalisadas por essas partículas [66,67,70].

A complexidade da estrutura lignocelulósica, bem como a interação dos seus três componentes majoritários, torna difícil prever um mecanismo de decomposição único a partir do comportamento térmico de seus componentes individualmente. Entretanto, é aceito que a decomposição da biomassa no processo de pirólise ocorre através de dois estágios, a pirólise primária e secundária [71,72].

Durante a pirólise primária três mecanismos principais, a carbonização, a despolimerização e a fragmentação, regem a decomposição da biomassa. Esses processos são influenciados pela temperatura e taxa de aquecimento. A temperaturas abaixo de 500 °C e baixas taxas de aquecimento, o mecanismo predominante é a carbonização, na qual através de rearranjo de ligações inter e intramolecular, a biomassa passa por um processo de reticulação, formando estruturas policíclicas aromáticas e originando o biocarvão. Nessa fase ocorre a liberação de água e gases de menor massa molecular [71–73]. Aumentando-se a taxa de aquecimento, são favorecidas as reações de despolimerização, que é a quebra das moléculas dos componentes estruturais da biomassa justamente na ligação entre suas unidades formadoras, gerando monômeros, dímeros ou trímeros, que são volatilizados e podem ser posteriormente condensados na fase líquida. Esse tipo de reação favorece a formação do bio-óleo [71–73].

O aumento da temperatura e taxa de aquecimento favorecem as reações de fragmentação, nas quais as ligações são quebradas indiscriminadamente nas moléculas dos constituintes da biomassa, formando gases não condensáveis e

compostos de baixa massa molecular. Esse tipo de reação favorece a formação de gás pirolítico [44,71–73].

O mecanismo de pirólise secundária consiste em reações de craqueamento e condensação dos compostos voláteis gerados na pirólise primária. Nas reações de craqueamento os compostos condensáveis liberados na pirólise primária ao permanecerem no meio reacional por podem sofrer novas quebras de ligações em sua estrutura, gerando compostos não-condensáveis de menor massa molecular, contribuindo para o maior rendimento de gás. De forma contrária, esses mesmos compostos podem se ligar a outras moléculas, formando compostos de maior massa molecular, que por sua vez podem não ser voláteis nas condições reacionais, podendo se depositar nas paredes do reator ou na superfície do biocarvão, originando o chamado biocarvão secundário [67,71].

O tipo de reator também influencia no processo de pirólise. Atualmente existe uma grande quantidade de modelos de reatores para pirólise de biomassa e a escolha do tipo de reator deve levar em consideração fatores como o produto que se deseja obter, se líquido, sólido ou gás, as dimensões da biomassa a ser convertida, se partículas de baixa granulometria ou lascas de madeira de vários centímetros de comprimento, regime de operação, se contínuo ou por batelada, entre outros [62]. Os modelos de reatores mais estudados são o leito fixo [74,75], leito fluidizado [76,77], forno aquecido [78,79], cone rotativo [78,79], ablativo [78,79], Auger [80,81].

1.3.1. Produtos da Pirólise e suas aplicações

1.3.1.1. Biocarvão

O biocarvão ou bio-char é o produto sólido remanescente da pirólise da biomassa. É um material amorfo, poroso, altamente estável e rico em carbono. A sua composição e estrutura depende da composição da biomassa de origem bem como das condições de pirólise [82,83]. Temperaturas mais altas originam um biocarvão com estrutura química mais inerte e estável, semelhante ao grafite, enquanto temperaturas mais baixas tendem a preservar características da biomassa, com grupos funcionais reativos como hidroxilas, carbonilas, amino e

carboxilas, o que lhe confere características adsorventes. Biomassas com maiores teores de lignina, devido a característica aromática deste componente, tendem a apresentar estrutura mais aromatizada e estável [82,83].

Devido a sua alta área superficial e porosidade, é muito utilizado como adsorvente para remediação de efluentes, tanto para remoção de poluentes orgânicos, como fenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) [84,85], quanto inorgânicos, como cromo [86], chumbo e cádmio [87]. Também apresenta aplicação na remediação e melhoramento de solos. A degradação lenta do biocarvão aumenta o teor de carbono orgânico no solo e devido à sua capacidade como adsorvente pode reter nutrientes para posterior absorção pela vegetação e limitar a infiltração de fertilizantes químicos e pesticidas nos corpos d'água [88,89].

Outra aplicação que merece destaque é o sequestro de carbono. A biomassa, em seu desenvolvimento, absorve carbono na forma de CO_2 da atmosfera que, após ser fixado sob a forma estável do biocarvão, é armazenado em depósitos subterrâneos ou incorporado ao concreto na construção civil [90,91].

1.3.1.2. Gás pirolítico

O gás pirolítico, produto gasoso do processo de pirólise, é o resultado da quebra e decomposição de grandes moléculas que se formam na pirólise primária. Consiste principalmente em dióxido e monóxido de carbono, hidrogênio, hidrocarbonetos leves (C2-C4), além de óxido de nitrogênio, óxido de enxofre, amônia e impurezas voláteis em menores concentrações dependendo da composição da biomassa originária [68,72]. Por apresentar em sua composição os constituintes básicos do gás de síntese (CO e H_2), por vezes é referido desta forma [92–94].

A produção de gás pirolítico é favorecida pelo aumento da temperatura do processo que favorece reações de fragmentação como descarbonilação e descarboxilação durante a pirólise primária, originando CO_2 e o CO , bem como é favorecida por tempos de retenção mais longos, favorecendo as reações de craqueamento na pirólise secundária [67,72].

O gás pirolítico pode ser usado diretamente como combustível em motores, turbinas e caldeiras para produção de energia, só ou associado a carvão, na conversão em combustíveis líquidos pelo processo de Fischer-Tropsch e em alguns processos para aquecer o gás de arraste ou retornar para o reator pirolítico [66,68,95].

1.3.1.3. Bio-óleo

O bio-óleo é o produto líquido da pirólise e o de maior interesse devido ao seu potencial para geração de energia e insumos químicos [23,72]. Consiste em líquido escuro e viscoso, de composição complexa, podendo conter ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, álcoois, açúcares, fenóis, furanos, além de hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e outros compostos insolúveis em água provenientes da fragmentação e despolimerização dos componentes da biomassa durante a pirólise [9,10,83,84]. Sua composição é diretamente relacionada à composição da matéria de origem, em que biomassas ricas em holocelulose originam bio-óleo rico em levoglucosano e outros anidro-açúcares, enquanto biomassas ricas em lignina fornecem bio-óleo rico em fenóis e aromáticos [65,66].

Além desses compostos orgânicos, a fração líquida apresenta entre 15-35% de água. Essa água é oriunda da umidade presente na biomassa e das reações de desidratação dos seus constituintes durante o processo de pirólise. É na fração aquosa que ficam solubilizados compostos polares como álcoois, aldeídos, cetonas, e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, além de anidro-açúcares originários principalmente da decomposição de holocelulose [66,96–98].

A presença de água diminui a viscosidade do óleo, entretanto também ocasiona efeitos negativos como a redução do poder calorífico e diminuição da taxa de combustão, no caso de uso como combustível. Altos teores de compostos oxigenados contribuem para a baixa densidade energética do bio-óleo em comparação aos combustíveis fósseis, assim como a imiscibilidade com estes. Dentre possíveis compostos a presença de ácidos carboxílicos, em especial os ácidos acético e fórmico, contribuem para a diminuição do pH do bio-

óleo, aumentando o risco de problemas de corrosão e podendo catalisar reações que diminuem sua estabilidade e tempo de uso [67,99,100].

Além de água, o bio-óleo também pode conter resíduos de biocarvão e material inorgânico remanescente da biomassa, o que pode acarretar problemas de corrosão e depósitos em equipamentos e tubulações, bem como catalisar reações secundárias que alteram o perfil do bio-óleo e reduzem seu tempo de vida útil [23,101].

A remoção de impurezas e interferentes, bem como a separação dos componentes de interesse no bio-óleo pode ser obtida através de técnicas como destilação a vácuo [102,103], uso de resinas adsorventes [104,105], extração líquido-líquido [106,107] ou por fluido supercrítico [108,109]. Entretanto devido aos custos elevados dos métodos de remoção, o desenvolvimento de novas técnicas se faz necessário para tornar a produção do óleo economicamente competitiva. O uso de catalisadores durante a pirólise pode melhorar a produção de bio-óleo ou favorecer a formação de um produto de interesse de forma promissora [110–112].

As aplicações dos constituintes do bio-óleo são variadas, sendo possível obter produtos de interesse para a indústria química, entre eles o glicolaldeído [113,114], utilizado na indústria de aromatizantes alimentares, levoglucosano, levoglucosenona [115,116] e furanos para produção de medicamentos, resinas e aditivos de combustível [117–120] e fenóis para indústria química na produção de resinas de fenol-formaldeído [8,9] em substituição do fenol de origem petroquímica.

1.3.1.4. Compostos fenólicos

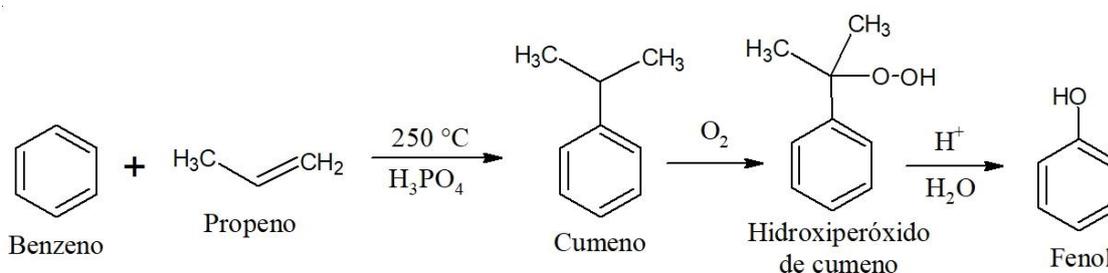
Os fenóis, ou compostos fenólicos, são uma ampla classe de compostos orgânicos aromáticos nos quais uma ou mais hidroxilas substituem um átomo de hidrogênio em um ou mais anéis aromáticos. O fenol, também chamado de hidroxibenzeno, ácido fênico ou ácido carbólico, é a molécula mais básica dessa classe, mas a adição de substituintes ao anel aromático, como cadeias alquílicas, halogênios ou grupos nitro, amino, sulfônico, origina uma ampla classe de compostos derivados do fenol [121,122]. Os fenóis podem ser encontrados em fontes naturais, como no alcatrão de hulha, no creosoto, na

matéria orgânica em decomposição, em incêndios florestais, além de serem produzidos como metabólitos em plantas e animais, ou de origem antropogênica [121,122]. Atualmente é obtido a partir de derivados do petróleo, em especial através da rota do cumeno, na qual é sintetizado a partir do benzeno e do propeno, por meio do intermediário cumeno, sendo a rota sintética economicamente mais favorável [123]. A Figura 3 apresenta a síntese do fenol através da rota do cumeno.

Os compostos fenólicos, em particular o fenol, apresentam diversas aplicações industriais, servindo de precursores para sínteses nas mais variadas áreas, entre elas a produção de aromatizantes [124,125], corantes e antioxidantes [126,127] para a indústria alimentícia, para a produção de desinfetantes de uso doméstico [128,129], na produção de explosivos como o ácido pícrico, tintas e adesivos, preservadores de madeira e resinas fenólicas [8,9,14,122,130].

A síntese do bisfenol A (BPA) e as resinas fenólicas são hoje as principais demandas para o fenol, representando aproximadamente três quartos da produção mundial [122,131,132].

Figura 3: Rota do cumeno para a produção de fenol. **Fonte:** próprio autor.



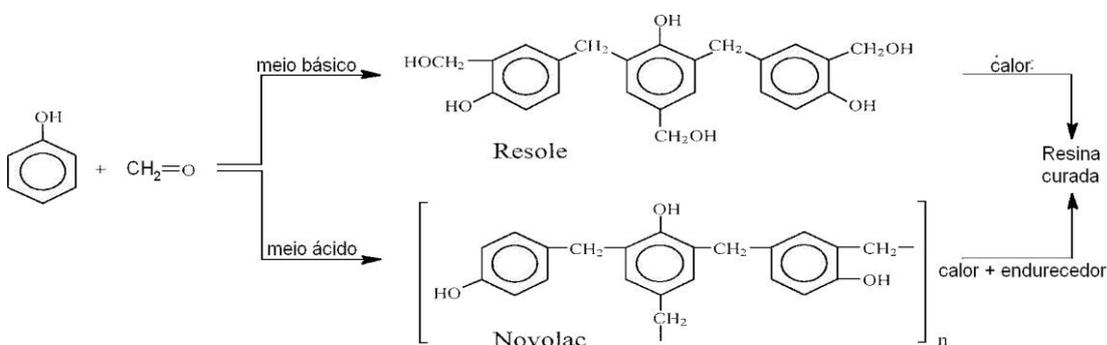
Os bisfenóis são substâncias incolores geralmente produzidos por condensação de cetonas ou aldeídos com fenóis. O bisfenol A, produto da condensação do fenol com a acetona, é o representante mais popular desse grupo devido a sua grande aplicabilidade como matéria-prima para resinas epóxi e policarbonatos, se tornando a base de produção desses materiais [133,134]. Entretanto, devido a toxicidade do BPA e sua atividade como disruptor hormonal, o seu uso vem sendo visto com suspeita e a busca por um substituto adequado nas formulações encontram no bio-óleo rico em fenóis uma alternativa promissora [10,135].

Barde et al. [135] produziram uma resina baseada em compostos bifenólicos provenientes do bio-óleo de pinho. Esta resina apresentou temperatura de transição vítrea superior em comparação ao análogo derivado do bisfenol-A, tendo o potencial para ser uma alternativa sustentável.

As resinas de fenol-formaldeído, como as resinas novolak e resole, são polímeros produzidos através de reações de substituição eletrofílica entre o fenol e o formaldeído, produzindo uma reação de condensação em cadeia, gerando produtos com cadeias lineares ou levemente ramificadas ligadas por pontes de metileno [134,136]. Nas resinas novolak é utilizado um excesso de fenol em relação ao formaldeído na presença de um catalisador ácido, originando um produto termoplástico de cadeias lineares. Ao ser misturado com um endurecedor, que pode ser pó de madeira ou minerais (mica, argila, sílica), fibras de carbono e de vidro, fibras de tecido, fibras sintéticas, papel etc., esse material é aquecido em moldes pressurizados, originando objetos resistentes ao calor, como conectores elétricos e cabos de ferramentas [134,136].

As resinas resole são produzidas em um meio alcalino com um excesso de formaldeído, interrompendo-se a reação antes da gelatinização do produto, o que indica a formação de compostos de baixa massa molecular que são solúveis em água. Após a remoção da água a resina obtida é um líquido que ao ser aquecido entre 130–200°C se polimeriza, formando um material levemente ramificado, termofixo e insolúvel em água, dispensando o uso de endurecedores como a novolak [134,136]. A Figura 4 apresenta um esquema da síntese das duas resinas.

Figura 4: Reação de fenol com formaldeído em meio ácido e básico. Fonte: adaptado de Allen e Ishida [136].



A utilização de bio-óleos ricos em fenóis diretamente, substituindo parcialmente o fenol de origem fóssil na composição das resinas, pode originar produtos de alta qualidade [8,9]. Entretanto metoxifenóis, como o guaiacol e seus derivados substituídos, não são adequados para a substituição completa do fenol em resinas, devido a sua menor reatividade e maior viscosidade, conferindo menor dureza e densidade de reticulação ao produto final [123,134]. O uso de processos catalíticos *in-situ* ou *ex-situ* que promovam a formação de fenol e alquilfenóis removendo a funcionalidade metoxi do bio-óleo resultante se mostram como uma alternativa promissora [9,123].

1.3.2. Pirólise catalítica

O uso de catalisadores no processo de pirólise é uma possibilidade, podendo aumentar o rendimento ou melhorar a composição do bio-óleo, seja inibindo a formação ou promovendo a decomposição de compostos indesejados, favorecendo a produção seletiva de compostos de interesse ou melhorando características do bio-óleo como poder calorífico e a estabilidade química, diminuindo os custos e a dificuldade de separação dos compostos [137–139].

Estes catalisadores podem ser adicionados junto à biomassa ao reator pirolítico, na chamada catalise *in situ* [140,141], ou em processo separado de melhoria, catálise *ex situ* [142,143].

Neste tipo de processo, após a decomposição térmica da biomassa, os voláteis gerados sofrem reações catalíticas onde compostos oxigenados são decompostos através de reações de desidratação, hidrogenação, hidrocraqueamento, hidrodessoxigenação, descarbonilação, descarboxilação e desidrogenação [144]. Dependendo das características da biomassa e do processo catalítico, é possível se obter um bio-óleo rico em produtos de grande interesse comercial, como hidrocarbonetos que podem ser incorporados aos combustíveis habituais, como gasolina e diesel [145–147], ou fenóis, utilizados na indústria de resinas e plásticos [139]. Uma das desvantagens do processo catalítico é uma redução do rendimento em bio-óleo, uma vez que parte dos compostos oxigenados é degradada, contribuindo para um aumento na produção de biogás e água, devido a de reações de desidratação.

Atualmente diversas pesquisas buscam identificar novos catalisadores para melhoria do rendimento e do perfil dos produtos de pirólise, especialmente no enriquecimento do bio-óleo em fenóis, focando no uso de zeólitas (ZSM-5, HZSM-5, FCC) [144,145], óxidos ou sais metálicos, em especial de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na, K, Ca, Mg) [148,149] ou materiais mesoporosos como SBA-15 [150,151].

As zeólitas são aluminossilicatos gerados pela substituição de átomos de silício (tetravalente) na sua estrutura por átomos de alumínio, gálio ou ferro (trivalentes). Essa substituição gera cargas negativas sobre o átomo substituinte, que é estabilizada pela captura de um cátion. Quando o cátion compensador é um próton (H⁺), a zeólita atua como ácidos Brønsted sólido [144,145,148]. Estes sítios ácidos promovem reações de desidratação de álcoois, gerando olefinas e água, a posterior hidrogenação dessas olefinas em parafinas, a formação olefinas de cadeias mais longas ou compostos aromáticos, estes últimos em menor proporção [148].

Os óxidos ou sais metálicos, em especial de metais alcalinos e alcalinos terrosos, apresentam efeito catalítico [148,149], favorecendo reações de desidratação, desmetoxilação e abertura de anel nos monossacarídeos da celulose e hemicelulose, originando compostos de baixa massa molecular, como por exemplo acetaldeído, formaldeído e metanol [152,153], além de diminuir a energia de ativação necessária para a quebra de ligações β -O-4 entre unidades da lignina [154,155].

1.4. Pré-tratamentos da biomassa

Os pré-tratamentos são utilizados com a finalidade de alterar em níveis macro e microscópico a estrutura da biomassa a fim de torná-la mais acessível, facilitando as reações de transformação que ocorrem durante os processos de conversão da biomassa e aumentando a eficiência do processo [25,26]. Essas alterações incluem a diminuição do tamanho de partícula, o aumento na área de superfície e porosidade da biomassa, desorganização da estrutura lignocelulósica, o que inclui diminuição da cristalinidade da celulose e despolimerização parcial da lignina, ocasionando uma decomposição mais fácil durante a pirólise [26,72].

Por se tratar de processos que geralmente apresentam um grande custo, seja por consumo de energia, produtos químicos ou geração de resíduos que precisam ser devidamente remediados, a escolha do pré-tratamento mais adequado é etapa crítica nos processos de transformação da biomassa, podendo até inviabilizar economicamente o processo [25,26,72].

Os métodos de pré-tratamento fazem uso de processos físicos, químicos e biológicos, além de associações de dois ou mais processos [27,28]. A escolha do método e das condições de tratamento varia de acordo com a complexidade e composição da biomassa bem como o produto de interesse [72].

1.4.1. Métodos químicos

Neste tipo de tratamento, produtos químicos como ácidos [25,156], bases [157,158], ozônio [159,160], solventes orgânicos (organosolv) [161,162] ou líquidos iônicos [163,164] são utilizados a fim de alterar a estrutura da biomassa. A escolha do reagente no pré-tratamento é feita de acordo com as características da biomassa, atacando de forma preferencial um ou mais componentes estruturais [25,165]. Entretanto, de forma geral, há a necessidade de recuperação do reagente, visando sua reutilização, ou descarte adequado de resíduos potencialmente agressivos ao meio-ambiente, o que encarece o processo como um todo [25,165].

No pré-tratamento ácido são usadas soluções de ácidos orgânicos (ácido acético, ácido fórmico) ou inorgânicos (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico), diluídos e a altas temperaturas [25,166] ou soluções concentradas em baixa temperatura [166,167], atacando preferencialmente a holocelulose, hidrolisando as ligações glicosídicas e reduzindo a cristalinidade da celulose. Devido ao tipo de ligações predominantes em sua estrutura a lignina é menos atacada, sendo apenas parcialmente removida. Sua degradação se dá através de reações de substituição e quebra de ligações acompanhadas por reações de condensação que impedem a sua dissolução [168,169].

Lu et al. [170] compararam o efeito do pré-tratamento com diferentes ácidos (HCl, H₃PO₄, CH₃COOH e HCOOH) sobre o comportamento da pirólise da biomassa de Abeto chinês (*Cunninghamia lanceolata*), constatando que o conteúdo relativo de fenóis aumentou após todos os pré-tratamentos ácidos, em

relação a biomassa não tratada, em cerca de 23,7%; 18,9%; 16,3% e 7,7%, respectivamente.

O pré-tratamento alcalino faz uso de substâncias como hidróxidos de sódio, potássio ou cálcio, além de amônia ou carbonato de sódio com a finalidade de remover a hemicelulose e lignina, tornando a biomassa menos resiliente à processos de conversão [171]. O pré-tratamento alcalino causa a hidrólise da hemicelulose, liberando seus monossacarídeos constituintes, além de promover uma redução parcial da cristalinidade da celulose, mas o seu principal diferencial em relação ao tratamento ácido é o ataque à estrutura da lignina através da clivagem de ligações β -O-4 entre as unidades fenilpropanóides, bem como a quebra de ligações do tipo éster entre lignina e hemicelulose, o que ocasiona uma maior desorganização da estrutura lignocelulósica [25,171,172].

Qian et al. [157] realizaram o pré-tratamento de pó de serra de abeto (*Pseudotsuga menziesii*) com NaOH 1,4% à 80°C por 6 h, precipitando a lignina removida e pirolisando, e obtiveram bio-óleo com uma composição de 86,9% em compostos fenólicos.

O processo organosolv se baseia no cozimento da biomassa lignocelulósica na presença de um solvente orgânico, sob elevada temperatura e pressão, ocasionando a quebra das ligações entre as unidades formadoras de lignina. As moléculas de menor massa molecular resultantes da quebra da lignina e hemicelulose podem ser dissolvidas pelo líquido, restando apenas a celulose sólida [25,162,173,174].

A fase líquida, rica em lignina e hemicelulose, é então diluída em água acidificada para precipitação da lignina, obtendo-se uma solução aquosa com produtos da hidrólise da hemicelulose como xilose e furfural [162,173,174]. Os solventes mais comumente utilizados no pré-tratamento por organosolv são os álcoois de baixa massa molecular, como metanol e etanol, por apresentarem custo mais baixo e maior facilidade de recuperação devido aos pontos de ebulição baixos. Outros compostos como o etilenoglicol, glicerol, perácidos orgânicos, acetona, fenol, ácido propiônico, dioxano, aminas, ésteres, aldeídos podem ser usados puros ou em sistemas aquoso-orgânicos [162,173,174].

Zheng et al. [161], investigaram o efeito do fracionamento via organosolv na produção de insumos químicos (levoglucosano e fenóis) via pirólise rápida de diferentes tipos de biomassa (eucalipto, pinho e bagaço). O tratamento foi

realizado a 108 °C em refluxo por 3 h, utilizando uma proporção de 10 g de biomassa para 59,5 g de ácido acético, 25,5 g de ácido fórmico, 15 g de água deionizada e 1 ou 2 % de H₂SO₄. Os resultados mostraram um aumento no rendimento relativo de levoglucosano de 2,1 % para 59,8 % e de 4-vinilfenol de 1,95 % para 5,09 % para biomassa bagaço de cana.

1.4.2. Métodos biológicos

Os métodos de pré-tratamento biológicos se baseiam na capacidade de certos micro-organismos em decompor material lignocelulósico para diminuir a recalcitrância da biomassa, tornando-a mais suscetível aos processos de conversão [175,176]. Esses micro-organismos, normalmente fungos, podem ser cultivados diretamente sobre a biomassa ou as enzimas isoladas produzidas a partir desses micro-organismos podem ser utilizadas para o pré-tratamento [176–178].

A principal vantagem desses métodos de pré-tratamento está no fato de serem ecologicamente mais amigáveis, uma vez que não são gerados rejeitos a serem tratados como nos métodos químicos nem são liberados compostos tóxicos para o meio-ambiente. Entretanto, os pré-tratamentos biológicos apresentam como desvantagem a lentidão do processo, o que limita o seu uso industrial [179].

Yan et al. [180] investigaram as características e a cinética da pirólise rápida da lignina proveniente da hidrólise enzimática do bambu Mossô utilizando o fungo da podridão branca *Echinodontium taxodii*, concluindo que o pré-tratamento diminuiu a estabilidade térmica da lignina e aumentou o percentual de produtos derivados de guaiacil no bio-óleo produzido.

1.4.3. Métodos físicos

Os métodos físicos compreendem desde técnicas simples como moagem [181,182] e torrefação [183,184] a técnicas mais complexas como explosão de vapor [68,185], água pressurizada [186–188], irradiação por micro-ondas [189,190] e por ultrassom [28,191]. Em alguns casos pode haver o uso de produtos químicos para potencializar o tratamento, como a adição de etanol ou ácidos em tratamentos com água superaquecida [192]. No geral, nestes

processos não ocorre a remoção da lignina e ou celulose, havendo apenas uma modificação de sua morfologia, seja por diminuição do tamanho de partícula ou desestruturação da biomassa lignocelulósica, a fim de facilitar a sua conversão [25,26,72,193]. As principais vantagens a não geração de resíduos que precisem de tratamento, como os métodos químicos, e tempos de tratamento baixos, diferente dos métodos biológicos.

1.4.3.1. Irradiação por ultrassom

Define-se como ultrassom ondas sonoras com frequências superiores à 16 kHz, superiores à faixa audível pelos humanos. Ao se propagar em um meio líquido, o ultrassom gera alternadamente regiões de alta e baixa pressão, nas quais as moléculas do líquido são respectivamente comprimidas e afastadas, aumentando o espaço intermolecular. Essas etapas são chamadas zonas de compressão e rarefação [194,195]. Se durante a fase de rarefação moléculas forem afastadas além da distância mínima necessária para que as forças intermoleculares mantenham a integridade do líquido, ocorrerá a formação de bolhas de cavitação [195]. Caso a radiação sonora incidente seja intensa o suficiente, após alguns ciclos de expansão e contração, essas bolhas atingem um raio de pelo menos duas vezes o seu inicial, se tornando instável e colapsando violentamente, liberando energia e resultando em temperaturas de até 5000 K e pressões de 1000 atm no ponto do colapso [195,196]. Esses colapsos são considerados como a principal fonte dos efeitos da irradiação ultrassônica, os efeitos sonoquímicos e mecâno-acústicos [28,196].

Os chamados efeitos sonoquímicos se referem a formação de radicais pela quebra homolítica de ligações nas moléculas do solvente no momento do colapso das bolhas cavitacionais [195]. Os efeitos mecâno-acústicos são causados pela agitação das moléculas do solvente devido ao colapso das bolhas, como os microjatos, correntes acústicas e forças de cisalhamento, ocasionam a erosão e fragmentação das partículas de biomassa em suspensão, além de aumentar a transferência de massa por aumento da capilaridade ultrassônica nos canais e poros da matriz lignocelulósica [194,195]. Esses efeitos são dependentes da faixa de frequência utilizada no tratamento. Em frequências mais baixas, entre 16kHz até 100 kHz, chamada de ultrassom de

alta energia, o colapso das bolhas cavitacionais provoca efeitos físicos mais intensos, favorecendo os efeitos mecânico-acústicos, que propiciam uma maior degradação da matriz lignocelulósica, enquanto que em frequências mais elevadas são favorecidos os efeitos químicos da sonicação [194,197,198].

A escolha do solvente no processo deve levar em conta a sua pressão de vapor, uma vez que solventes com baixas pressões de vapor resultam em colapsos cavitacionais mais fortes, liberando mais energia [194,195]. Outro ponto importante é a geração de gases tóxicos durante a decomposição do solvente ao longo do processo de pré-tratamento.

A influência da temperatura também é ponto crítico durante o processo de sonicação. O aumento da temperatura pode causar alterações nas propriedades físico-químicas do solvente, como pressão de vapor, viscosidade e tensão superficial, e com elas toda a dinâmica do processo de cavitação. Com o aumento da temperatura a viscosidade e tensão superficial do solvente diminuem, enquanto a pressão de vapor aumenta, reduzindo os efeitos da sonicação [194,195].

Ao serem submetidos ao tratamento ultrassônico, as diferentes regiões das macromoléculas estruturais da biomassa não conseguem acompanhar o movimento do solvente sob ação do campo acústico variante, se movendo com velocidades diferentes, o que ocasiona na quebra das ligações lignina-hemicelulose, bem como clivagens homolíticas das ligações β -O-4 e α -O-4 entre as unidades formadoras da estrutura macromolecular da lignina [195]. Também podem ocorrer a ruptura das ligações C-H pela colisão com moléculas do solvente. Nos pontos onde as ligações se rompem formam-se macrorradicais, que assim como os radicais provenientes da homólise do solvente, estimulam a despolimerização do material lignocelulósico. [28,191,199].

Cherpozat et al. [196] em estudo do efeito do pré-tratamento por ultrassom sobre a pirólise de raspas de coníferas (*softwood*) conseguiram aumento de 11,17% no rendimento do bio-óleo e um aumento de 15% na concentração dos fenóis no bio-óleo em comparação com a madeira não tratada. As condições de tratamento foram 0,5 h a 170 kHz seguido por 1,5 h a 40 kHz com uma potência de 1000 W e uma temperatura máxima de 76 ± 1 °C em banho ultrassônico.

1.4.3.2. Irradiação por micro-ondas

O pré-tratamento por irradiação por micro-ondas se baseia no uso de ondas eletromagnéticas de frequências entre 300 MHz e 300 GHz, que ao interagir com moléculas polares, ocasionam o alinhamento destas com o campo elétrico gerado. Uma vez que a polaridade muda rapidamente, essas moléculas tentam se realinhar continuamente com o campo elétrico em um rápido movimento rotatório. A energia cinética resultante e o atrito causado por moléculas adjacentes colidindo gera calor dentro da biomassa [27,200], causando a sua desestruturação através de mecanismos que envolvem a despolimerização e degradação de componentes pelo aumento da temperatura, pela quebra das ligações de hidrogênio, em especial na celulose, sob a influência do campo eletromagnético, que força as cadeias laterais polarizadas das macromoléculas, ou pela evaporação da água intracelular, provocando um aumento da pressão interna que leva à ruptura da parede celular [190,201].

Como a umidade é vaporizada muito rapidamente sob efeito do pré-tratamento com micro-ondas, uma grande quantidade de vapor é gerada no interior das partículas de biomassa em um tempo muito curto, aumentando subitamente a pressão no interior destas, e sua liberação gera novos caminhos interiores, aumentando a porosidade e área superficial da biomassa, o que facilita a liberação dos voláteis gerados durante o processo de pirólise [189]. Outra vantagem desta técnica é que, uma vez que a energia é fornecida diretamente ao material, ocasionando o aquecimento de dentro para fora, maiores tamanhos de partícula também podem ser usados, reduzindo os custos associados com a moagem [72,201].

Dai et al. [202] estudaram o efeito da temperatura e duração do pré-tratamento hidrotérmico por micro-ondas (MHT) sobre a pirólise de bambu mossô (*Phyllostachys heterocycla*). Os resultados experimentais indicaram um aumento do teor de fenóis totais em todas as condições testadas em relação a biomassa sem tratamento, obtendo um aumento de 269% na melhor condição, 230 °C por 15 min.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia para melhoria do bio-óleo obtido a partir da pirólise da semente de uva (*Vitis vinifera*), através do emprego de pré-tratamento por ultrassom e micro-ondas, visando aumentar o teor de fenóis presentes no produto.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar a biomassa de sementes de uva (*Vitis vinifera*), antes e após o pré-tratamento, quanto ao teor de umidade, cinzas, óleo, proteínas, composição elementar (CHN-O) e análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Verificar o efeito das variáveis do processo de pré-tratamento por micro-ondas (temperatura, pH e potência) na estrutura da biomassa e proporção dos seus componentes estruturais;
- Verificar o efeito das variáveis do processo de pré-tratamento por ultrassom (temperatura, tempo e pH) na estrutura da biomassa e proporção dos seus componentes estruturais;
- Relacionar a liberação de açúcares redutores na fração aquosa obtida em diferentes condições experimentais de pré-tratamentos com os efeitos na desestruturação da biomassa;
- Avaliar o efeito das diferentes condições de pré-tratamento por micro-ondas e por ultrassom na concentração de fenóis nos bio-óleos gerados pela pirólise das amostras de biomassa pré-tratadas;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção da Biomassa

As sementes de uva (*Vitis vinifera*) utilizadas no desenvolvimento deste trabalho são da casta Aragonez e foram cedidas pela vinícola Rio Sol, de Lagoa Grande - PE, sendo resíduo da produção de vinho. As sementes foram previamente secas ao sol na própria vinícola antes de serem recebidas no laboratório.

Após chegarem ao Laboratório de Análise Cromatográficas (LAC), do Departamento de Química, da Universidade Federal de Sergipe (UFS), as sementes passaram por uma seleção dos grãos para remoção de sujeira, moagem e classificação quanto ao tamanho da partícula (entre 8 e 14 *mesh*) por análise granulométrica, e armazenadas em frascos de vidro lacrados.

3.2. Caracterização da biomassa

A caracterização das amostras de biomassa antes do pré-tratamento foi realizada quanto ao teor de umidade, cinzas, composição elementar, teor de proteínas, teor de óleo e análise termogravimétrica. As amostras de biomassa após o tratamento foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica.

3.2.1. Análise imediata

A análise imediata da biomassa não-tratada foi realizada no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP), do Departamento de Química, da Universidade Federal de Sergipe. A análise do teor de umidade e cinzas foi determinada de acordo com os protocolos do National Renewable Energy Laboratory (NREL) [203,204]. O teor de umidade foi determinado por secagem das amostras a 105 ° C até uma massa constante. Para determinação do teor de cinzas, o cadinho foi colocado em uma mufla a 575 ° C por 6 h, logo após as amostras foram removidas e mantidas em um dessecador até atingir a

temperatura ambiente e suas massas medidas em balança analítica. O procedimento foi repetido até massa constante.

O teor de óleo foi avaliado pelo método de extração por Soxhlet de acordo com a metodologia utilizada por Malićanin et al.[205]. Amostras de aproximadamente 5,0 g de biomassa acondicionadas em cartuchos de papel filtro e foram deixadas em refluxo por 8 h com 150 mL de n-hexano 99,5% (Synth, Brasil). Em seguida o solvente foi removido em evaporador rotatório a temperatura de 40 °C. As extrações foram realizadas em triplicata.

O teor de proteínas presente na biomassa de semente de uva foi determinado de acordo com a metodologia do National Renewable Energy Laboratory (NREL)[206]. O método baseia-se na determinação do nitrogênio total através da decomposição da matéria orgânica em analisador elementar, e, a partir do teor de nitrogênio, é calculado o teor de proteína total da amostra empregando-se um fator empírico de 6,25.

3.2.2. Análise elementar (CHN-O)

A composição elementar (C, H, N e O) da biomassa foi determinada em um analisador elementar Leco, Modelo CHN628, do Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe e os resultados tratados com o Software CHN628 versão 1,30,. O equipamento operou com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), com forno a temperatura de 950 °C. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) utilizando massa entre 10 - 200 mg.

3.2.3. Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas com um analisador simultâneo de DTA-TGA, modelo DTA-50, marca SHIMADZU, localizado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe. A variação de temperatura foi de 30 a 1000 °C e a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de gás nitrogênio, vazão 100 mL min⁻¹. Para realizar a análise foi utilizado cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica foram realizadas empregando um microscópio da marca JEOL, modelo JSM6510LV, localizado Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe (CMNano). As amostras foram previamente recobertas com ouro vaporizado a fim de torná-las condutoras e possíveis de serem analisadas. As imagens foram obtidas com voltagem de 20 kV, sob alto vácuo.

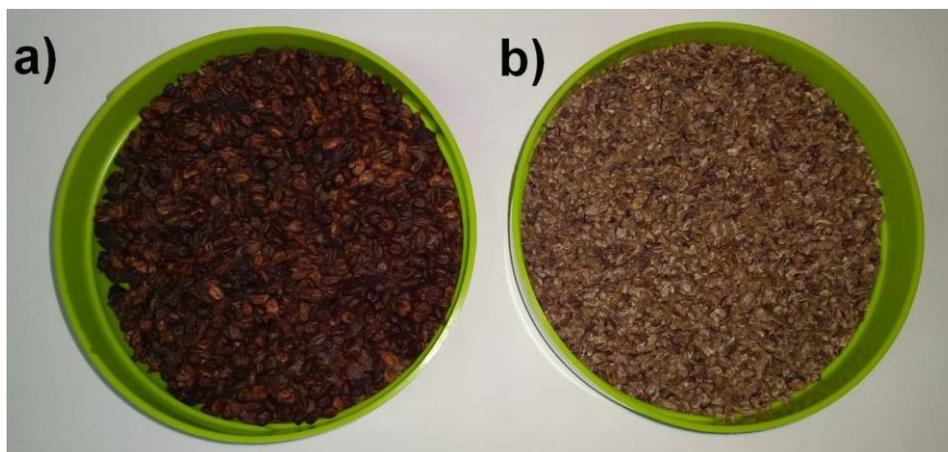
3.3. Pré-tratamento da amostra

3.3.1. Extração do óleo

Tendo em vista que o óleo da semente de uva é um recurso de alto valor econômico, e a proposta deste estudo é desenvolver uma metodologia de agregação de valor a um resíduo, antes da realização dos pré-tratamentos a biomassa foi submetida a extração do óleo via Soxhlet.

Aproximadamente 300 g de biomassa foram acondicionadas em cartuchos confeccionados com papel filtro qualitativo, os quais foram colocados no extrator e deixados em refluxo por 8 h. Após a extração a biomassa foi seca em estufa a 60 °C por 12 h para remoção do solvente e acondicionada em frasco de vidro para posterior utilização. Para fins de discussão essa biomassa será referida doravante como “sem tratamento”. A Figura 5 apresenta a semente como recebida e após a moagem e extração do óleo.

Figura 5: Semente de uva antes (a) e após a moagem e extração do óleo (b).



3.3.2. Pré-Tratamento por micro-ondas

Os experimentos de pré-tratamento por micro-ondas foram realizados seguindo um planejamento tipo Box-Behnken, avaliando 3 variáveis (fatores) em 3 níveis: temperatura (80, 120 e 160 °C), pH (2, 7 e 12) e potência (300, 600 e 900 W), originando quinze experimentos, sendo 12 combinações + 3 repetições no ponto central, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Matriz de planejamento utilizada para os pré-tratamentos por micro-ondas.

Experimento	Temperatura (°C)	pH	Potência (W)
MO01	80 (-1)	2 (-1)	600 (0)
MO02	80 (-1)	12 (+1)	600 (0)
MO03	160 (+1)	2 (-1)	600 (0)
MO04	160 (+1)	12 (+1)	600 (0)
MO05	80 (-1)	7 (0)	300 (-1)
MO06	80 (-1)	7 (0)	900 (+1)
MO07	160 (+1)	7 (0)	300 (-1)
MO08	160 (+1)	7 (0)	900 (+1)
MO09	120 (0)	2 (-1)	300 (-1)
MO10	120 (0)	2 (-1)	900 (+1)
MO11	120 (0)	12 (+1)	300 (-1)
MO12	120 (0)	12 (+1)	900 (+1)
MO13	120 (0)	7 (0)	600 (0)
MO14	120 (0)	7 (0)	600 (0)
MO15	120 (0)	7 (0)	600 (0)

A fim de colocar todas as variáveis na mesma ordem de grandeza foi realizado uma padronização, substituindo os valores reais por (-1, 0, +1) para a geração do modelo estatístico, bem como do polinômio que o descreve. O tempo de duração dos experimentos foi de 20 min, escolhido de acordo com trabalhos encontrados na literatura para essa técnica, em que os tempos de tratamento se concentravam em torno de 15 a 30 min de duração [207–211].

As soluções-tampão utilizadas no pré-tratamento foram produzidas de acordo com o Manual de Preparo de Soluções, Reagentes e Solventes [212], com modificações. Foram preparados volumes de 1 L de soluções-tampão para cada valor de pH do planejamento de acordo com as seguintes especificações: para a solução de pH 7 foi utilizado 0,05 mol de KH_2PO_4 e 0,03 mol de KOH ; pH 2 foi utilizado 0,05 mol de KH_2PO_4 e 0,05 mol de H_3PO_4 ; e para a solução-tampão de pH 12 foi utilizado 0,05 mol de K_2HPO_4 e 0,075 mol de KOH . Os valores de pH sofreram pequenas variações e foram ajustados com a adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potássio (KOH) com o auxílio de um pHmetro.

O pré-tratamento por micro-ondas foi realizado em um micro-ondas da marca CEM, modelo Mars XPress, no Laboratório de Química Ambiental, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, apresentado na Figura 6. Em cada experimento foram utilizados 2,0 g de biomassa e 6,0 mL de solução de pH correspondente ao experimento no tubo de teflon[®] próprio do equipamento. Foram utilizados um total de 20 tubos por experimento. Após cada batelada as suspensões de biomassa foram filtradas para separação do sobrenadante. A biomassa foi submetida a secagem em estufa por 24 h à 80 °C e armazenada para posterior caracterização e pirólise, enquanto a fração aquosa foi reservada para posteriores análises.

Figura 6: Forno de micro-ondas e tubos de teflon[®] utilizados para realização dos experimentos de pré-tratamento.



3.3.3. Pré-Tratamento Ultrassônico

Assim como para o pré-tratamento por micro-ondas, os experimentos com ultrassom também foram realizados seguindo um planejamento experimental do tipo Box-Behnken. Foram avaliadas 3 variáveis (fatores) em 3 níveis: tempo (0,5; 1,5 e 2,5 h), temperatura (20, 50 e 80 °C) e pH (2, 7 e 12). A fim de colocar todas as variáveis na mesma ordem de grandeza, foi realizado a padronização das variáveis, sendo os valores reais substituídos por (-1, 0, +1) para a geração do modelo estatístico, bem como do polinômio que o descreve. Cada fator foi estudado em 3 níveis, originando quinze experimentos, sendo 12 combinações + 3 repetições no ponto central, conforme a Tabela 3: Matriz de planejamento utilizada para os pré-tratamentos por ultrassom..

Tabela 3: Matriz de planejamento utilizada para os pré-tratamentos por ultrassom.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	pH
US01	20 (-1)	0,5 (-1)	7 (0)
US02	80 (+1)	0,5 (-1)	7 (0)
US03	20 (-1)	2,5 (+1)	7 (0)
US04	80 (+1)	2,5 (+1)	7 (0)
US05	20 (-1)	1,5 (0)	2 (-1)
US06	80 (+1)	1,5 (0)	2 (-1)
US07	20 (-1)	1,5 (0)	12 (+1)
US08	80 (+1)	1,5 (0)	12 (+1)
US09	50 (0)	0,5 (-1)	2 (-1)
US10	50 (0)	2,5 (+1)	2 (-1)
US11	50 (0)	0,5 (-1)	12 (+1)
US12	50 (0)	2,5 (+1)	12 (+1)
US13	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)
US14	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)
US15	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)

O Pré-Tratamento Ultrassônico foi realizado em sistema formado por um banho ultrassônico da marca ELMA, modelo Elmasonic P30H, no Laboratório de

Nanotecnologia (LAN), localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe. O pré-tratamento foi realizado com frequência ultrassônica de 37 kHz, agitador mecânico e frasco reacional em vidro. A potência ultrassônica efetiva do equipamento, informada pelo fabricante, é de 120 W, tendo sido ajustada em 100% no desenvolvimento de todos os experimentos deste trabalho. A Figura 7 apresenta o sistema utilizado para a realização dos experimentos de pré-tratamento por ultrassom.

Foram medidos em balança analítica 50 g de biomassa, as quais foram transferidas para o reator de vidro utilizado para o pré-tratamento e foram adicionados 150 mL da solução de pH adequado ao experimento. A suspensão formada foi mantida em banho ultrassônico e sob agitação mecânica à 500 rpm e submetida ao tratamento ultrassônico por intervalos de tempo de 0,5 h, 1,5 h, ou 2,5 h de acordo com o planejamento experimental. A temperatura do banho foi controlada, sendo mantida na especificada pelo planejamento experimental.

As soluções-tampão utilizadas no pré-tratamento foram produzidas de acordo com o Manual de Preparo de Soluções, Reagentes e Solventes [212], com modificações.

Figura 7: Sistema utilizado para realização dos experimentos de pré-tratamento ultrassônico.



Foram preparados volumes de 1 L de soluções-tampão para cada valor de pH do planejamento de acordo com as seguintes especificações: para a solução de pH 7 foi utilizado 0,05 mol de KH_2PO_4 e 0,03 mol de KOH ; pH 2 foi

utilizado 0,05 mol de KH_2PO_4 e 0,05 mol de H_3PO_4 ; e para a solução-tampão de pH 12 foi utilizado 0,05 mol de K_2HPO_4 e 0,075 mol de KOH. Os valores de pH sofreram pequenas variações e foram ajustados com a adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potássio (KOH) com o auxílio de um pHmetro.

Após cada batelada as suspensões de biomassa foram filtradas para separação do sobrenadante. A biomassa foi submetida a secagem em estufa por 24 h a 60 °C e armazenada para pirólise e caracterizações e a fração aquosa foi reservada para análise de teor de açúcares redutores.

3.4. Caracterização das frações aquosas

3.4.1. Teor de açúcares redutores totais

As frações aquosas provenientes dos experimentos de pré-tratamento foram analisadas quanto ao teor de açúcares redutores totais pelo método do ácido 3,5-Dinitrosalicílico (DNS) como uma forma de acompanhar o efeito do pré-tratamento sobre a estrutura lignocelulósica. O procedimento foi adaptado do método desenvolvido por Sumner [213], o qual é baseado na capacidade do DNS de ser reduzido pela glicose. A solução reagente foi preparada dissolvendo 10 g de DNS em 200 mL de uma solução 2 mol L^{-1} de hidróxido de sódio recém preparada e em seguida foram adicionados 500 mL de uma solução 600 g L^{-1} de tartarato duplo de sódio e potássio, sob aquecimento e agitação constantes. Após resfriamento a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1L e avolumada com água destilada. Essa solução foi armazenada em frasco de polipropileno ao abrigo da luz.

A curva de calibração foi realizada utilizando soluções-padrão de glicose com concentrações de 0,1 g L^{-1} ; 0,2 g L^{-1} ; 0,4 g L^{-1} ; 0,6 g L^{-1} ; 0,8 g L^{-1} e 1 g L^{-1} . Em tubos de ensaio foram adicionados 500 μL das soluções padrão de glicose de diferentes concentrações e 500 μL da solução de DNS, os quais foram agitados em vórtex por 30 s e aquecidos em banho-maria a 90 °C por 5 min, possibilitando a ocorrência da reação entre os açúcares redutores e o DNS. Após o referido tempo a reação foi interrompida colocando-se os tubos em banho de gelo por 5 min, ao fim do qual foram adicionados a cada tubo 4 mL de água destilada para diluir a solução resultante. Após agitação em vórtex por 30 s, foi

realizada a leitura da absorbância a 540 nm, utilizando um espectrofotômetro Biospectro, modelo SP-220, no Laboratório de Bioquímica Industrial, localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe. A curva obtida encontra-se no Apêndice 1.

As amostras provenientes dos pré-tratamentos passaram por uma diluição de 1:15 com uma solução de NaOH 40% (m/v) antes da leitura a fim de manter o pH alcalino necessário para a reação com o DNS e as concentrações de açúcares com valores de absorbância abaixo de 1.

3.5. Pirólise da biomassa

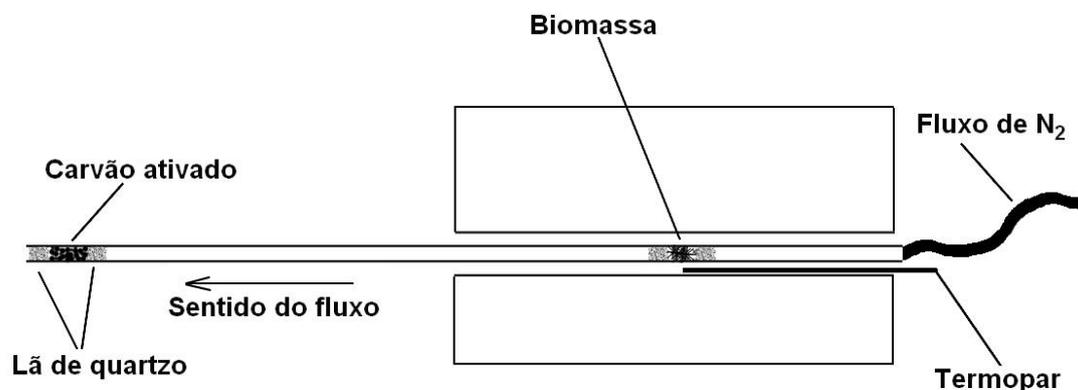
A pirólise da biomassa foi realizada em um sistema de micro pirólise no Laboratório de Análise Cromatográficas (LAC). O sistema consiste em um forno tubular em aço inoxidável de 200 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro interno. Esse forno apresenta revestimento interno de massa refratária e é aquecido eletricamente por resistência de Kanthal, suportando temperatura máxima de até 1000 °C. Como reator, foi utilizado um tubo de vidro borossilicato com 450 mm de comprimento, 5 mm de diâmetro interno e 8 mm de diâmetro externo. A Figura 8 apresenta um esquema do sistema de micro pirólise.

Uma linha de nitrogênio com fluxo de aproximadamente 2 mL min⁻¹ foi acoplada na extremidade inicial do tubo, a fim de proporcionar atmosfera livre de oxigênio durante a pirólise. Na extremidade oposta foi montado um cartucho contendo 200 mg de carvão ativado e lã de vidro com o intuito de reter o bio-óleo produzido. Para cada experimento foram utilizados 100 mg de biomassa, acondicionadas no interior do tubo com lã de quartzo, de modo a ficar posicionada na secção do forno onde ocorre o monitoramento da temperatura.

Para a execução dos experimentos de pirólise o reator com a biomassa foi inserido no forno previamente aquecido a 600 °C. Após a estabilização da temperatura de processamento (600 °C), manteve-se o reator no forno por mais 30 segundos, sendo então removido para resfriamento. Após atingir a temperatura ambiente o bio-óleo foi eluído com 10 mL de tetrahydrofurano (Synth, Brasil), previamente destilado. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico com capacidade de 10 mL e avolumada, e novamente transferida

para um frasco âmbar e reservada em refrigerador para posteriores análises. Cada experimento foi realizado em triplicata.

Figura 8: Diagrama do sistema de micro pirólise utilizado nos experimentos.



3.6. Caracterização do bio-óleo

3.6.1. Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas (GC/MS)

As amostras de bio-óleo foram analisadas por cromatografia gasosa/espectrometria de massas para a identificação dos compostos provenientes do produto de degradação durante o processo de pirólise.

Em um primeiro momento foi realizada a análise qualitativa do bio-óleo obtido a partir da biomassa sem tratamento, a fim de identificar os compostos presentes em sua composição. Os compostos foram identificados através da comparação dos espectros com os apresentados nas bibliotecas (NIST 107 e WILEY 8) disponíveis no software do equipamento. Apenas os picos que possuíam área acima de 0,10 e similaridade maior que 85% foram considerados para a análise.

Após a análise qualitativa, para avaliar o efeito do pré-tratamento na produção de fenóis foram monitoradas as concentrações de 13 compostos da classe dos fenóis, considerados os mais relevantes devido a sua abundância no bio-óleo: fenol ($\geq 99\%$), o-cresol ($\geq 99\%$), m-cresol ($\geq 98\%$), p-cresol (99%), 4-etilfenol ($\geq 98\%$), 3,5-dimetilfenol (98%), guaiacol ($\geq 99\%$), 2,5-dimetilfenol ($\geq 99\%$), 4-metoxifenol ($\geq 98\%$), o-catecol ($\geq 99\%$), resorcinol ($\geq 99\%$), 4-metilcatecol ($\geq 95\%$), 2,6-dimetoxifenol ($\geq 98\%$), (Sigma-Aldrich, EUA). Esses compostos foram quantificados pelo método do padrão interno. O método de

quantificação de fenóis foi previamente desenvolvido e validado em trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa, conforme descrito por Góis [214].

A bifenila ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, EUA) foi selecionada como padrão interno por não estar presente originalmente na amostra, não reagir com seus componentes, não interferindo em sua composição, e por apresentar uma estrutura parecida com os analitos estudados, o que permite a eluição próximo aos picos de interesse, porém em um tempo de retenção diferente dos outros constituintes da amostra, apresentando um pico bem resolvido em relação aos outros analitos [215,216].

Uma etapa preliminar de derivatização com BSTFA (N, O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida) foi realizada a fim de promover maior volatilidade, estabilidade térmica e melhoria na resposta do detector a esses compostos. Em um vial de 1,5 mL foram adicionados 80 μL da solução de bio-óleo, juntamente com 40 μL de piridina (Sigma-Aldrich, EUA), 50 μL de BSTFA (Sigma-Aldrich, EUA) e 30 μL da solução de bifenila com concentração de 152 mg L^{-1} como padrão interno. A solução foi homogeneizada e o frasco selado foi aquecido a $\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min em um banho de areia. Após a derivatização a amostra foi transferida para um vial com *insert* de 200 μL . As amostras derivatizadas foram analisadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas modelo QP2010 Plus, da marca Shimadzu (Quioto, Japão). As condições instrumentais de análise [214] estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições de análise das amostras de bio-óleo por GC/MS.

Parâmetros	GC/MS
Coluna	SPB-5 – poli(5% difenil/95% dimetilsiloxano) (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm)
Gás de arraste / vazão	He 5.0 / 1,00 mL min^{-1}
Split / Volume Injetado	1:20 / 1,0 μL
Temperatura do Injetor	280 $^\circ\text{C}$
Temperatura da fonte de íons	250 $^\circ\text{C}$
Temperatura da interface	280 $^\circ\text{C}$
Programação de temperatura da coluna	80 $^\circ\text{C}$ (1 min); 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até 135 $^\circ\text{C}$ (5 min); 3 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até 150 $^\circ\text{C}$ (2 min); 5 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até 200 $^\circ\text{C}$; 17 $^\circ\text{C min}^{-1}$ até 300 $^\circ\text{C}$ (2 min)

Modo de aquisição do Espectrômetro de massas	Modos SCAN e SIM, com ionização por elétrons à 70 eV
Tempo de Análise	42 min

A fim de garantir a linearidade da resposta do detector para cada composto monitorado foram construídas curvas de calibração a partir de soluções-padrão dos fenóis em 6 níveis de concentração (1, 5, 15, 35, 50 e 60 mg L⁻¹).

Estas soluções foram acrescidas do padrão interno e derivatizadas de acordo com o procedimento realizado para as amostras de bio-óleo. As curvas analíticas apresentaram coeficientes de determinação (R²) superiores à 0,99 para todos os padrões de fenóis (Apêndice 2). A Tabela 5 apresenta os íons monitorados e o tempo de retenção de cada composto quantificado.

Tabela 5: Íons monitorados e tempos de retenção dos fenóis analisados por GC/MS.

Compostos	Fórmula após a derivatização	Íon monitorado (m/z)	Tempo de retenção (min)
Fenol	C ₉ H ₁₄ OSi	151	13,393
o-Cresol	C ₁₀ H ₁₆ OSi	91	16,013
p-Cresol	C ₁₀ H ₁₆ OSi	91	16,297
m-Cresol	C ₁₀ H ₁₆ OSi	91	16,700
4-Etilfenol	C ₁₁ H ₁₈ OSi	105	19,243
3,5-Dimetilfenol	C ₁₁ H ₁₉ OSi	105	19,750
Guaiacol	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si	166	19,930
2,5-Dimetilfenol	C ₁₁ H ₁₉ OSi	179	20,403
4-Metoxifenol	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Si	73	22,830
o-Catecol	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	73	24,337
Resorcinol	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ Si ₂	239	27,233
Bifenila	C ₁₂ H ₁₀	154	27,507
4-Metilcatecol	C ₁₃ H ₂₅ O ₂ Si ₂	73	27,763
2,6-Dimetoxifenol	C ₁₁ H ₁₉ O ₃ Si	196	28,130

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da biomassa

4.1.1. Análise imediata

Os resultados das análises imediatas da biomassa de semente de uva sem tratamento, ou seja, da forma como foram recebidas, são apresentados na Tabela 6. O teor de umidade, abaixo de 10%, favorece o processo de pirólise, uma vez que parte do calor fornecido é utilizado na evaporação da umidade presente nas partículas de biomassa, influenciando a dinâmica do processo [217–219]. Deste modo, teores de umidade muito altos diminuem a taxa de aquecimento da biomassa, dificultando o processo de pirólise e requerendo quantidades de energia e taxas de aquecimento maiores, além de alterar as características do bio-óleo produzido, como estabilidade química, corrosividade e viscosidade, e aumentar o teor de umidade no bio-óleo, diminuindo seu poder calorífico [218–220]. Por outro lado, devido à baixa condutividade térmica da biomassa completamente seca, é desejável uma quantidade mínima de umidade inicial, servindo como meio de transferência de calor, o que aumenta a eficiência do processo de pirólise [217].

Tabela 6: Análises imediatas da biomassa de semente de uva.

Parâmetro	Semente de Uva
Umidade	5,97%
Cinzas	2,77%
Óleo	6,28%
Proteínas	12,81%

As cinzas, provenientes dos constituintes inorgânicos presentes na biomassa, são geralmente constituídas de sais e óxidos de silício, metais alcalinos e alcalinos terrosos, além de outros elementos em menores quantidades, variando em seus teores de acordo com a biomassa e a composição do solo em que a planta é cultivada. Um teor de cinzas acima de 10% em uma biomassa pode influenciar negativamente o processo de pirólise, agindo como um dissipador de calor e dificultando sua transferência e,

dependendo de sua composição, catalisando reações indesejadas, alterando o rendimento e a distribuição dos produtos de pirólise [218,219,221,222]. A Tabela 7 compara o teor de cinzas encontrado para a biomassa de semente de uva ao referenciado na literatura para outros resíduos agrícolas.

Tabela 7: Teores de cinzas em alguns resíduos agrícolas.

Biomassa	Cinzas (%)	Referência
Semente de uva	2,77	Este trabalho
Semente de uva	2,20	Kamel et al. [223]
Vagem de feijão caupi	4,38	Santos <i>et al.</i> [224]
Palha de milho	4,39	Wang <i>et al.</i> [225]
Semente de mangaba	1,87	Santos <i>et al.</i> [220]

A presença de proteínas na biomassa, funcionando como fonte de nitrogênio, apresenta um efeito desoxigenante durante o processo de pirólise, degradando compostos oxigenados (ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas) gerando água e compostos nitrogenados [226,227]. Este efeito proporciona uma melhoria em certas características do bio-óleo, como redução da acidez, aumento do conteúdo energético e em alguns casos maior estabilidade química [227].

Segundo Mullen e Boateng, em biomassas com teores de proteínas acima de 10% o efeito desoxigenante por parte das proteínas sobre os compostos oxigenados começa a ser perceptível, reduzindo o teor de funções oxigenadas e a acidez do bio-óleo [227,228]. Entretanto a alta concentração de proteínas acarreta um alto teor de compostos nitrogenados, como nitrilas, amidas de ácidos graxos, aminas e heterocíclicos nitrogenados, como indóis, piridinas, pirróis, piperidinas e quinolinas, muitos conhecidamente cancerígenos, além de suscitar preocupações sobre emissões de NOx no caso da queima direta do óleo [226,229].

O teor de óleo encontrado na biomassa foi mais baixo que valores encontrados em outros trabalhos [59,230]. Entretanto, devido a etapa de extração realizada anteriormente ao pré-tratamento, o teor de óleo não será relevante na composição do bio-óleo, figurando aqui apenas como caráter informativo sobre a composição da biomassa original.

4.1.2. Análise elementar (CHN-O)

A partir da composição elementar da biomassa obtêm-se importantes informações acerca da sua estrutura e comportamento em processos de conversão térmica, seja na sua utilização direta como combustível ou na produção de bio-óleo por pirólise. A Tabela 8 mostra os resultados da análise elementar da semente de uva antes e após a extração do óleo:

Tabela 8: Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio das amostras de biomassa analisadas.

Amostra	%C	% H	%N	%O	H/C	O/C
Semente com óleo	52,83	7,25	1,90	38,02	1,65	0,54
Semente sem óleo	51,70	6,75	2,05	39,50	1,57	0,57

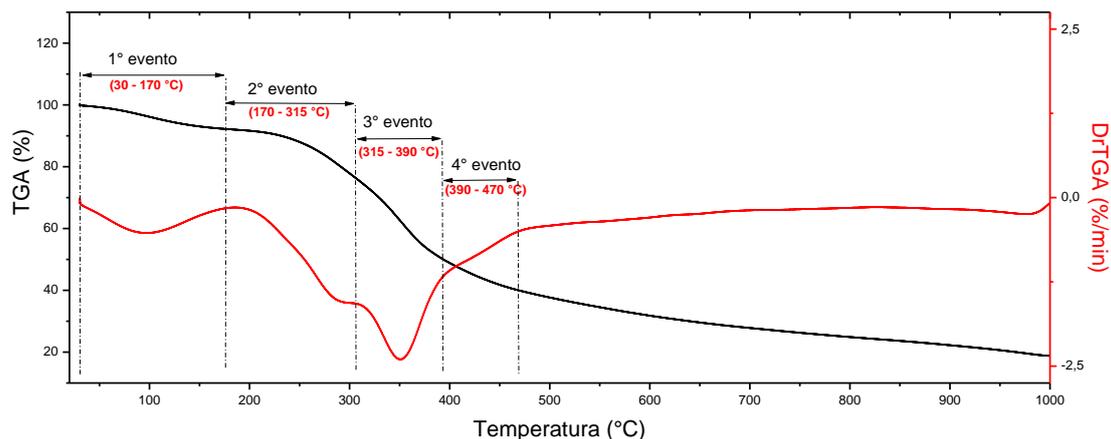
O conteúdo elementar de C, H, N e O mostrou que a semente de uva contém alta proporção de carbono (52,83%) em relação aos demais componentes elementares da biomassa. Os valores apresentados para as razões atômicas H/C e O/C podem ser associadas a uma biomassa rica em lignina, que devido a presença de anéis aromáticos em sua estrutura apresentam baixo H/C, enquanto os valores da razão O/C indicam baixo teor de celulose e hemicelulose, que são os principais responsáveis pelos grupos oxigenados no material [49,231–233]. Haykiri-Acma et al. [49] afirmaram que os valores da razão O/C para a lignina varia entre 0,40 e 0,45, enquanto a celulose apresenta valores acima de 0,80.

Essa abundância em lignina pode favorecer a formação de um bio-óleo rico em fenóis, uma vez que a fragmentação da lignina durante o processo de pirólise é a principal fonte de fenóis no bio-óleo. Os valores de O/C e H/C sofrem uma leve alteração após a biomassa ser submetida a extração do óleo, apresentando uma leve redução do teor de carbono e acompanhado de também discreto aumento do teor dos demais componentes. Esse comportamento pode ser explicado devido a composição do óleo, em sua maior parte composto por ácido linoleico [58,230], que apresenta em sua estrutura 18 átomos de carbono e 2 átomos de oxigênio.

4.1.3. Análise termogravimétrica

As curvas TG e DTG da semente de uva ainda com óleo (Figura 9) apresentam quatro estágios de decomposição térmica.

Figura 9: Curvas Termogravimétrica (TGA) e Termogravimétrica derivada (DrTGA) da semente de uva.



O primeiro estágio (30 - 170 °C), que apresenta uma perda de massa de 5,64%, é predominantemente devido a volatilização da água livre e de compostos voláteis como álcoois, ésteres, aldeídos e terpenos presentes na semente [234]. De acordo com Abbari et al. [235] o segundo estágio (170 - 315 °C), com perda de massa de 17,47%, é atribuído predominantemente à decomposição da hemicelulose, que ocorre em temperaturas mais baixas, próximas a 200 °C, estendendo-se a aproximadamente 315 °C. O terceiro estágio (315 - 390 °C), com perda de massa de 25,04%, é atribuído à celulose, mais cristalina que a hemicelulose e com ligações de hidrogênio entre suas moléculas, iniciando sua decomposição em uma faixa de temperatura mais alta. Por fim, um último estágio entre 390 e 470 °C, faixa de temperatura em quase toda a celulose já foi decomposta, com perda de massa de 8,88%, que pode ser atribuído à volatilização do óleo [236,237]. A lignina, termicamente mais estável entre os três componentes estruturais da biomassa devido a sua estrutura altamente aromática e polimerizada, decompõe-se lentamente em toda a faixa de temperatura, de 140 a 1000 °C, resultando em maior teor de resíduos [235,238]. O resíduo final foi de 19,32%, do qual descontando o valor de cinzas (2,77%), encontramos o teor de carbono fixo de 16,55%.

4.2. Pré-Tratamento por micro-ondas

4.2.1. Determinação de açúcares totais

Durante o processo de pré-tratamento por micro-ondas além do efeito térmico, originado pelo atrito entre as moléculas durante o realinhamento contínuo com o campo elétrico oscilante [27,200], a biomassa está sujeita à desestruturação através de mecanismos de despolimerização e degradação de componentes pela quebra das ligações sob a influência do campo eletromagnético, que força as cadeias laterais polarizadas das macromoléculas da parede celular [190,201]. Devido à hemicelulose possuir uma maior polaridade em relação a lignina e a elevada cristalinidade da celulose, que apresenta um grande número de ligações de hidrogênio em sua estrutura, a hemicelulose apresenta uma maior reatividade quando submetida ao pré-tratamento por micro-ondas, ocasionando sua maior despolimerização em açúcares de menor massa molecular que são solúveis em água [239].

Após a realização dos experimentos conforme o planejamento experimental, foram determinadas as concentrações de açúcares redutores nas frações aquosas obtidas conforme apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Concentração de açúcares redutores nas frações aquosas resultantes dos pré-tratamentos por micro-ondas.

Experimento	Temperatura (°C)	pH	Potência (W)	Concentração (g.L ⁻¹)
MO01	80 (-1)	2 (-1)	600 (0)	6,15
MO02	80 (-1)	12 (+1)	600 (0)	5,15
MO03	160 (+1)	2 (-1)	600 (0)	12,82
MO04	160 (+1)	12 (+1)	600 (0)	12,42
MO05	80 (-1)	7 (0)	300 (-1)	6,59
MO06	80 (-1)	7 (0)	900 (+1)	6,62
MO07	160 (+1)	7 (0)	300 (-1)	16,43
MO08	160 (+1)	7 (0)	900 (+1)	14,36
MO09	120 (0)	2 (-1)	300 (-1)	9,29
MO10	120 (0)	2 (-1)	900 (+1)	9,17
MO11	120 (0)	12 (+1)	300 (-1)	8,73
MO12	120 (0)	12 (+1)	900 (+1)	9,18
MO13	120 (0)	7 (0)	600 (0)	7,34
MO14	120 (0)	7 (0)	600 (0)	7,20
MO15	120 (0)	7 (0)	600 (0)	7,27

A partir das concentrações, o software STATISTICA 10 foi usado para realizar a análise de dados, obtendo-se a análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 10, coeficientes de regressão e equações de regressão. O modelo apresentado exclui as variáveis não significativas (p -valor $> 0,05$).

O coeficiente de determinação (R^2) encontrado para o modelo foi 0,9982, indicando uma alta correlação entre os valores observados e previstos. Apesar do modelo apresentar falta de ajuste, ela não é significativa (p -valor $> 0,05$). O valor do teste F calculado para o modelo, a 5% de significância, ($F_{\text{cal}} = 419,37 > F_{\text{tab}} = 4,77$) implica que o modelo é satisfatório para descrever os dados experimentais.

Tabela 10: ANOVA do modelo obtido para a concentração de açúcares redutores totais presentes na fração aquosa do pré-tratamento por micro-ondas da biomassa de semente de uva.

Variáveis	Soma de quadrados	GL	Média de quadrados	F-valor	p-valor
A - Temperatura	103,3306	1	103,3306	21087,87	0,000047
A ²	13,2381	1	13,2381	2701,66	0,000370
B - pH	0,4753	1	0,4753	97,00	0,010152
C - Potência	0,7031	1	0,7031	143,49	0,006897
C ²	12,6488	1	12,6488	2581,39	0,000387
AB ²	1,6562	1	1,6562	338,00	0,002946
AC	1,1025	1	1,1025	225,00	0,004415
A ² C	0,7021	1	0,7021	143,29	0,006907
Falta de ajuste	0,2632	4	0,0658	13,43	0,070505
Erro Puro	0,0098	2	0,0049		
Soma total dos quadrados	152,9250	14			

*GL: Graus de liberdade

Usando os coeficientes de regressão do modelo pode-se escrever o modelo linear, descrito na Equação 2.

$$\text{Concentração (açúcares)} = 2,74 \cdot 10^1 - 3,36 \cdot 10^{-1} \cdot A + 1,92 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 - 3,93 \cdot 10^{-2} \cdot B - 3,68 \cdot 10^{-2} \cdot C + 2,05 \cdot 10^{-5} \cdot C^2 - 5,64 \cdot 10^{-6} \cdot AB^2 + 2,53 \cdot 10^{-4} \cdot AC - 1,23 \cdot 10^{-6} \cdot A^2C$$

(equação 2)

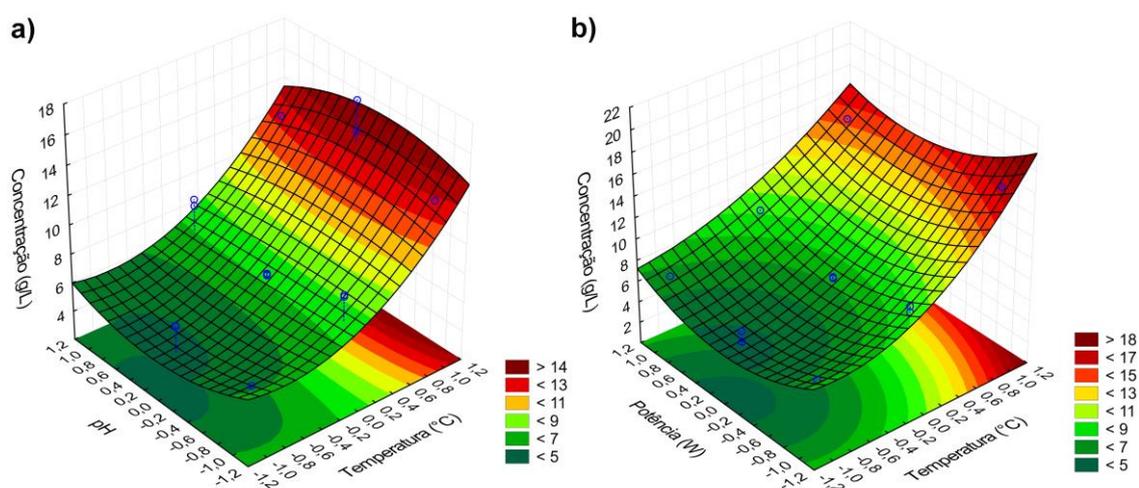
Considerando a Tabela 10, verifica-se que os três fatores avaliados no planejamento (temperatura, pH e potência) se mostraram significativos,

entretanto o efeito da temperatura (A), bem como de sua interação quadrática (A^2), apresentaram-se como os parâmetros mais pronunciados para a resposta. Este efeito já era esperado pela simples comparação dos experimentos MO01 e MO03 ou qualquer outro, no qual se possa variar a temperatura entre os níveis mínimo e máximo, fixando as demais variáveis. Em todos os casos o aumento do rendimento foi acima de 100%.

Esse efeito positivo da temperatura sobre a concentração de açúcares na fase aquosa após o pré-tratamento pode ser atribuído ao aumento da velocidade das reações de hidrólise sob efeito do aquecimento, favorecendo tanto as reações de hidrólise ácida quanto a hidrólise alcalina da holocelulose, em especial da hemicelulose mais suscetível à hidrólise tanto em pH ácido quanto alcalino [171,240,241].

A partir do modelo obtido com a Equação 2 foram gerados os gráficos de superfície de resposta entre temperatura e pH com potência fixada em 600 W, e entre temperatura e potência com pH fixado em 7, apresentados na Figura 10.

Figura 10: Superfície de resposta do modelo obtido para a concentração de açúcares na fração aquosa do tratamento por micro-ondas relacionando (a) temperatura e pH, com potência fixada em 600 W e (b) temperatura e potência, com pH fixado em 7.



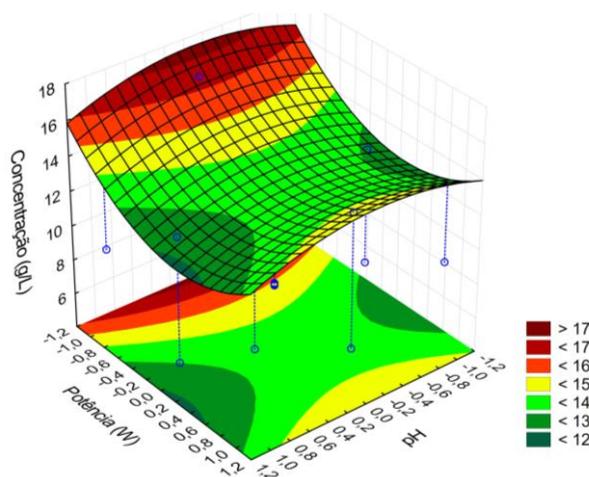
A partir da Figura 10(a) foi possível observar que o efeito do pH sobre a concentração dos açúcares foi muito discreto, pouco influenciando a variação entre o pH ácido e alcalino. Esse efeito se tornou ainda menos acentuado com a elevação da temperatura.

A Figura 10(b) apresentou o efeito da variável potência na concentração de açúcares. É notável que o aumento da potência de 300 para 600 W acarretou a diminuição do rendimento em açúcares, encontrando as menores concentrações na região do ponto central desse fator. Uma das explicações para esse comportamento pode ser atribuída a fatores como a concorrência entre a hidrólise da hemicelulose e a degradação dos monossacarídeos formados sob efeito da irradiação. O aumento da severidade do tratamento com a elevação da potência de 300 W para 600 W ocasionaria uma maior degradação desses monossacarídeos, levando a diminuição do rendimento [242–245]. Ao elevar a potência para 900 W, a hidrólise da celulose, em especial as porções mais amorfas, seria favorecida, uma vez que devido a sua estrutura mais cristalina em relação à hemicelulose, necessitaria de condições mais severas de tratamento para ser hidrolisada, o que levaria ao aumento da concentração em açúcares redutores [210,245,246].

Com a elevação da potência, a taxa de aquecimento provocado pela irradiação por micro-ondas foi maior, vaporizando de forma brusca a água aprisionada no interior da estrutura lignocelulósica, o que aumentou a pressão no interior da partícula e causou a ruptura em sua estrutura, abrindo caminho para a liberação dos vapores. Isso favorece a formação de maior quantidade de poros e facilitou a transferência de massa no interior da partícula de biomassa [247,248]. Durante o processo de pirólise, a degradação foi facilitada e essa maior porosidade facilitou a liberação dos vapores gerados, contribuindo para menores tempos de retenção de vapor.

A Figura 11 apresenta o efeito das variáveis pH e potência do pré-tratamento na concentração de açúcares na fração aquosa. Uma vez que temperaturas mais elevadas se mostraram mais efetivas para o rendimento de açúcares na fração aquosa, essa superfície foi obtida com temperatura fixada em 160°C. Observando a superfície gerada foi possível notar a mesma tendência observada na Figura 10(b), onde a baixa potência apresenta um melhor efeito sobre a concentração dos açúcares na fração aquosa. Entretanto, em relação ao pH, os valores mais extremos apresentaram resultados inferiores ao pH neutro, o que pode ser explicado pela degradação dos açúcares na fração aquosa sob efeito do aumento da severidade do tratamento [249–252].

Figura 11: Superfície de resposta do modelo obtido para a concentração de açúcares na fração aquosa do tratamento por micro-ondas relacionando pH e potência com temperatura fixada em 160°C.



De acordo com o modelo, a melhor condição encontrada para a produção de açúcares redutores na fração aquosa é pH 7, 160 °C e 300 W, apresentando uma concentração predita de 16,42 g L⁻¹. Alterando o pH para 12, a concentração predita de açúcares redutores totais na fração aquosa diminui para 15,26 g L⁻¹, o que significaria uma redução de 7,06% no rendimento, enquanto alterando o pH para ácido, a concentração cairia para 13,68 g L⁻¹, representando uma redução de 16,69%.

A remoção de parte da holocelulose na biomassa pré-tratada implica no seu enriquecimento em lignina, que é a principal responsável pela formação de fenóis no bio-óleo [253,254]. Aliado a isso, a remoção da holocelulose também implicou em uma maior desestruturação da complexa estrutura lignocelulósica, o que por si favorece o processo de pirólise.

4.2.2. Análise termogravimétrica da biomassa

A partir das curvas termogravimétricas das amostras de biomassa submetidas ao pré-tratamento por micro-ondas (Apêndice 3) foi possível identificar os eventos de perda de massa relacionado a decomposição de cada componente da biomassa. A Tabela 11 apresenta os valores de perda de massa em cada evento para as biomassas analisadas.

Observando a Tabela 11, é possível notar um aumento no resíduo (massa) final das biomassas submetidas ao pré-tratamento por micro-ondas em comparação à biomassa sem tratamento.

Tabela 11: Perda de massa (%) por evento para as amostras de biomassa submetidas ao pré-tratamento por micro-ondas e sem tratamento (ST).

Amostra	1° evento (30-170°C)	2° evento (170-290°C)	3° evento (290-390°C)	4° evento (390-490°C)	perda total (30-1000 °C)	Resíduo
ST	5,640	17,470	25,040	8,880	80,680	19,320
MO01	3,096	12,164	19,476	11,043	61,415	38,585
MO02	5,688	5,898	27,699	16,656	67,714	32,286
MO03	2,147	6,936	18,228	37,751	77,403	22,597
MO04	3,080	4,914	25,000	27,891	71,471	28,529
MO05	7,065	6,547	28,573	11,307	65,494	34,506
MO06	6,103	6,692	25,676	16,634	67,428	32,572
MO07	5,293	6,689	23,939	20,889	72,926	27,074
MO08	4,549	11,579	21,91	17,446	68,807	31,193
MO09	7,260	12,848	15,221	16,25	67,115	32,885
MO10	5,587	8,435	19,637	23,976	71,227	28,773
MO11	5,678	7,289	23,478	26,545	74,165	25,835
MO12	4,508	6,477	27,659	14,932	65,258	34,742
MO13	6,235	8,083	25,262	14,161	65,225	34,775
MO14	6,331	8,328	24,939	14,187	65,242	34,758
MO15	6,299	8,286	24,814	14,116	64,914	35,086

Esse aumento pode ser atribuído à maior formação de biocarvão, indício de um enriquecimento da biomassa em lignina, uma vez que dentre os três principais componentes da biomassa lignocelulósica a lignina apresenta maior recalcitrância devido a sua estrutura tridimensional altamente reticulada formada por anéis aromáticos, conferindo maior estabilidade térmica e resultando em um maior rendimento em biocarvão mesmo em altas temperaturas de pirólise quando comparado a holocelulose (celulose e hemicelulose) [255,256]. A remoção de parte da holocelulose na biomassa pré-tratada implica em seu enriquecimento em lignina, que é a principal responsável pela formação de fenóis no bio-óleo [253,254]. Aliado a isso, a remoção da holocelulose também implica em uma maior desestruturação da complexa estrutura lignocelulósica, o que por si favorece o processo de pirólise.

Ainda na Tabela 11 é possível notar que ao comparar os experimentos realizados em pH 12 e em pH 2, mantendo fixas as demais variáveis, como nos experimentos MO01 e MO02 ou MO03 e MO04, os realizados em pH 12 apresentaram menor perda de massa no 2º evento, relacionado a decomposição da hemicelulose. Esse comportamento indica uma redução no teor de hemicelulose nas biomassas pré-tratadas sob condição alcalina. Em contra partida, os experimentos realizados em pH ácido apresentaram uma diminuição da perda de massa no 3º evento, relacionado à decomposição da celulose, o que pode ser atribuído à hidrólise de regiões mais amorfas das fibras celulósicas durante o pré-tratamento, diminuindo o seu teor nas amostras submetidas ao pré-tratamento em pH ácido.

Considerando que o 2º e 3º eventos de perdas de massa podem ser atribuídos a decomposição da holocelulose (hemicelulose e celulose), a soma dos valores de perda de massa nesses dois eventos foi utilizada para, com o auxílio do software STATISTICA 10, obter um modelo estatístico descrevendo a remoção destes componentes sob efeito do pré-tratamento por micro-ondas. A Tabela 12 apresenta a análise de variância (ANOVA) do modelo obtido.

Tabela 12: ANOVA do modelo obtido para a perda de massa associada à holocelulose na biomassa pré-tratada por micro-ondas.

Variáveis	Soma de quadrados	GL	Média de quadrados	F-valor	p-valor
A - Temperatura	103,3306	1	103,3306	21087,87	0,000047
A²	13,2381	1	13,2381	2701,66	0,000370
B - pH	0,4753	1	0,4753	97,00	0,010152
C - Potência	0,7031	1	0,7031	143,49	0,006897
C²	12,6488	1	12,6488	2581,39	0,000387
AB²	1,6562	1	1,6562	338,00	0,002946
AC	1,1025	1	1,1025	225,00	0,004415
A²C	0,7021	1	0,7021	143,29	0,006907
Falta de ajuste	0,2632	4	0,0658	13,43	0,070505
Erro Puro	0,0098	2	0,0049		
Soma total dos quadrados	152,9250	14			

*GL: Graus de liberdade

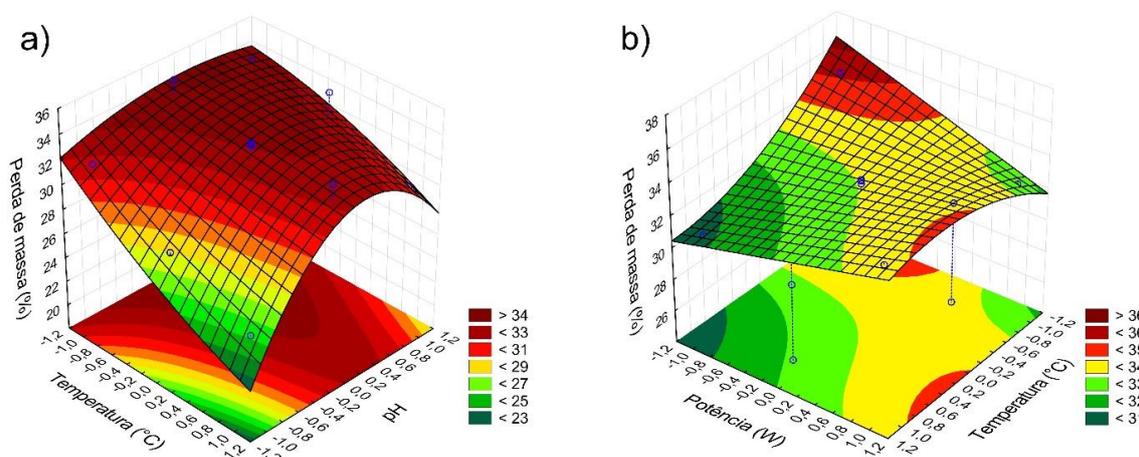
O modelo apresentado exclui as variáveis não significativas (p-valor > 0,05). O coeficiente de determinação (R²) encontrado para o modelo foi 0,9972 indicando uma alta correlação entre os valores observados e previstos. Apesar

do modelo apresentar falta de ajuste, ela não é significativa ($p\text{-valor} > 0,05$). O valor do teste F calculado para o modelo, a 5% de significância, ($F_{\text{cal}} = 144,76 > F_{\text{tab}} = 5,96$) implica que o modelo é satisfatório para descrever os dados experimentais. Usando os coeficientes de regressão do modelo pode-se escrever o modelo linear descrito na Equação 3.

$$\begin{aligned} \text{Perda de massa} = & 3,30 \cdot 10^1 - 8,43 \cdot 10^{-1}A + 2,19B - 2,87B^2 + 8,40 \cdot 10^{-1}C + 6,98 \cdot 10^{-1}AB \\ & - 1,70AB^2 - 5,13 \cdot 10^{-1}A^2B + 1,40AC - 8,16 \cdot 10^{-1}A^2C + 8,42 \cdot 10^{-1}BC \end{aligned} \quad (\text{equação 3})$$

A partir do modelo obtido com a Equação 3 foram obtidas as superfícies de resposta entre temperatura e pH com potência fixada em 600 W, e entre temperatura e potência com pH fixado em 7, as quais estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12: Superfície de resposta do modelo obtido para a perda de massa associada à holocelulose na biomassa pré-tratada por micro-ondas relacionando (a) temperatura e pH, com potência fixada em 600 W e (b) temperatura e potência, com pH fixado em 7.



Na Figura 12(a), que apresenta o efeito das variáveis pH e temperatura com potência fixa em 600 W, é possível observar que tanto a elevação quanto a diminuição do pH favorecem uma maior perda de massa em relação ao pH neutro, efeito atribuído as reações de hidrólise ácida e hidrólise alcalina da holocelulose [171,240,241].

Comparando a Figura 12(a) com a Figura 10(a), que avalia o efeito das variáveis pH e temperatura na concentração de açúcares na fração aquosa, foi

perceptível um comportamento diverso do esperado, em que valores extremos de pH não representam aumento relevante na concentração de açúcares redutores na fração aquosa. Esse comportamento indica que pode estar ocorrendo degradação dos açúcares formados pela hidrólise da holocelulose sob as condições mais severas de pré-tratamento [166].

Considerando a variável temperatura na Figura 12(a), a sua elevação favorece a perda de massa, o que pode ser atribuído ao aumento da velocidade das reações de hidrólise sob efeito do aquecimento [171,240,241].

Na Figura 12(b), que apresenta o efeito das variáveis potência e temperatura sobre a perda de massa, com pH fixo em 7, observa-se que os valores mínimos de potência apresentam melhor resposta com uma perda de massa mais intensa na região de menor potência. Esse comportamento é compatível com o da Figura 10(b) em que a melhor condição do pré-tratamento para o aumento do teor de açúcares na fração aquosa é baixa potência e alta temperatura, o que é coerente, uma vez que são os açúcares hidrolisados da holocelulose que originam os açúcares redutores presentes na fração aquosa.

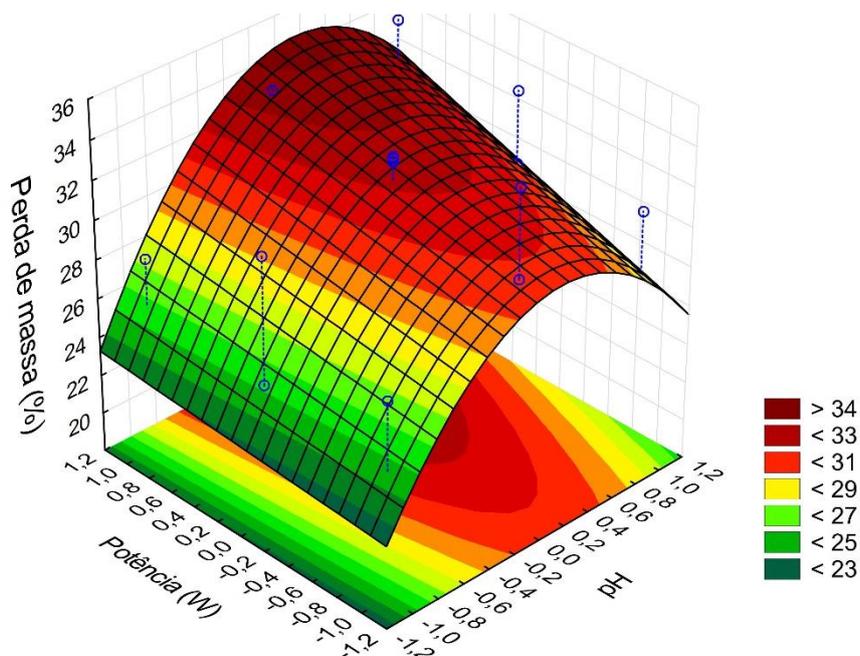
A Figura 13 apresenta o efeito das variáveis pH e potência do pré-tratamento sobre a perda de massa na faixa de temperatura associada à holocelulose. Uma vez que temperaturas mais elevadas apresentaram efeito mais pronunciado sobre a perda de massa, essa superfície foi obtida com temperatura fixada em 160°C.

Observando a superfície gerada é possível verificar a mesma tendência na Figura 12(b) em que as condições experimentais com baixa potência apresentaram maior efeito sobre a holocelulose, ocasionando uma maior hidrólise e conseqüentemente uma menor perda de massa nos eventos 2 e 3. Em relação ao pH, assim como na Figura 12(a), tanto a elevação quanto a diminuição do pH ocasionaram uma maior perda de massa em relação ao pH neutro, o que novamente pode ser relacionado à hidrólise da holocelulose em açúcares menores [171,240,241].

Segundo as tendências observadas nas superfícies de resposta, a condição em que a perda de massa no 2º e 3º eventos seria menor, indicando uma maior remoção de holocelulose na biomassa, seria pH 2, 160 °C e 300 W. Para essa condição a perda de massa predita seria de 24,67%. Alterando o pH

para 12, o valor da perda de massa subiria para 27,73%, indicando uma menor eficiência na remoção de holocelulose.

Figura 13: Superfície de resposta do modelo obtido para a perda de massa associada à holocelulose na biomassa pré-tratada por micro-ondas relacionando pH e potência, com temperatura fixada em 160°C.

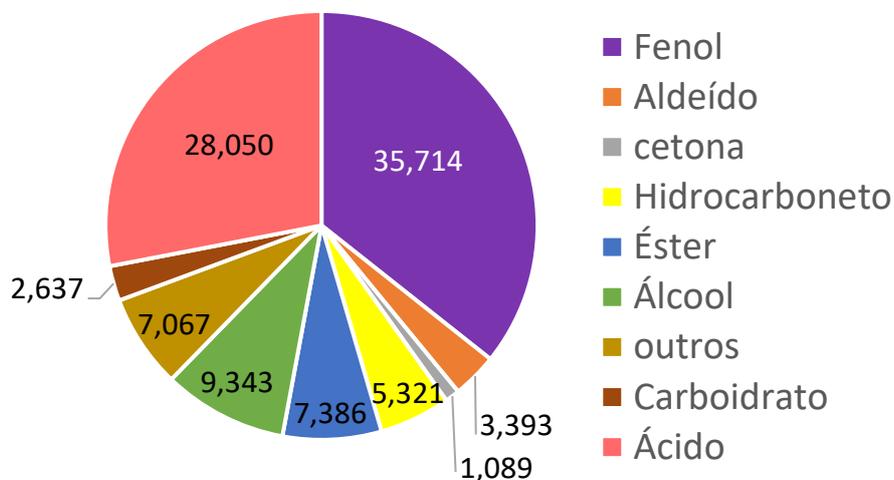


4.2.3. Análise do bio-óleo por Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas (GC/MS)

A partir da análise qualitativa do bio-óleo da semente sem tratamento foi possível avaliar as classes de compostos orgânicos presentes com maior concentração. Dos picos cromatográficos presentes no cromatograma de corrente de íons totais (TICC), foram identificados cerca de 15%, sendo que o restante foi descartado devido à baixa intensidade (abaixo de 0,1%) ou baixa similaridade com a biblioteca do equipamento (abaixo de 75%).

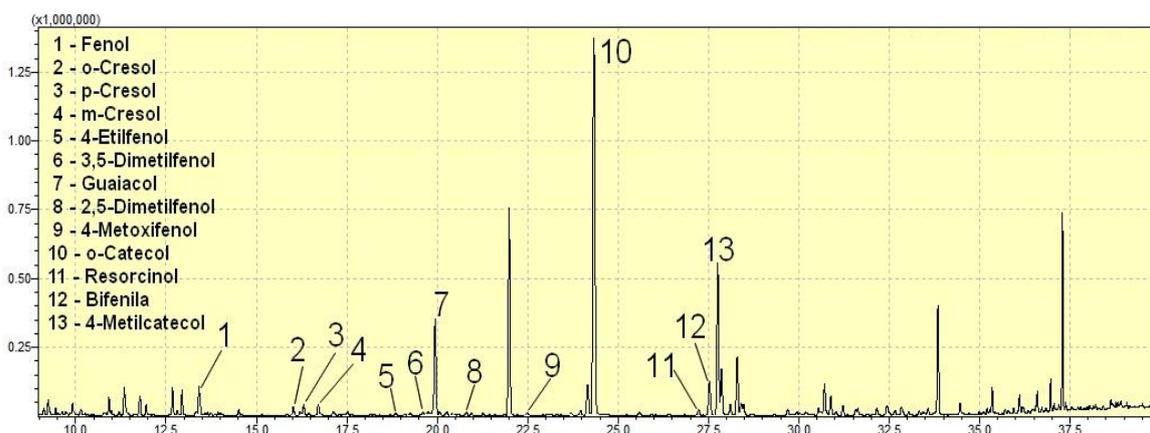
A composição do bio-óleo da semente de uva sem tratamento (Figura 14) apresentou uma mistura de compostos orgânicos, entre eles cetonas, aldeídos, ácidos, fenóis, álcoois e compostos com funções mistas. Os fenóis foram a classe majoritária, cerca de 35,7% dos picos identificados. Os compostos guaiacol (5,84%), o-catecol (3,15%), m-cresol (1,67%) e fenol (1,56%) estavam em maior quantidade entre a classe dos fenóis.

Figura 14: Distribuição dos compostos por classe química no bio-óleo da semente de uva sem tratamento em percentual de área relativa (%).



A fim de avaliar o efeito do pré-tratamento por micro-ondas na concentração de fenóis no bio-óleo, foram selecionados os 13 compostos de maior concentração, os quais foram quantificados por padronização interna com auxílio de padrões analíticos de pureza superior a 95% (Tabela 5). As curvas de calibração para cada composto encontram-se no Apêndice 2. A Figura 15 apresenta o cromatograma de Íons Totais (TIC) do bio-óleos produzido a partir da biomassa de semente de uva sem tratamento.

Figura 15: Cromatograma de Íons Totais (TIC) do bio-óleos produzido a partir da biomassa de semente de uva sem tratamento destacando os picos relativos aos fenóis quantificados



A Tabela 13 apresenta a concentração total dos fenóis monitorados nas amostras de bio-óleo.

Tabela 13: Concentração dos fenóis monitorados nas amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas submetidas ao pré-tratamentos por micro-ondas.

Experimento	Temperatura (°C)	pH	Potência (W)	Concentração (mg.L ⁻¹)
ST	-	-	-	77,91
MO01	80 (-1)	2 (-1)	600 (0)	52,53
MO02	80 (-1)	12 (+1)	600 (0)	72,89
MO03	160 (+1)	2 (-1)	600 (0)	52,04
MO04	160 (+1)	12 (+1)	600 (0)	109,99
MO05	80 (-1)	7 (0)	300 (-1)	90,94
MO06	80 (-1)	7 (0)	900 (+1)	95,31
MO07	160 (+1)	7 (0)	300 (-1)	96,54
MO08	160 (+1)	7 (0)	900 (+1)	84,54
MO09	120 (0)	2 (-1)	300 (-1)	59,71
MO10	120 (0)	2 (-1)	900 (+1)	75,31
MO11	120 (0)	12 (+1)	300 (-1)	99,10
MO12	120 (0)	12 (+1)	900 (+1)	93,46
MO13	120 (0)	7 (0)	600 (0)	81,37
MO14	120 (0)	7 (0)	600 (0)	81,10
MO15	120 (0)	7 (0)	600 (0)	81,90

A partir das concentrações dos fenóis monitorados em cada amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas submetidas ao pré-tratamentos por micro-ondas foi possível realizar a análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 14, bem como a geração de um modelo estatístico que represente o fenômeno estudado.

O coeficiente de determinação (R_2) encontrado para o modelo foi 0,9995, indicando que este modelo também apresenta uma alta correlação entre os valores observados e previstos. Apesar do modelo apresentar falta de ajuste, ela não é significativa ($p\text{-valor} > 0,05$). O valor do teste F calculado para o modelo, a 5% de significância, ($F_{\text{cal}} = 882,9 > F_{\text{tab}} = 14,55$) implica que o modelo é satisfatório para descrever os dados experimentais.

Usando os coeficientes de regressão do modelo pode-se escrever o modelo linear, descrito na Equação 4

$$\text{Concentração (fenóis)} = 81,56 - 1,29.A + 14,38.B - 9,78.B^2 + 10,19.C^2 + 9,40.AB + 10,44.AB^2 + 5,19.A^2B - 4,09AC - 1,91.A^2C - 5,31.BC \quad (\text{equação 4})$$

Tabela 14: ANOVA do modelo obtido para a concentração de fenóis presentes no bio-óleo proveniente da pirólise da biomassa de semente de uva pré-tratada por micro-ondas.

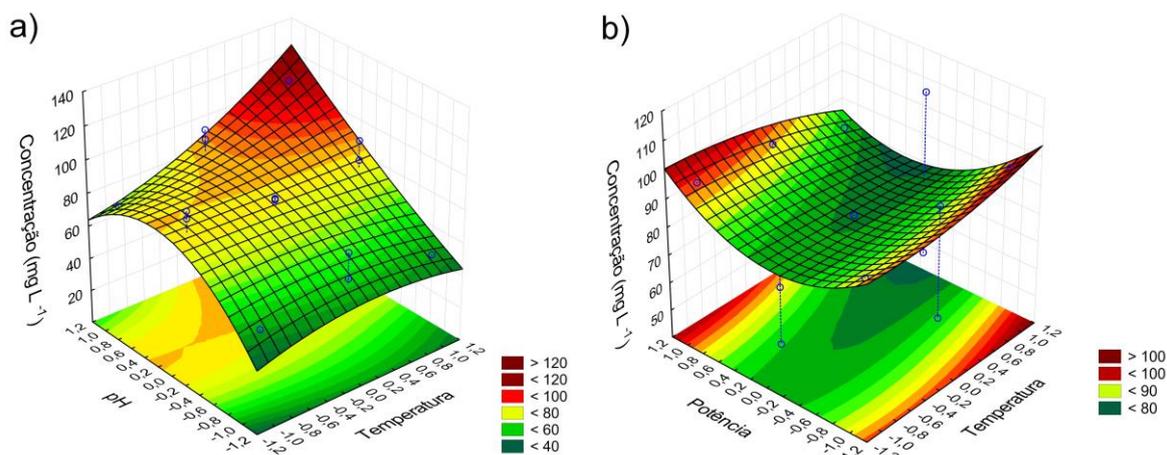
Variáveis	Soma de quadrados	GL	Média de quadrados	F-valor	p-valor
A - Temperatura	231,5401	1	231,5401	1394,34	0,000716
B - pH	2293,2253	1	2293,2253	13809,86	0,000072
B ²	355,1420	1	355,1420	2138,67	0,000467
C ² - Potência	385,8056	1	385,8056	2323,33	0,000430
AB	353,2520	1	353,2520	2127,29	0,000470
AB ²	218,1960	1	218,1960	1313,98	0,000760
A ² B	53,9241	1	53,9241	324,73	0,003065
AC	66,9942	1	66,9942	403,44	0,002469
A ² C	37,9501	1	37,9501	228,54	0,004347
BC	112,7844	1	112,7844	679,19	0,001469
Falta de ajuste	1,5143	2	0,7572	4,56	0,179867
Erro Puro	0,3321	2	0,1661		
Soma total dos quadrados	4073,307	14			

*GL: Graus de liberdade

Observando a Tabela 14, verifica-se que os três fatores avaliados no planejamento (temperatura, pH e potência) se mostraram significativos. Entretanto, a variável que se mostrou mais significativa na análise do teor de fenóis no bio-óleo foi o pH, chegando a apresentar um aumento mais de 75% no rendimento ao se variar o pH entre os níveis mínimo e máximo, fixando as demais variáveis (experimentos MO03 e MO04).

A Figura 16 apresenta as superfícies de resposta entre temperatura e pH com potência fixada em 600 W, e entre pH e potência com temperatura fixada em 120 °C, obtido a partir da Equação 4, na qual é possível notar que a combinação de pH e temperatura elevados apresenta a melhor resposta sobre a concentração de fenóis no bio-óleo, enquanto o pH ácido, em qualquer temperatura, apresentou baixas concentrações. Comparando esses resultados com a análise das frações aquosas, temperaturas mais elevadas favorecem a liberação dos açúcares, indicando maior desagregação da estrutura lignocelulósica.

Figura 16: Superfície de resposta do modelo para a concentração de fenóis no bio-óleo obtido da biomassa pré-tratada por micro-ondas relacionando (a) pH e temperatura, com potência fixada em 600 W, e (b) pH e potência, com temperatura fixada em 120 °C.



Em tratamentos termoquímicos com limitada capacidade deslignificante, ou seja, aqueles em que há mudança na estrutura lignocelulósica sem remoção considerável de seus componentes, a lignina pode ser fluidizada ao atingir temperaturas acima da fase de transição vítrea, causando sua migração para fora da parede celular, sendo redepositada sobre superfície da biomassa com a diminuição da temperatura [257,258]. Em meio básico, as ligações β -O-4 da molécula de lignina podem ser quebradas, formando compostos instáveis, como epóxi e meteto de quinona, que podem passar por repolimerização [259]. Desta forma a lignina estaria mais exposta e susceptível à decomposição durante o processo de pirólise.

Liang et al. [260], em estudo sobre o efeito da potência e duração do pré-tratamento por micro-ondas de serragem de pinheiro, observaram que para o pré-tratamento a baixa potência (126 W), a taxa de decomposição da biomassa aumentou com o tempo de irradiação. Entretanto, para potência máxima (567 W) o tempo mais curto (3 min) alcançou a taxa de pirólise mais rápida, diminuindo com o aumento do tempo de pré-tratamento. Os autores concluíram que sob condições de potência de 567 W, maior tempo de duração levou a uma repolimerização da lignina. Nesse mesmo estudo, fixando o tempo de irradiação em 5 min e variando a potência nos três níveis estudados (126, 329 e 567 W) foi

possível constatar uma diminuição do rendimento em fenóis com o aumento da potência do primeiro para o segundo nível para novamente aumentar com o aumento da potência do segundo para o terceiro nível de potência.

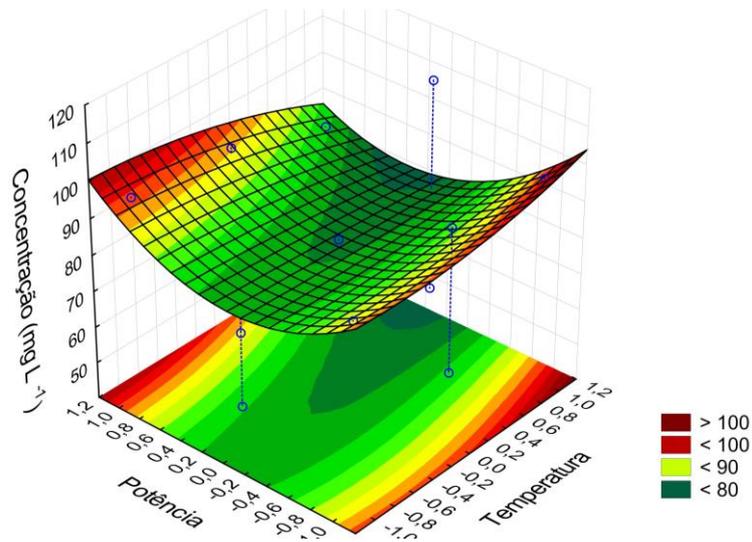
Na Figura 16(b), que apresenta a relação entre pH e potência, observa-se que os valores mínimos de potência apresentam melhor resposta, comportamento similar ao do teor de açúcares na fração aquosa. Entretanto, no caso do teor de fenóis no bio-óleo, a melhor resposta é encontrada em baixa potência e alto pH.

Cruzando os dados da Tabela 11, que traz as informações da análise termogravimétrica, com a Tabela 13, é possível observar que ao variar o pH, mantendo fixas as demais variáveis, (experimentos MO01 e MO02, MO03 e MO04, MO09 e MO011 ou MO010 e MO012) a elevação do pH diminui a perda de massa na faixa de temperatura relacionada à hemicelulose, indicando a sua remoção parcial.

Quando comparados os teores de fenóis nas amostras de bio-óleo obtidas a partir destas condições de pré-tratamento, é possível observar um aumento acompanhando essa diminuição da hemicelulose, o que pode ser atribuído ao enriquecimento da biomassa em lignina, que é a principal precursora da formação dos fenóis, e também a maior desestruturação da biomassa, favorecendo o processo de pirólise como um todo.

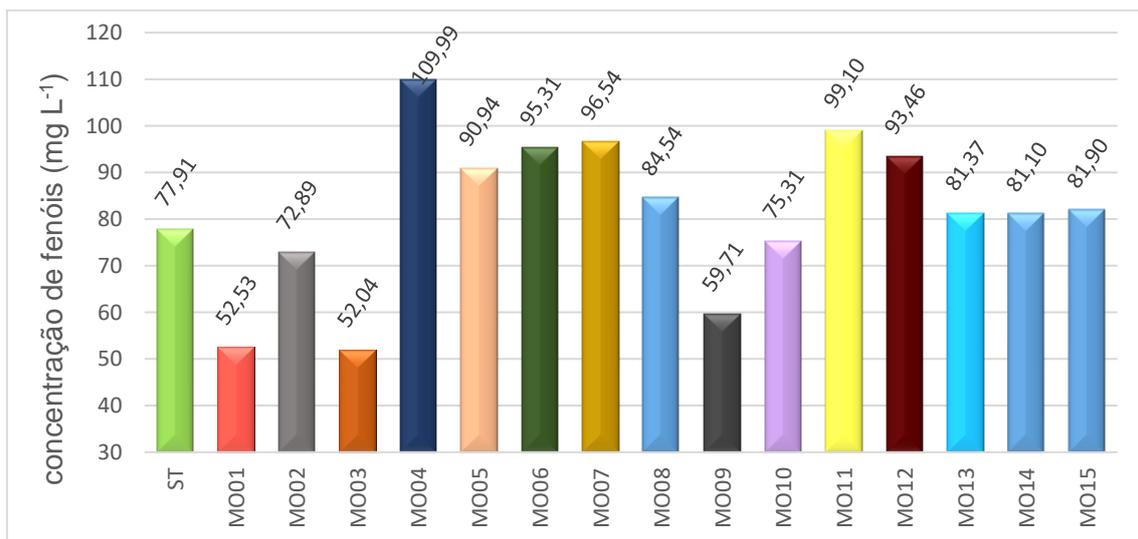
A Figura 17 apresenta a superfície de resposta para relação entre temperatura e potência, com pH fixo em 12, em que é possível notar que os fatores potência e temperatura apresentam efeitos inversos no teor de fenóis no bio-óleo, de modo que as melhores respostas apresentadas são para as condições de baixa potência e alta temperatura ou baixa temperatura e alta potência. Considerando o observado nas três superfícies obtidas, é possível deduzir que a melhor condição de tratamento seria utilizando potência mínima (300 W) associada a temperatura e pH máximos (160 °C e 12, respectivamente).

Figura 17: Superfície de resposta do modelo para a concentração de fenóis no bio-óleo obtido da biomassa pré-tratada por micro-ondas relacionando temperatura e potência.



A Figura 18 compara as concentrações de fenóis nos bio-óleos obtidos a partir das biomassas pré-tratadas com o obtido a partir da biomassa sem tratamento.

Figura 18: Concentração dos fenóis monitorados nas amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas sem tratamento (ST) e pré-tratadas por micro-ondas.



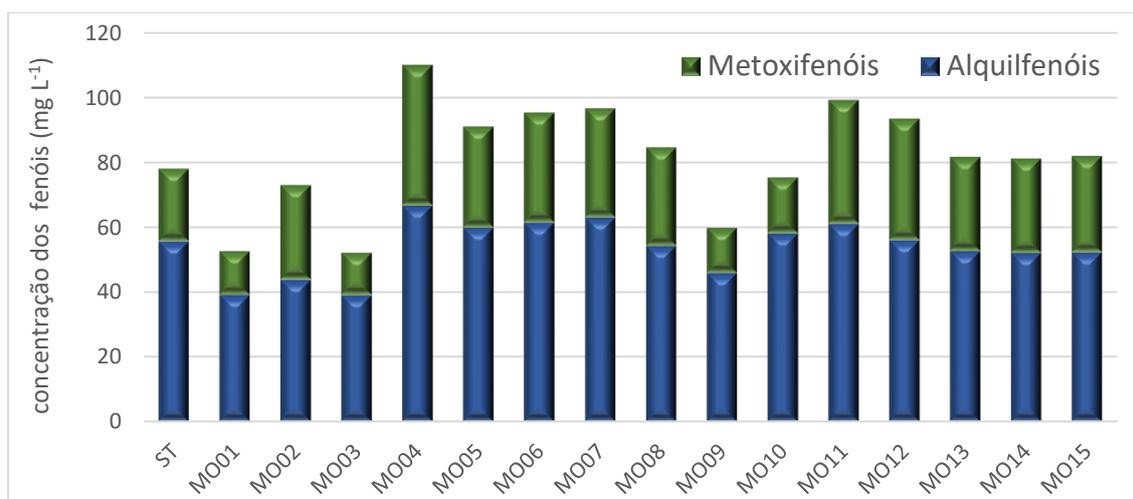
Como o planejamento Box-behnken é um planejamento incompleto, o ponto ótimo sugerido não está entre os experimentos realizados. Entretanto, dentre os experimentos realizados, os três que apresentaram os melhores

rendimentos foram os que mais se aproximam das condições ideais de temperatura, pH e potência sugeridas, ou seja, o experimento MO04 (160 °C, pH 12 e 600 W), o experimento MO011 (120 °C, pH 12 e 300 W) e o experimento MO07 (160 °C, pH 7 e 300 W).

Para os experimentos MO04, MO11 e MO07, as concentrações dos fenóis monitorados no bio-óleo apresentaram um aumento de 41,17%, 23,91% e 27,20%, respectivamente, em relação ao bio-óleo obtido da biomassa sem tratamento. Utilizando o modelo gerado, o valor predito para a melhor condição (160 °C, pH 12 e 300 W) é de 131,41 mg.L⁻¹, representando um aumento no rendimento de 68,67% em relação à biomassa sem tratamento.

A Figura 19 apresenta a relação entre alquilfenóis e metoxifenóis presentes nas amostras de bio-óleo, sendo referidos como metoxifenóis aqueles que apresentam uma ou mais metoxilas em sua estrutura (guaiacol, 4-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol), enquanto que os alquilfenóis são os demais compostos monitorados (fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 4-etilfenol, 3,5-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol, o-catecol, resorcinol, 4-metilcatecol) que apresentam como substituintes hidroxilas ou grupos alquil. As concentrações individuais de cada composto monitorado são apresentadas no Apêndice 4.

Figura 19: Relação entre os alquilfenóis e metoxifenóis presentes nas amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas sem tratamento (ST) e pré-tratadas por micro-ondas.



A amostra MO04 apresenta a maior concentração de fenóis, pois aumenta tanto a concentração de alquilfenóis quanto de metoxifenóis. É possível notar

que os pré-tratamentos MO01, MO03, MO09 e MO10, todos realizados em meio ácido, apresentam as menores concentrações dos metoxifenóis monitorados em relação aos alquilfenóis.

Os metoxifenóis presentes no bio-óleo são provenientes principalmente da fragmentação das unidades siringil e guaiacil da lignina. Como a lignina siringil é particularmente susceptível ao tratamento ácido, sendo a principal formadora da chamada lignina solúvel em ácido (ASL), as condições ácidas de pré-tratamento ocasionam a sua remoção, e conseqüentemente a redução de compostos metoxilados no bio-óleo obtido a partir da biomassa submetida ao pré-tratamento [261–263].

Samuel et al. [264], utilizando pré-tratamento com H₂SO₄ diluído em *switchgrass* (*Panicum virgatum*), conseguiram reduzir a razão entre a lignina siringil e guaiacil de 0,80 para 0,53. Essa redução da lignina do tipo siringil com o aumento da severidade do pré-tratamento também foi observada em outros estudos de pré-tratamento hidrotérmico [263,265].

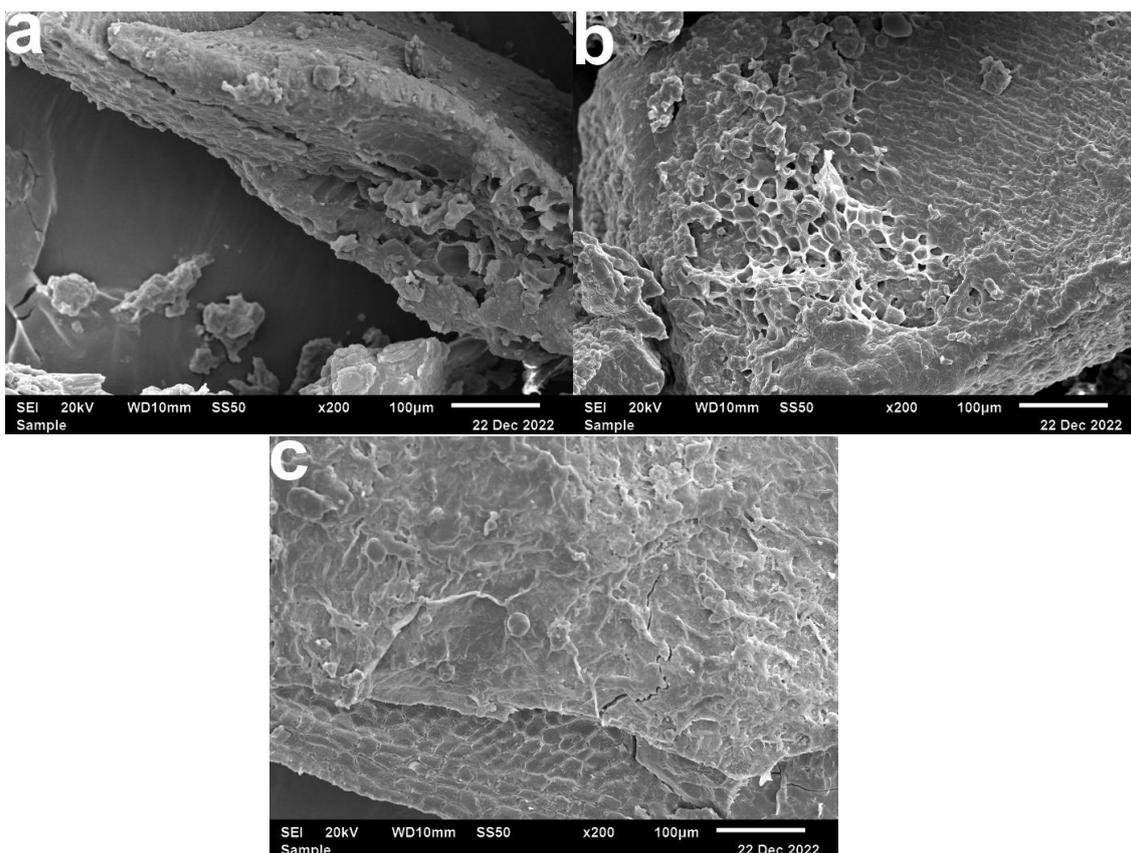
Esse efeito se apresenta como possibilidade promissora na produção seletiva de alquilfenóis, uma vez que a abundância destes metoxifenóis impede a substituição completa do fenol de origem petroquímica em resinas fenol-formaldeído devido à sua maior viscosidade e reatividade reduzida em comparação ao fenol, uma vez que os sítios disponíveis já estão ocupados por grupos metoxi, limitando a formação de ligações intercruzadas na estrutura. Deste modo as resinas fenólicas sintetizadas a partir de bio-óleo rico nestes compostos apresentam resistência mecânica inferior à da resina fenólica comercial [9,123,134,266].

Ma et al. [267] estudaram o efeito do pré-tratamento químico com diferentes combinações de HCl, NaOH e H₂O₂ sobre o perfil de produtos durante a pirólise de lignina Kraft. Foi observado que os metoxifenóis como guaiacol e derivados foram os produtos majoritários para todas as condições. Entretanto após o pré-tratamento com HCl, embora ainda constituíssem a maior fração, a porcentagem de alquilfenóis (principalmente 1,2-benzenodiol) aumentou significativamente.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de avaliar o efeito do pré-tratamento por micro-ondas sob a superfície da biomassa foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura. As alterações sobre a morfologia das amostras de biomassa e da estrutura de seus componentes principais podem provocar o aumento de rendimentos nos fenóis produzidos pela pirólise. Foram avaliadas a biomassa sem tratamento, servindo como referência, e os pontos MO04 e MO03 por apresentarem o maior e o menor rendimento em fenóis, respectivamente. A Figura 20 apresenta as três amostras de biomassa sob uma ampliação de 200 vezes.

Figura 20: Microscopias das amostras de biomassa sem tratamento (a) e submetidas às condições de pré-tratamento MO04 (b) e MO03 (c), sob ampliação de 200 vezes.

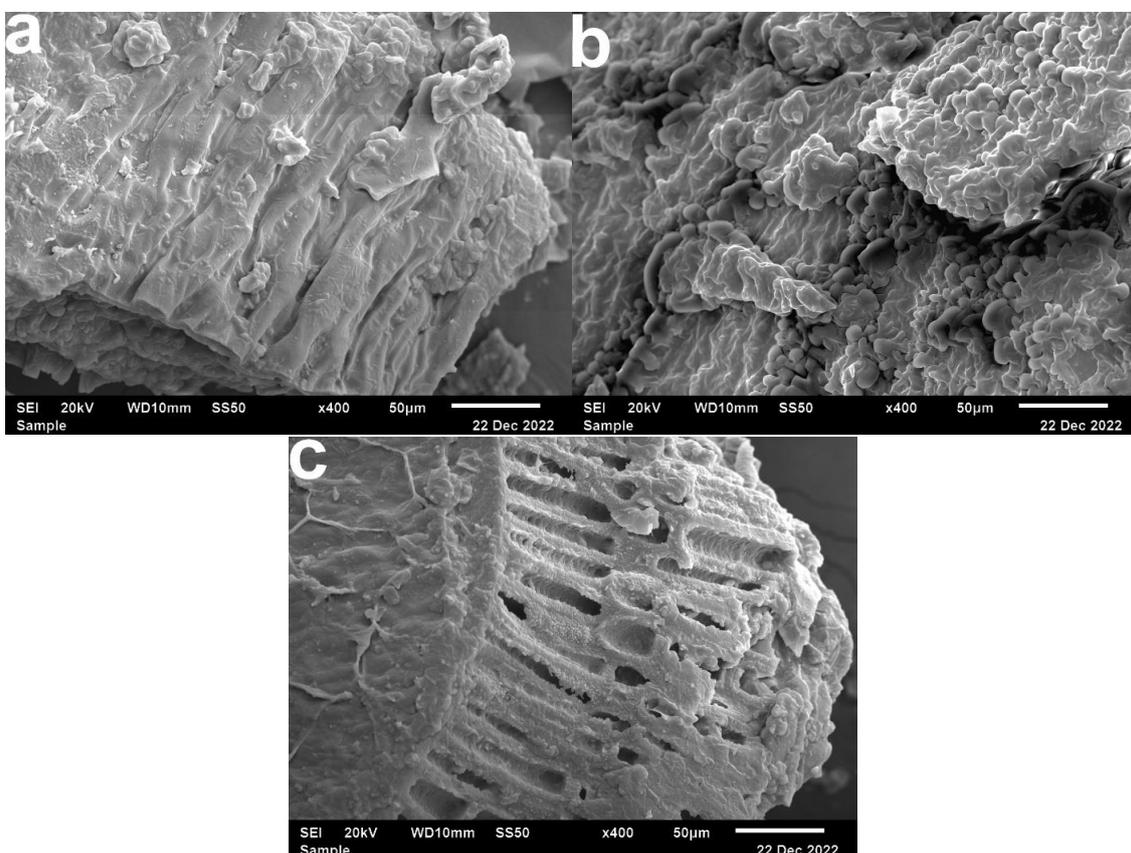


Comparando as Figuras **Figura 20a** e **Figura 20b**, é possível perceber que a biomassa submetida à condição MO04 apresenta uma superfície com aspecto bem mais desgastado e erodido que a biomassa sem tratamento (**Figura 20a**), com o aprofundamento de poros e aparente descamação da camada superficial.

A biomassa submetida à condição de pré-tratamento MO03 (Figura 20c) também apresenta alterações morfológicas em comparação à amostra sem tratamento, mas não tão intensas quanto na Figura 20b.

Aumentando a ampliação para 400 vezes (Figura 21) é possível notar que a biomassa submetida à condição de pré-tratamento MO04 (Figura 21b) apresenta em sua superfície a presença de estruturas arredondadas, semelhante a gotas, as quais foram descritas por Ko et al. [263] como sendo gotas de lignina condensada.

Figura 21: Microscopias das amostras de biomassa sem tratamento (a) e submetidas às condições de pré-tratamento MO04 (b) e MO03 (c), sob ampliação de 400 vezes.



Durante pré-tratamentos hidrotérmicos sob elevadas temperaturas a lignina presente nas paredes celulares passa por sua temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura na qual um polímero amorfo muda de um estado vítreo e rígido para um estado macio e maleável [263,268], e desta forma acaba fluindo para fora da matriz lignocelulósica, onde se solidifica sob a forma de gotas na superfície exposta ao entrar em contato com solução aquosa devido ao seu

caráter hidrofóbico. Essa redistribuição da lignina sob a forma de gotículas na superfície da biomassa aparentemente favorece a sua degradação durante o processo de pirólise, contribuindo para o aumento do rendimento em fenóis no bio-óleo [263,268].

Observando a Figura 21c, referente a biomassa submetida à condição de pré-tratamento MO03, essas gotículas não são observadas. Uma explicação para essa diferença pode ser a remoção parcial de grupos metoxi na estrutura da lignina. Segundo Ko et al. [263], o aquecimento da biomassa em condições ácidas resulta no aumento das ligações cruzadas na lignina, ocasionando o aumento da T_g da lignina, dificultando a sua fusão.

A presença de grupos metoxila reduzem as ligações cruzadas altamente estáveis entre as unidades aromáticas, como as ligações 5-5 e b-5, resultando assim em uma rede mais flexível. Essa redução foi apontada na Figura 19, onde as amostras provenientes de condições ácidas de pré-tratamento apresentaram uma redução no teor de metoxifenóis.

4.3. Pré-Tratamento por ultrassom

4.3.1. Determinação de açúcares totais

Durante o processo de pré-tratamento por ultrassom, o colapso das bolhas de cavitação ocasiona a formação de radicais responsáveis pela quebra homolítica das moléculas do solvente, que por sua vez atacam a estrutura lignocelulósica e propiciam a clivagem e despolimerização da biomassa [196,269], em especial da hemicelulose, que devido a sua estrutura amorfa quando comparada à celulose, se torna mais susceptível a hidrólise, liberando os monossacarídeos formadores na fração aquosa [270,271]. Aliado aos efeitos químicos, a cavitação também produz os chamados efeitos mecâno-acústicos, como forças de cisalhamento, ondas de choque e microjatos, que provocam a erosão e desgaste da superfície das partículas de biomassa, promovendo maior porosidade e intensificando a transferência de massa e o acesso do meio líquido à parede celular [196,269,272].

Após a realização dos experimentos conforme o planejamento experimental, foram determinadas as concentrações de açúcares redutores nas frações aquosas as quais estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Concentração de açúcares redutores nas frações aquosas resultantes dos pré-tratamentos por ultrassom.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	pH	Concentração (g.L⁻¹)
US01	20 (-1)	0,5 (-1)	7 (0)	2,301
US02	80 (+1)	0,5 (-1)	7 (0)	5,420
US03	20 (-1)	2,5 (+1)	7 (0)	3,515
US04	80 (+1)	2,5 (+1)	7 (0)	6,778
US05	20 (-1)	1,5 (0)	2 (-1)	3,087
US06	80 (+1)	1,5 (0)	2 (-1)	7,222
US07	20 (-1)	1,5 (0)	12 (+1)	3,147
US08	80 (+1)	1,5 (0)	12 (+1)	10,469
US09	50 (0)	0,5 (-1)	2 (-1)	3,386
US10	50 (0)	2,5 (+1)	2 (-1)	4,958
US11	50 (0)	0,5 (-1)	12 (+1)	5,146
US12	50 (0)	2,5 (+1)	12 (+1)	5,317
US13	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)	4,805
US14	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)	4,711
US15	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)	4,873

A partir das concentrações, o software STATISTICA 10 foi usado para realizar a análise de dados, obtendo-se a análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 16, coeficientes de regressão e equações de regressão. O modelo apresentado exclui as variáveis não significativas (p -valor $> 0,05$).

O coeficiente de determinação (R^2) encontrado para o modelo foi 0,9982, indicando uma alta correlação entre os valores observados e previstos. Apesar do modelo apresentar falta de ajuste, ela não é significativa (p -valor $> 0,05$). O valor do teste F calculado para o modelo, a 5% de significância, ($F_{cal} = 220,40 > F_{tab} = 5,96$) implica que o modelo é satisfatório para descrever os dados experimentais. Usando os coeficientes de regressão do modelo pode-se escrever o modelo linear, descrito na Equação 5.

$$\text{Concentração (açúcares)} = 4,80 + 2,86.A + 4,93.10^{-1}.A^2 + 5,39.10^{-1}.B - 7,86.10^{-1}.B^2 + 5,30.10^{-1}.C + 6,92.10^{-1}.C^2 - 1,27.AB^2 + 7,97.AC + 2,97.A^2C - 3,50.BC$$

(equação 5)

Tabela 16: ANOVA do modelo obtido para a concentração de açúcares redutores presentes na fração aquosa do pré-tratamento por ultrassom da biomassa de semente de uva.

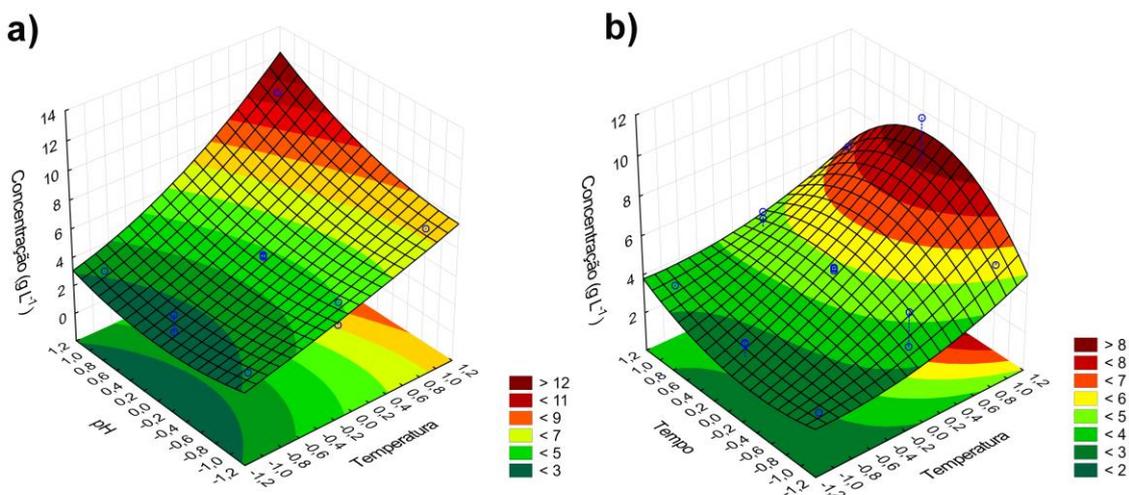
Variáveis	Soma de quadrados	GL	Média de quadrados	F-valor	p-valor
A - Temperatura	29,3313	1	29,3313	4416,0577	0,0002
A2	0,8988	1	0,8988	135,3195	0,0073
B - Tempo	2,3268	1	2,3267	350,3091	0,0028
B2	2,2810	1	2,2810	343,4252	0,0029
C - pH	3,8118	1	3,8118	573,8923	0,0017
C2	1,7682	1	1,7682	266,2113	0,0037
AB2	3,2191	1	3,2191	484,6648	0,0021
AC	2,5387	1	2,5387	382,2225	0,0026
A2C	0,1763	1	0,1763	26,5398	0,0357
BC	0,4908	1	0,4908	73,8901	0,0133
Falta de ajuste	0,0911	2	0,0456	6,8592	0,1272
Erro Puro	0,0133	2	0,0066		
Soma total dos quadrados	57,6290	14			

*GL: Graus de liberdade

Avaliando os valores da ANOVA na Tabela 16, verifica-se que os três fatores avaliados no planejamento (temperatura, tempo e pH) se mostraram significativos, entretanto o efeito da temperatura (A) apresentou-se como o parâmetro mais pronunciado para a resposta, seguido do pH (B). Este efeito pode ser observado pela comparação dos experimentos US07 e US08, em que se variou a temperatura entre os níveis mínimo e máximo (20 e 80°C respectivamente), fixando pH e tempo (12 e 1,5 h), obtendo um aumento na concentração de açúcares de 3,15 para 10,47 g.L⁻¹, sendo recorrente em todos os experimentos realizados nos quais foi variada a temperatura entre os níveis mínimo e máximo, fixando as demais variáveis.

A Figura 22 apresenta as superfícies de resposta obtidas a partir do modelo gerado, correlacionando temperatura e pH com tempo fixado em 1,5 h, e entre temperatura e tempo com pH fixado em 7.

Figura 22: Superfície de resposta do modelo obtido para a concentração de açúcares na fração aquosa do tratamento por ultrassom relacionando (a) temperatura e pH, com tempo fixado em 1,5 h, e (b) temperatura e tempo, com pH fixado em 7.



Esse efeito positivo da temperatura sobre a concentração de açúcares na fase aquosa é claramente visível na Figura 22, sendo que, de forma análoga ao observado para o pré-tratamento por micro-ondas, pode ser atribuído ao aumento da velocidade das reações de hidrólise sob efeito do aquecimento, favorecendo tanto as reações de hidrólise ácida quanto alcalina da holocelulose, em especial da hemicelulose mais suscetível aos dois tipos de hidrólise [171,240,241].

É possível notar que, em toda faixa de temperatura analisada, o pré-tratamento sob pH alcalino demonstrou melhor eficiência que em pH ácido, comportamento esse que está coerente com o encontrado na literatura, uma vez que a faixa de temperatura empregada nos experimentos realizados está abaixo da usualmente observada para pré-tratamentos com ácidos diluídos, normalmente acima de 120 °C. Ao utilizar ácidos diluídos é necessário a elevação da temperatura a fim de promover a hidrólise da biomassa, diferente do tratamento alcalino, em que o uso de temperatura mais branda é uma característica [273–275].

A elevação da temperatura melhora as taxas de hidrólise para as duas condições de pH, entretanto, na faixa de temperatura utilizada para o pré-tratamento por ultrassom, não foi o suficiente para promover a hidrólise ácida tão

eficientemente quanto no pré-tratamento por micro-ondas, o que é possível notar comparando o experimento US06 e US08, em que fixando temperatura e tempo (80°C e 1,5 h), mas variando o pH, foi obtido um aumento na concentração de 7,22 g.L⁻¹ para 10,47 g.L⁻¹.

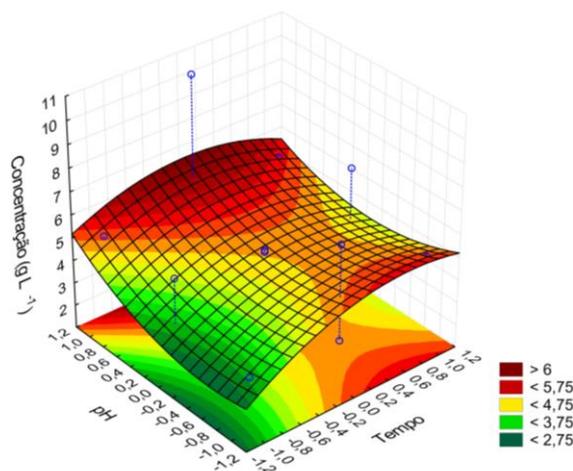
Na Figura 22(b), que apresenta o efeito da variável tempo de pré-tratamento na concentração de açúcares, pode-se observar que o rendimento dos açúcares redutores apresentou uma tendência de crescimento com o aumento da duração do pré-tratamento até atingir 1,5 h, a partir de do qual começou a diminuir. Esse comportamento pode ser atribuído à degradação dos açúcares em componentes de menor massa molecular com o aumento do tempo de exposição ao pré-tratamento [272,276].

Xu et al. [272] observaram que o rendimento dos açúcares provenientes da hidrólise da hemicelulose diminuiu com tempos de tratamento ultrassônicos muito longos (acima de 30 minutos nas condições utilizadas), o que foi atribuído à degradação dos açúcares dissolvidos em componentes de menor massa molecular devido a reações radicalares causada pela irradiação ultrassônica e a clivagem as ligações glicosídicas entre os açúcares.

A Figura 23 apresenta o efeito das variáveis pH e tempo de duração do pré-tratamento, nas quais as mesmas tendências observadas nas Figura 22(a) e (b) podem ser observadas com o pH alcalino e o tempo de pré-tratamento moderado apresentando melhor efeito sobre a concentração dos açúcares na fração aquosa.

Avaliando os valores da Tabela 15, bem como as superfícies obtidas para o modelo, a melhor condição em termos de rendimento de açúcares redutores na fração aquosa foi pH 12, 80 °C e 1,5 h de pré-tratamento, apresentando uma concentração 10,47 g.L⁻¹. Esse resultado é relevante devido ao fato de que a remoção de parte da holocelulose na biomassa pré-tratada implica no seu enriquecimento em lignina, que é a principal responsável pela formação de fenóis no bio-óleo [253,254], além de a remoção parcial da holocelulose também implicar em uma maior desestruturação da estrutura lignocelulósica, favorecendo a formação de maior quantidade de poros e facilitar a transferência de massa no interior da partícula de biomassa [247,248].

Figura 23: Superfície de resposta do modelo obtido para a concentração de açúcares na fração aquosa do tratamento por ultrassom relacionando pH e tempo, com temperatura fixada em 80 °C.



Durante o processo de pirólise, a maior porosidade facilitou a liberação dos vapores gerados, contribuindo para menores tempos de residência de vapor, evitando as reações secundárias que diminuiriam o rendimento em bio-óleo [72,277].

4.3.2. Análise termogravimétrica da biomassa

Assim como para as amostras pré-tratadas por micro-ondas, as amostras de biomassa submetidas ao pré-tratamento por ultrassom foram analisadas por termogravimetria e a partir das curvas termogravimétricas obtidas (Apêndice 5) foi possível identificar os eventos de perda de massa relacionados a decomposição de cada componente da biomassa. A Tabela 17 apresenta os valores de perda de massa (%) em cada evento para as biomassas analisadas.

Observando a Tabela 17 é possível notar que, analogamente ao pré-tratamento por micro-ondas, as amostras pré-tratadas por ultrassom apresentaram um aumento no resíduo final em comparação a biomassa sem tratamento, o que novamente pode ser atribuído à maior formação de biocarvão pelo enriquecimento da biomassa em lignina devido à remoção parcial da holocelulose [255,256], efeito esse desejável uma vez que a lignina é a principal fonte de fenóis no bio-óleo [253,254]. Aliado a isso, a remoção da holocelulose também implica em uma maior desestruturação da complexa estrutura lignocelulósica, o que por si favorece o processo de pirólise.

Tabela 17: Perda de massa (%) por evento para as amostras de biomassa submetidas ao pré-tratamento por ultrassom e sem tratamento (ST).

Amostra	1° evento (30-170°C)	2° evento (170-290°C)	3° evento (290-390°C)	4° evento (390-490°C)	perda total (30-1000 °C)	Resíduo
ST	5,640	17,470	25,040	8,880	80,680	19,320
US01	7,602	6,319	27,482	14,940	69,628	30,372
US02	7,245	5,754	27,418	17,024	70,143	29,857
US03	7,434	5,727	27,536	14,805	67,396	32,604
US04	6,410	6,087	27,142	16,604	68,558	31,442
US05	7,128	10,569	17,177	17,127	66,959	33,041
US06	3,925	11,264	18,776	12,965	62,673	37,327
US07	7,268	6,403	28,227	16,523	70,414	29,586
US08	4,312	6,193	28,364	16,318	68,664	31,336
US09	6,193	11,002	18,368	15,830	66,965	33,035
US10	5,539	10,653	17,269	17,976	67,280	32,720
US11	5,664	5,930	29,110	14,769	66,822	33,178
US12	7,580	5,939	27,859	14,781	68,202	31,798
US13	5,315	6,047	26,756	18,990	71,218	28,782
US14	3,785	5,949	27,455	18,682	69,158	30,842
US15	5,503	5,758	27,473	17,020	68,774	31,226

Diferentemente do pré-tratamento por micro-ondas, não foi possível gerar um modelo viável para descrever o efeito do pré-tratamento por ultrassom sobre a perda de massa na faixa de temperatura relacionada a holocelulose, sendo que o melhor modelo obtido apresentou coeficiente de determinação (R^2) muito baixo (menor que 0,90) e apenas o pH se mostrou como variável significativa, de modo que não foi apresentado.

Entretanto, analisando a Tabela 17 é possível notar tendências similares às observadas nos experimentos com micro-ondas. Os experimentos realizados em pH 12 apresentam menor perda de massa no 2° evento, que está relacionado a decomposição da hemicelulose, quando comparados aos experimentos em pH 2 fixando as demais variáveis, como nos experimentos US05 e US07, US06 e US08, US09 e US11 ou US10 e US12, indicando uma redução no teor de hemicelulose nas biomassas pré-tratadas sob condição alcalina com pouca alteração no 3° evento, que está relacionado a celulose. Em contrapartida, os experimentos realizados em pH ácido apresentam uma diminuição da perda de massa no 3° evento, que está relacionado a decomposição da celulose, o que pode ser atribuído a hidrólise de regiões mais amorfas das fibras celulósicas

durante o pré-tratamento, diminuindo o seu teor nas amostras submetidas ao pré-tratamento em pH ácido.

Comparando com a biomassa sem tratamento, todas as amostras analisadas apresentaram perda de massa menor na faixa de temperatura que compreende o 2° e 3° eventos, entretanto os experimentos em pH ácido apresentaram maior efetividade, indicando maior eficiência na remoção parcial da holocelulose, sendo os melhores resultados os experimentos US05, US09 e US10, todos em pH 2.

Avaliando a variável tempo, o aumento da duração do tratamento apresentou uma tendência positiva na remoção de holocelulose, evidenciada pela diminuição da perda de massa no 2° e 3° eventos quando comparados os experimentos US01 e US03, US09 e US10 ou US11 e US12.

Quanto à variável temperatura, o seu efeito se mostrou inconstante com sua elevação favorecendo o processo em alguns momentos (experimentos US01 e US02) e desfavorecendo em outros (experimentos US05 e US06) de modo que não foi possível encontrar uma tendência confiável.

4.3.3. Análise do bio-óleo por Cromatografia gasosa/Espectrometria de massas (GC/MS)

Assim como para o pré-tratamento por micro-ondas, a fim de avaliar o efeito do pré-tratamento por ultrassom na obtenção de fenóis a partir da pirólise da biomassa, foi realizada a quantificação por GC/MS dos 13 fenóis (vide Tabela 5). A Tabela 18 apresenta a concentração total dos fenóis monitorados nas amostras de bio-óleo.

A partir das concentrações dos fenóis monitorados em cada amostra de bio-óleo obtidas das biomassas submetidas ao pré-tratamento por ultrassom foi possível realizar a análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 19, bem como a geração de um modelo estatístico que represente o fenômeno estudado.

O coeficiente de determinação (R_2) encontrado para o modelo foi 0,980, indicando que este modelo também apresenta uma alta correlação entre os valores observados e previstos. Apesar do modelo apresentar falta de ajuste, ela não é significativa (p -valor > 0,05). O valor do teste F calculado para o modelo, a

5% de significância, ($F_{cal} = 36,87 > F_{tab} = 4,15$) implica que o modelo é satisfatório para descrever os dados experimentais.

Tabela 18: Concentração dos fenóis monitorados nas amostras de bio-óleo obtidas a partir das biomassas submetidas ao pré-tratamentos por ultrassom.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	pH	Concentração (mg.L ⁻¹)
ST	-	-	-	77,91
US01	20 (-1)	0,5 (-1)	7 (0)	98,24
US02	80 (+1)	0,5 (-1)	7 (0)	101,16
US03	20 (-1)	2,5 (+1)	7 (0)	113,33
US04	80 (+1)	2,5 (+1)	7 (0)	95,84
US05	20 (-1)	1,5 (0)	2 (-1)	67,57
US06	80 (+1)	1,5 (0)	2 (-1)	76,94
US07	20 (-1)	1,5 (0)	12 (+1)	104,59
US08	80 (+1)	1,5 (0)	12 (+1)	194,90
US09	50 (0)	0,5 (-1)	2 (-1)	80,90
US10	50 (0)	2,5 (+1)	2 (-1)	72,12
US11	50 (0)	0,5 (-1)	12 (+1)	95,95
US12	50 (0)	2,5 (+1)	12 (+1)	116,96
US13	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)	113,28
US14	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)	110,00
US15	50 (0)	1,5 (0)	7 (0)	115,44

Usando os coeficientes de regressão do modelo pode-se escrever o modelo linear, descrito na Equação 6

$$\text{Concentração (fenóis)} = 115,59 + 24,98.A - 15,45.B^2 + 14,97.C - 6,65.C^2 - 28,62.AB^2 + 20,29.AC + 23,72.A^2C + 7,45.BC \quad (\text{equação 6})$$

Observando a Tabela 19, verifica-se que dentre os três fatores avaliados no planejamento (temperatura, tempo e pH) o pH se mostrou como o que mais influenciou o teor de fenóis no bio-óleo. Comparando os experimentos US06 e US08 na Tabela 18, nos quais o pH foi variado entre os níveis mínimo e máximo, fixando as demais variáveis, foi obtido um aumento de mais de 153% no rendimento dos fenóis monitorados no bio-óleo. Esse comportamento é observado nos demais experimentos nos quais foi alterado o pH fixando as demais variáveis, e é análogo ao observado para o pré-tratamento por micro-ondas, podendo ser atribuído à remoção parcial da

hemicelulose, bem como a desestruturação parcial da lignina sob efeito do meio alcalino.

Tabela 19: ANOVA do modelo obtido para a concentração de fenóis presentes no bio-óleo proveniente da pirólise da biomassa de semente de uva pré-tratada por ultrassom.

Variáveis	Soma de quadrados	GL	Média de quadrados	F-valor	p-valor
A – Temperatura	250,4010	1	250,4010	33,4078	0,0286
B ² – Tempo	886,1783	1	886,1783	118,2310	0,0084
C – pH	6824,0901	1	6824,0902	910,4475	0,0011
C ²	164,1324	1	164,1324	21,8980	0,0428
AB ²	1637,8704	1	1637,8704	218,5192	0,0045
AC	1646,5062	1	1646,5062	219,6714	0,0045
A ² C	1125,1053	1	1125,1053	150,1078	0,0066
BC	221,9002	1	221,9002	29,6052	0,0321
Falta de ajuste	235,2910	4	58,8227	7,8479	0,1162
Erro Puro	14,9906	2	7,4953		
Soma total dos quadrados	12552,9936	14			

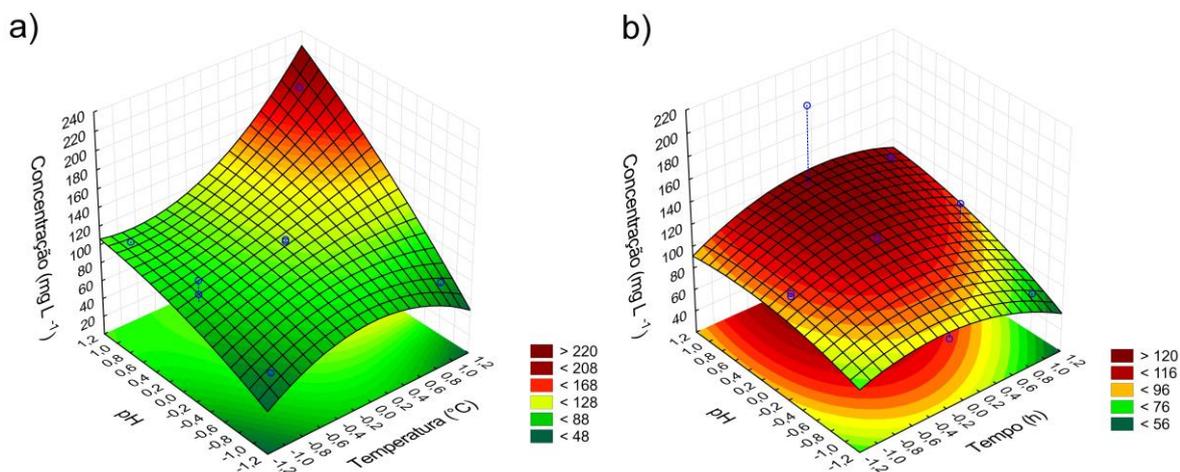
*GL: Graus de liberdade

A Figura 24 apresenta as superfícies de resposta entre temperatura e pH, com tempo fixado em 1,5 h, e entre pH e tempo, com temperatura fixada em 50 °C, que foi obtida com a Equação 6.

Avaliando a Figura 24(a) é possível notar que a combinação de pH e temperatura elevados apresenta a melhor resposta sobre a concentração de fenóis no bio-óleo, enquanto o pH ácido, em qualquer temperatura, apresentou baixas concentrações, comportamento análogo ao encontrado para o pré-tratamento por micro-ondas.

Comparando a Figura 22(a), que descreve a concentração de açúcares na fração aquosa, e a Figura 24(a) é possível notar que ambas apresentam formatos praticamente idênticos, corroborando a hipótese que correlaciona a remoção da holocelulose da estrutura da biomassa e conseqüentemente seu enriquecimento em lignina, bem como a maior desestruturação da estrutura lignocelulósica, a uma melhora na obtenção de fenóis no bio-óleo.

Figura 24: Superfície de resposta do modelo para a concentração de fenóis no bio-óleo obtido da biomassa pré-tratada por ultrassom relacionando (a) pH e temperatura, com tempo fixado em 1,5 h, e (b) pH e tempo, com temperatura fixada em 50 °C.



Na Figura 24(b), que apresenta a relação entre pH e tempo, observa-se que, assim como já foi evidenciado para os açúcares na fração aquosa, a resposta melhora com o aumento do tempo de tratamento, atingindo um ponto ótimo no tempo médio (1,5 h) após o qual apresenta uma diminuição no rendimento dos fenóis monitorados no bio-óleo. Esse comportamento é justificado pela condensação dos monolignóis formados pela quebra da lignina sob efeito do pré-tratamento ultrassônico [278–280].

Durante o pré-tratamento ultrassônico a lignina está sujeita a processos simultâneos de despolimerização/repolimerização, em que as ligações aril-éter, em especial as ligações β -O-4 na molécula de lignina são quebradas, originando unidades fenólicas monoméricas (monolignóis). Com o prolongamento da duração do pré-tratamento os mecanismos de repolimerização tornam-se dominantes sobre a despolimerização [278,281].

Esses monômeros fenólicos formados pela decomposição da lignina estariam sujeitos a reações de repolimerização, originando unidades fenólicas condensadas, apresentando ligações do tipo 5-5 entre os anéis aromáticos [279]. Devido ao tipo de ligação formada, essas unidades condensadas apresentam comportamento diferente da lignina nativa durante o processo de pirólise, o que

explica a diminuição dos teores de fenólicos a partir de maiores tempos de pré-tratamento [278,282].

Bispo et al. [278] em estudo sobre o efeito do tempo de pré-tratamento por ultrassom da biomassa de vagem de feijão caupi na composição do bio-óleo observaram que a duração do pré-tratamento aumentou a concentração de fenóis no bio-óleo até o tempo de 1,5 h, contudo, durações superiores apresentava efeito negativo, o qual foi atribuído a repolimerização da lignina sob efeito do pré-tratamento.

A Figura 25 apresenta a superfície de resposta obtida para o modelo relacionando temperatura e tempo com pH fixado 12, uma vez que o valor mais elevado de pH se mostrou mais efetivo para o rendimento de fenóis no bio-óleo. É possível notar as mesmas tendências apontadas na Figura 24, em que o tempo de tratamento de 1,5 h associado a temperatura mais elevada de pré-tratamento se apresentaram como a melhor condição para o aumento do rendimento dos fenóis monitorados.

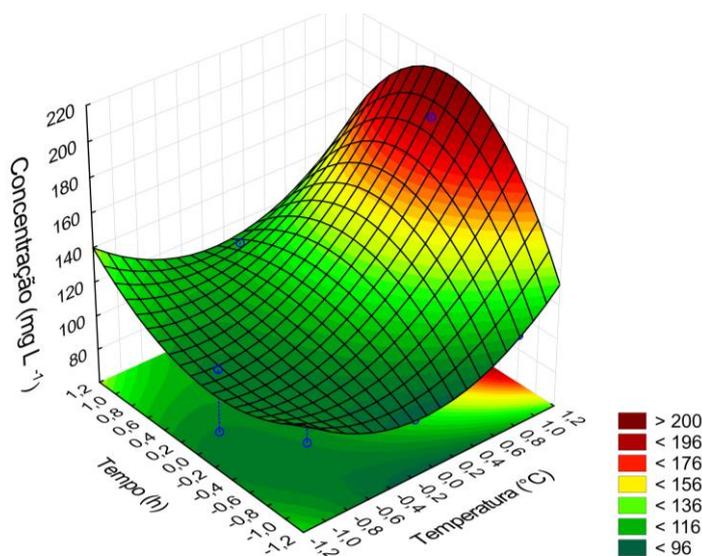
Analogamente ao pré-tratamento por micro-ondas, ao cruzar os dados da análise termogravimétrica das amostras submetidas ao pré-tratamento por ultrassom (Tabela 17) com os da determinação de fenóis (Tabela 18), é possível observar que ao variar o pH, mantendo fixas as demais variáveis, (experimentos US05 e US07; US06 e US08; US09 e US11; US10 e US12) a elevação do pH diminui a perda de massa na faixa de temperatura relacionada à hemicelulose, indicando a sua remoção parcial.

Quando comparados os teores de fenóis nas amostras de bio-óleo obtidas a partir destas condições de pré-tratamento, é possível observar um aumento acompanhando essa diminuição da hemicelulose, o que pode ser atribuído ao enriquecimento da biomassa em lignina, que é a principal precursora da formação dos fenóis e à maior desestruturação da biomassa, favorecendo o processo de pirólise como um todo.

Considerando o observado nas três superfícies obtidas, é possível deduzir que para maximizar o rendimento dos fenóis monitorados no bio-óleo a melhor condição de pré-tratamento seria com temperatura e pH máximos (80°C e 12, respectivamente), porém com um tempo não superior a 1,5 h. Essa condição corresponde ao experimento US08, o qual rendeu 194,90 mg.L⁻¹ dos fenóis

monitorados, representando um rendimento de 98,4% quando comparado ao bio-óleo da biomassa sem tratamento.

Figura 25: Superfície de resposta do modelo para a concentração de fenóis no bio-óleo obtido da biomassa pré-tratada por ultrassom relacionando temperatura e tempo, com pH fixado em 12.

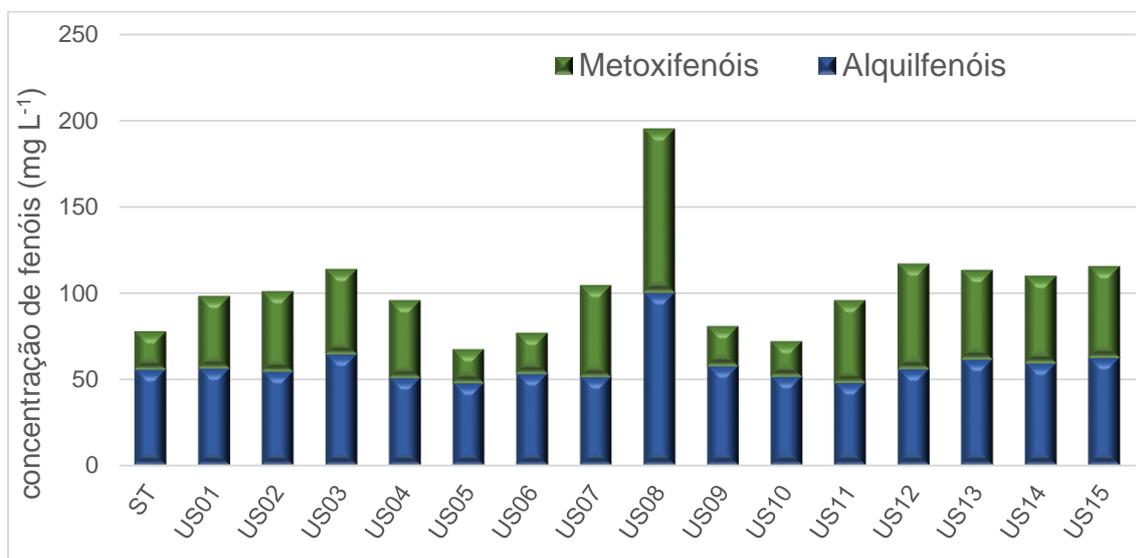


A Figura 26 compara as concentrações de fenóis nos bio-óleos das biomassas pré-tratadas com o da biomassa sem tratamento, bem como apresenta a relação entre alquilfenóis e metoxifenóis presentes nas amostras de bio-óleo. As concentrações individuais de cada composto monitorado são apresentadas no Apêndice 6.

É possível notar que analogamente ao observado para o pré-tratamento por micro-ondas, os pré-tratamentos US05, US06, US09 e US10, todos realizados em meio ácido, apresentam as menores concentrações dos metoxifenóis monitorados em relação aos alquilfenóis. Assim como para o pré-tratamento por micro-ondas, esse efeito pode ser a remoção parcial das unidades siringil da lignina sob a forma de lignina solúvel em ácido (ASL), ocasionando a redução dos compostos metoxilados monitorados no bio-óleo da biomassa submetida ao pré-tratamento [261–263].

Como dito na seção 4.2.3, esse efeito pode ser explorado para obtenção seletiva de bio-óleos com menor teor de metoxifenóis para sua utilização em substituição direta do fenol petroquímico em resinas [123,134].

Figura 26: Concentrações de fenóis e relação entre os alquilfenóis e metoxifenóis presentes nas amostras de bio-óleo das biomassas sem tratamento (ST) e pré-tratadas por ultrassom.

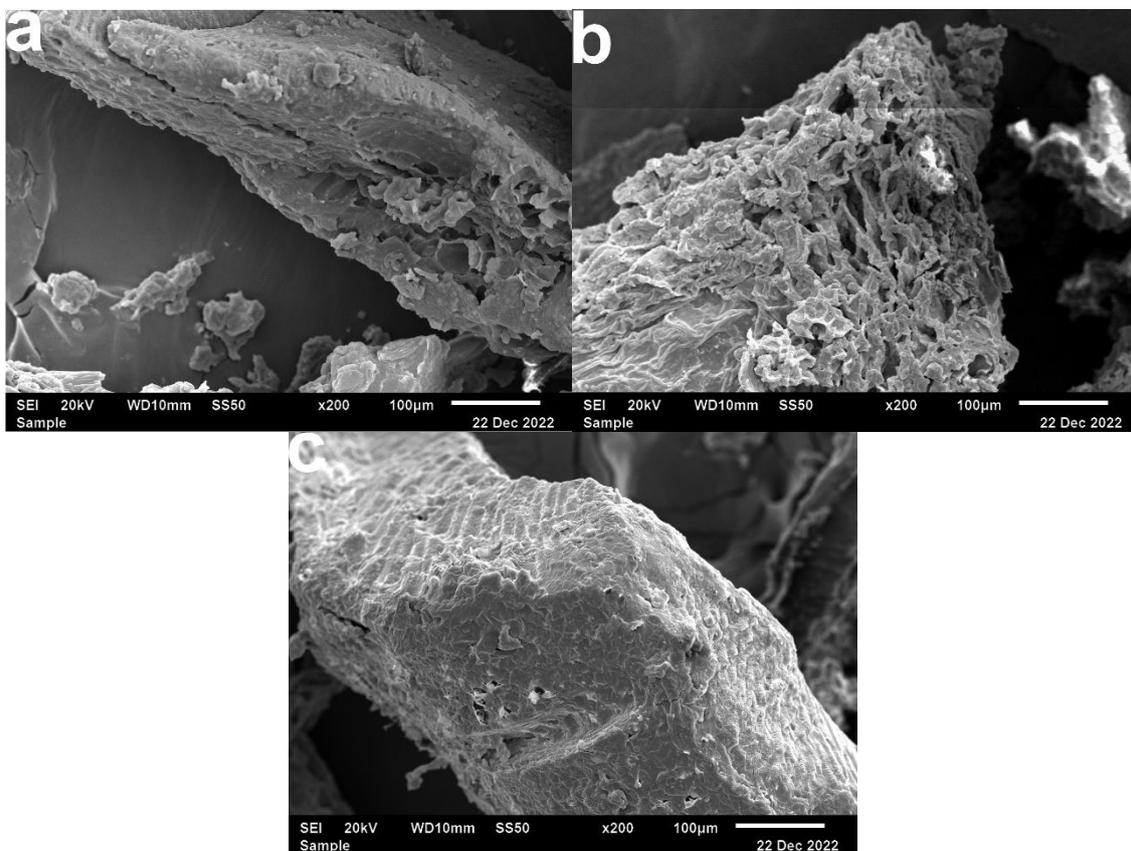


4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Assim como para as amostras submetidas ao pré-tratamento por microondas foi realizada a microscopia eletrônica das amostras sem tratamento e nas condições US08 e US05 do pré-tratamento por ultrassom, por apresentarem o maior e o menor rendimento em fenóis, respectivamente, buscando visualizar alterações morfológicas que justificassem os diferentes rendimentos nos fenóis produzidos pela pirólise.

A Figura 27 apresenta as micrografias das amostras de biomassa sem tratamento (Figura 27a), novamente servindo como referência, e das condições US08 (Figura 27b) e US05 (Figura 27c) sob uma ampliação de 200 vezes. Comparando as Figuras 27a e 27b, é possível perceber que a biomassa submetida à condição US08 apresenta uma superfície com aspecto bem mais desgastado e erodido que a biomassa sem tratamento com o aprofundamento de poros e aparente descamação da camada superficial.

Figura 27: Microscopias das amostras de biomassa sem tratamento (a) e submetidas às condições de pré-tratamento por ultrassom US08 (b) e US05 (c), sob ampliação de 200 vezes.



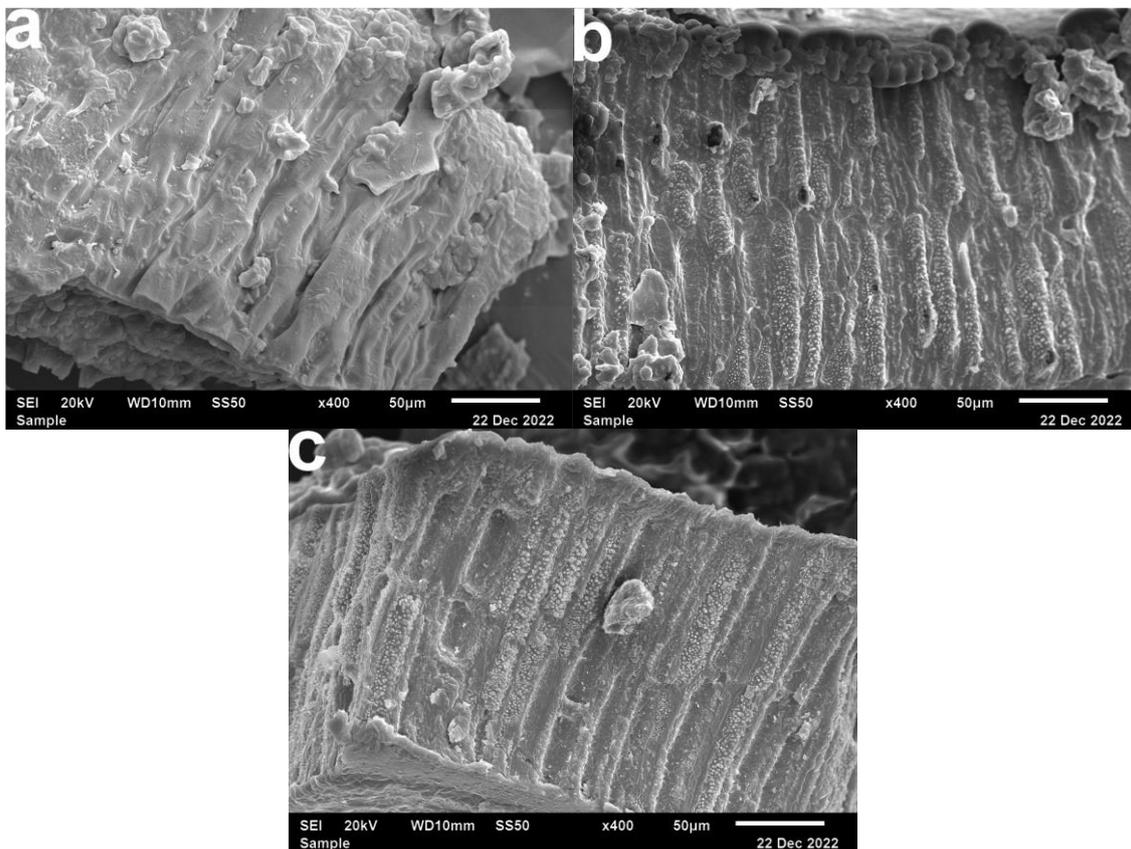
Esse aumento da porosidade e desgaste superficial é característico do pré-tratamento ultrassônico sobre o tecido vegetal. Chemat et al. [194] descreveram que o colapso das bolhas de cavitação durante o pré-tratamento por ultrassom gera efeitos como tensões de cisalhamento ocasionadas por ondas de choque, que promovem a fragmentação de partículas e sua erosão superficial, além de promover a sono-capilaridade, em que o meio líquido penetra mais profundamente na estrutura lignocelulósica promovendo um maior transporte de massa do interior para o meio, o que pode favorecer o aumento da porosidade.

A biomassa submetida à condição de pré-tratamento US05 (Figura 27c) também apresenta alterações morfológicas em comparação à amostra sem tratamento, mas não tão intensas quanto na Figura 27b.

Aumentando a ampliação para 400 vezes é possível notar que a biomassa submetida à condição de pré-tratamento US08 (Figura 28b) apresenta-se bem mais desgastada que a biomassa sem tratamento, além de também apresentar

as gotículas associadas a lignina condensada como descrito no item 4.2.4 para a biomassa pré-tratada na condição MO04, porém em menor quantidade.

Figura 28: Microscopias das amostras de biomassa sem tratamento (a) e submetidas às condições de pré-tratamento por ultrassom US08 (b) e US05 (c), sob ampliação de 400 vezes.



Quando comparada à biomassa MO04, a condição US08 apresenta menos gotículas de lignina distribuída pela superfície, o que pode ser atribuída à temperatura relativamente baixa de pré-tratamento que a utilizada no pré-tratamento por micro-ondas MO04.

Analisando a Figura 28c, associada à amostra US05, também é possível observar uma morfologia mais desgastada que a biomassa sem tratamento, entretanto, sem a presença das gotículas de lignina condensada. Isso se deve a baixa temperatura de pré-tratamento (20°C) utilizada nessa condição, muito inferior a temperatura de transição vítrea descrita na literatura para a lignina, que varia de entre 50°C a temperaturas acima de 200°C, dependendo da sua origem e da condição de tratamento [283–286].

Associado à baixa temperatura de tratamento existe também o efeito do pH ácido durante o pré-tratamento, que assim como para a amostra MO03, contribui para a redução dos grupos metoxi na estrutura da lignina, favorecendo a formação de ligações cruzadas altamente estáveis entre as unidades aromáticas, como as ligações 5-5 e b-5, resultando em uma rede menos flexível e elevando a temperatura de T_g da lignina, dificultando a sua fusão [263].

4.4. Comparativo entre o pré-tratamento por ultrassom e por micro-ondas.

No que diz respeito a melhoria do rendimento em fenóis no bio-óleo, as duas técnicas mostraram resultados promissores em suas melhores condições experimentais com o pré-tratamento por micro-ondas apresentando como rendimento de sua melhor condição $131,41 \text{ mg.L}^{-1}$ (valor predito) e o pré-tratamento por ultrassom apresentando como maior rendimento de $194,90 \text{ mg.L}^{-1}$, representando um aumento no rendimento de 68,67% e 150,16%, respectivamente, em relação à biomassa sem tratamento. Isso significa que o rendimento para a melhor condição do pré-tratamento por ultrassom foi 2,19 vezes superior ao previsto para o utilizando micro-ondas.

Quando é avaliado o fator demanda energética, para o pré-tratamento por micro-ondas a melhor condição experimental utilizou potência de 300 W por um período de 20 min, representando um consumo energético de 100 Wh (360 KJ), enquanto o pré-tratamento por ultrassom, que foi realizado utilizando equipamento com 120 W potência durante 1,5 h, apresentou um consumo de 180 Wh (648 KJ) ao longo do tratamento, representando um aumento no consumo energético de 80% quando comparado ao pré-tratamento por micro-ondas.

Considerando a razão entre o aumento de rendimento e o consumo energético do processo, o pré-tratamento por ultrassom se mostra superior ao processo utilizando micro-ondas, apresentando valores de 0,83 e 0,69 respectivamente. Deste modo, apesar do aumento no consumo energético a utilização do ultrassom como método de pré-tratamento apresenta-se como mais viável economicamente.

A partir da quantidade de biomassa utilizada em cada pirolise (100 mg), é possível avaliar o rendimento em fenóis por tonelada de biomassa, e utilizando o preço do fenol de origem petroquímica publicada no diário oficial da união N° 179, de setembro de 2020, o qual apresentou o valor da tonelada importada naquela data como sendo U\$ 1592,52, foi possível calcular o valor obtido a partir de cada biomassa, conforme apresentado na Tabela 20.

Tabela 20: Rendimento em fenóis por tonelada de biomassa utilizada e valor obtido em dólares.

biomassa	Rendimento em fenol (kg/t)	valor obtido (U\$)
Sem tratamento	7,79	U\$ 12,41
Micro-ondas (MO04)	11,00	U\$ 17,52
Ultrassom (US08)	19,49	U\$ 31,04

Apesar de apresentar um aumento de rendimento considerável, é necessário a realização de estudos visando a escalabilidade da técnica e consequentemente a viabilidade econômica do pré-tratamento.

5. Conclusão

O presente trabalho permitiu avaliar os efeitos dos pré-tratamentos ultrassônico e por micro-ondas na obtenção de bio-óleo rico em fenóis a partir da pirólise da biomassa de semente de uva, através da variação das condições de processo.

Para o pré-tratamento por micro-ondas a melhor condição, segundo o modelo estatístico obtido, seria 160 °C, pH 12 e 300 W, com rendimento predito para de 131,41 mg.L⁻¹ dos fenóis quantificados no bio-óleo, representando um aumento de 68,67% em relação à biomassa sem tratamento.

Para o pré-tratamento por ultrassom, a melhor condição indicada pelo modelo foi 80 °C, pH 12 e 1,5 h, rendendo 194,90 mg.L⁻¹ dos fenóis quantificados no bio-óleo, representando um aumento no rendimento de 149,0% em relação à biomassa sem tratamento.

Pela análise termogravimétrica das amostras de biomassa, possível observar que valores extremos de pH apresentaram uma redução mais relevante na quantidade de holocelulose na biomassa, indicando hidrólise da holocelulose

sob as condições mais severas de pré-tratamento. Também foi possível observar que sob pH mais alcalino a remoção da hemicelulose foi mais eficiente.

Sob o ponto de vista de consumo energético, o pré-tratamento por ultrassom apresenta melhor relação rendimento/consumo energético, consumindo 80% mais energia, porém oferecendo rendimento 2,19 vezes superior ao previsto para o utilizando micro-ondas. Foi observado que tanto para o pré-tratamento por micro-ondas quanto por ultrassom as condições ácidas desfavoreceram a formação de metoxifenóis durante a pirólise, sendo atribuído a remoção parcial de grupos siringil da lignina durante o pré-tratamento.

6. Perspectivas

Como continuidade a este trabalho propõe-se realização de um estudo do efeito do uso de catalisadores durante a pirólise das biomassas obtidas nas melhores condições de pré-tratamento, além do comparativo das amostras de bio-óleo produzidas através da análise por cromatografia a gás bidimensional abrangente (GCxGC-QTOF).

7. Produção bibliográfica

Resumo apresentados em Congressos

Loeser, T. F. L.; Bispo, D. F.; Freitas, L. S. . Biomass pretreatment: An intelligent system for obtaining pyrolysis products. In: 45° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. In: *45° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2022, Maceió-AL.

Santos, D. C. ; Bispo, D. F. ; Souza, V. C. ; Andrade, G. R. S. ; Santos, E. A. ; Camargo, Z. T. . Green synthesis of silver nanostructures using amino acid functionalized Pluronic F127 and evaluation of their antibacterial action. 2020.

Bispo, D. F.; Santos, R. M.; Granja, H. S.; Freitas, L. S. Effect of ultrasonic pretreatment in the phenolics production by cowpea bean pod catalytic pyrolysis. In: *42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2019, Joinville-SC.

Santos, R. M.; Bispo, D. F.; Granja, H. S.; Loeser, T. F. L.; Freitas, L. S. Catalytic and non-catalytic pyrolysis of the bean pod Caupi (*Vigna unguiculata*) for

production biooil rich in phenols. In: 42^a *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. 2019, Joinville-SC.

Artigos completos publicados em periódicos

Bispo, D. F.; Santos, R. M.; Granja, H. S.; Freitas, L. S.; Ultrasonic Pretreatment of Cowpea Bean Pod with K₃PO₄: Effect on Bio-Oil Yield and Phenolic Compounds Content. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, v. 32, p. 01-10, 2021.

Bispo, M. S.; Santos, J. P. L.; Santos, L. C. L.; Freitas, L. S.; Bispo, D. F.; Silva, G. F.; Synthesis and characterization of activated carbon of Moringa oleifera Lam pod and evaluation of its performance in the removal of oils and greases. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 105965, 2021.

Almeida, Y. A.; Bispo, D. F.; Montalvão, M. M.; Mota, K. O.; Corrêa, C. B.; Gimenez, I. F.; Effect of Preparation Additives on the Antimicrobial Activity and Cytotoxicity of Polypyrrole. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, v. 32, p. 1203-1212, 2021.

Santos, R. M.; Bispo, D. F.; Granja, H. S.; Sussuchi, E. M.; Ramos, A. L. D.; Freitas, L. S.; Pyrolysis of the Caupi Bean Pod (*Vigna unguiculata*): Characterization of Biomass and Bio-Oil. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, v. 31, No. 6, p. 1125-1136, 2020.

Santos, D. C.; Goes, J. M.R.; Souza, V. C.; Bispo, D. F.; Otubo, L.; Andrade, G. R.S.; Camargo, Z. T.; Santos, E. A. Green synthesis of silver nanostructures with amino acid-modified Pluronic F127 for antibacterial applications. *Applied Surface Science*, v. 505, p. 144449, 2020.

Artigos completos submetidos em periódicos

Bispo, D. F.; Loeser, T. F. L.; Cardozo Filho, L.; Romero, R.; Alejandro-Martín, S.; Freitas, L. S.; Hydrothermal Treatment Of Biomass Waste Using Green Solvents Pressurized To Bio-Oil Production. *Fuel* (2022, December).

Capítulos de livros publicados

Bispo, D. F.; Freitas, L. S.; Massa, T. B.; Barros, T. V.; Cardozo Filho, L.; Pré-tratamento da biomassa para pirólise. In: Lisiane dos Santos Freitas. (Org.). *Energia da Biomassa: termoconversão e seus produtos*. 1ed. Curitiba: Brazil Publishing, 2020, v. , p. 9-233.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Abas, N.; Kalair, A.; Khan, N. Review of Fossil Fuels and Future Energy Technologies. *Futures* **2015**, *69*, 31–49.
- [2] *The Environment and World History*, 1st ed.; Ill, E. B., Pomeranz, K., Eds.; University of California Press, 2009.
- [3] Goldemberg, J. Biomassa e Energia. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 582–587.
- [4] Lewis, C. W. Biomass through the Ages. *Biomass* **1981**, *1*, 5–15.
- [5] International Energy Agency. *The Future of Petrochemicals*; Paris, 2018.
- [6] He, C.; Tang, C.; Li, C.; Yuan, J.; Tran, K.-Q.; Bach, Q.-V.; Qiu, R.; Yang, Y. Wet Torrefaction of Biomass for High Quality Solid Fuel Production: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *91*, 259–271.
- [7] Bilgili, F.; Koçak, E.; Bulut, Ü.; Kuşkaya, S. Can Biomass Energy Be an Efficient Policy Tool for Sustainable Development? *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71*, 830–845.
- [8] Cui, Y.; Hou, X.; Wang, W.; Chang, J. Synthesis and Characterization of Bio-Oil Phenol Formaldehyde Resin Used to Fabricate Phenolic Based Materials. *Materials (Basel)*. **2017**, *10*, 668.
- [9] Vithanage, A. E.; Chowdhury, E.; Alejo, L. D.; Pomeroy, P. C.; DeSisto, W. J.; Frederick, B. G.; Gramlich, W. M. Renewably Sourced Phenolic Resins from Lignin Bio-Oil. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1–10.
- [10] Celikbag, Y.; Meadows, S.; Barde, M.; Adhikari, S.; Buschle-Diller, G.; Auad, M. L.; Via, B. K. Synthesis and Characterization of Bio-Oil-Based Self-Curing Epoxy Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 9389–9400.
- [11] Barde, M.; Adhikari, S.; Via, B. K.; Auad, M. L. Synthesis and Characterization of Epoxy Resins from Fast Pyrolysis Bio-Oil. *Green Mater.* **2018**,

6, 76–84.

[12] Noreen, A.; Zia, K. M.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Zahoor, A. F. Bio-Based Polyurethane: An Efficient and Environment Friendly Coating Systems: A Review. *Prog. Org. Coatings* **2016**, *91*, 25–32.

[13] Soongprasit, K.; Sricharoenchaikul, V.; Atong, D. Phenol-Derived Products from Fast Pyrolysis of Organosolv Lignin. *Energy Reports* **2020**, *6*, 151–167.

[14] Babich, H.; Davis, D. L. Phenol: A Review of Environmental and Health Risks. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **1981**, *1*, 90–109.

[15] del Pozo, C.; Bartrolí, J.; Alier, S.; Puy, N.; Fàbregas, E. Production of Antioxidants and Other Value-Added Compounds from Coffee Silverskin via Pyrolysis under a Biorefinery Approach. *Waste Manag.* **2020**, *109*, 19–27.

[16] Afreen, G.; Upadhyayula, S. Alkylation of Phenol and Substituted Phenols with C1–C4 Alcohols/Olefins as an Upgrading Route for Bio-Oil Oxygenates: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *147*, 111189.

[17] Cao, Y.; He, M.; Dutta, S.; Luo, G.; Zhang, S.; Tsang, D. C. W. Hydrothermal Carbonization and Liquefaction for Sustainable Production of Hydrochar and Aromatics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *152*, 111722.

[18] Lachos-Perez, D.; César Torres-Mayanga, P.; Abaide, E. R.; Zabet, G. L.; De Castilhos, F. Hydrothermal Carbonization and Liquefaction: Differences, Progress, Challenges, and Opportunities. *Bioresour. Technol.* **2022**, *343*, 126084.

[19] Edeh, I. Bioethanol Production: An Overview. In *Bioethanol Technologies*; IntechOpen, 2021.

[20] Demiray, E.; Karatay, S. E.; Dönmez, G. Determination of Bioethanol Production from Apricot (*Prunus Armeniaca*) Pomace. *Brazilian Arch. Biol. Technol.* **2021**, *64*, 1–10.

[21] Hajizadeh, A.; Mohamadi-Baghmolaei, M.; Cata Saady, N. M.; Zendejboudi, S. Hydrogen Production from Biomass through Integration of Anaerobic Digestion and Biogas Dry Reforming. *Appl. Energy* **2022**, *309*, 118442.

[22] Ameen, F.; Ranjitha, J.; Ahsan, N.; Shankar, V. Co-Digestion of Microbial

Biomass with Animal Manure in Three-Stage Anaerobic Digestion. *Fuel* **2021**, 306, 121746.

[23] Bridgwater, T. Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part II. *Johnson Matthey Technol. Rev.* **2018**, 62, 150–160.

[24] Dufour, A. *Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals*, 1st ed.; Dollet, A., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2016.

[25] Rabemanolontsoa, H.; Saka, S. Various Pretreatments of Lignocellulosics. *Bioresour. Technol.* **2016**, 199, 83–91.

[26] Zabed, H.; Sahu, J. N.; Boyce, A. N.; Faruq, G. Fuel Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass: An Overview on Feedstocks and Technological Approaches. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 66, 751–774.

[27] Hassan, S. S.; Williams, G. A.; Jaiswal, A. K. Emerging Technologies for the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.* **2018**, 262, 310–318.

[28] Cherpozat, L.; Loranger, E.; Daneault, C. Ultrasonic Pretreatment Effects on the Bio-Oil Yield of a Laboratory-Scale Slow Wood Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, 126, 31–38.

[29] Choo, M. Y.; Oi, L. E.; Show, P. L.; Chang, J. S.; Ling, T. C.; Ng, E. P.; Phang, S. M.; Juan, J. C. Recent Progress in Catalytic Conversion of Microalgae Oil to Green Hydrocarbon: A Review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, 79, 116–124.

[30] Kumar, R.; Strezov, V.; Weldekidan, H.; He, J.; Singh, S.; Kan, T.; Dastjerdi, B. Lignocellulose Biomass Pyrolysis for Bio-Oil Production: A Review of Biomass Pre-Treatment Methods for Production of Drop-in Fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, 123, 109763.

[31] Mussana, H.; Yang, X.; Tessima, M.; Han, F.; Iqbal, N.; Liu, L. Preparation of Lignocellulose Aerogels from Cotton Stalks in the Ionic Liquid-Based Co-Solvent System. *Ind. Crops Prod.* **2018**, 113, 225–233.

[32] Rosson, E.; Sgarbossa, P.; Pedrielli, F.; Mozzon, M.; Bertani, R. Bioliquids from Raw Waste Animal Fats: An Alternative Renewable Energy Source.

Biomass Convers. Biorefinery **2021**, *11*, 1475–1490.

[33] Upare, D. P.; Upare, P. P. Biomass-Derived Triglyceride: A Source of Renewable Aviation Fuel and Biodiesel. *Handb. Environ. Chem.* **2021**, *99*, 193–222.

[34] Hargono, H.; Jos, B.; Purwanto, P.; Sumardiono, S.; Zakaria, M. F. Fuel Grade Bioethanol Production from Suweg Starch Through Distillation-Adsorption Process Using Natural Zeolite. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2021**, *1053*, 012090.

[35] Cripwell, R. A.; Favaro, L.; Viljoen-Bloom, M.; van Zyl, W. H. Consolidated Bioprocessing of Raw Starch to Ethanol by *Saccharomyces Cerevisiae*: Achievements and Challenges. *Biotechnol. Adv.* **2020**, *42*, 107579.

[36] Bar-On, Y. M.; Phillips, R.; Milo, R. The Biomass Distribution on Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, *115*, 6506–6511.

[37] Fatma, S.; Hameed, A.; Noman, M.; Ahmed, T.; Shahid, M.; Tariq, M.; Sohail, I.; Tabassum, R. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Bioenergy Source for the Future. *Protein Pept. Lett.* **2018**, *25*, 148–163.

[38] Rambo, M. K. D.; Schmidt, F. L.; Ferreira, M. M. C. Analysis of the Lignocellulosic Components of Biomass Residues for Biorefinery Opportunities. *Talanta* **2015**, *144*, 696–703.

[39] Leite, B. S.; Ferreira, D. J. O.; Leite, S. A. F.; Bastos, F. S.; Lins, V. F. C.; Castro, B. T. Investigation of Agricultural Biomass Residues in Liquefaction Process. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **2019**, *10*, 373–379.

[40] Cai, J.; He, Y.; Yu, X.; Banks, S. W.; Yang, Y.; Zhang, X.; Yu, Y.; Liu, R.; Bridgwater, A. V. Review of Physicochemical Properties and Analytical Characterization of Lignocellulosic Biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *76*, 309–322.

[41] Hernández-Beltrán, J. U.; Hernández-De Lira, I. O.; Cruz-Santos, M. M.; Saucedo-Luevanos, A.; Hernández-Terán, F.; Balagurusamy, N. Insight into Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass to Increase Biogas Yield: Current State, Challenges, and Opportunities. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 3721–3750.

[42] Carvalho, W.; Canilha, L.; Ferraz, A.; Milagres, A. M. F. Uma Visão Sobre

a Estrutura, Composição e Biodegradação Da Madeira. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2191–2195.

[43] Elumalai, S.; Agarwal, B.; Runge, T. M.; Sangwan, R. S. Advances in Transformation of Lignocellulosic Biomass to Carbohydrate-Derived Fuel Precursors. In *Biorefining of Biomass to Biofuels, Biofuel and Biorefinery Technologies 4*; 2018; pp 87–116.

[44] Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Mechanism: A State-of-the-Art Review. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *62*, 33–86.

[45] Hasanov, I.; Raud, M.; Kikas, T. The Role of Ionic Liquids in the Lignin Separation from Lignocellulosic Biomass. *Energies* **2020**, *13*, 1–24.

[46] Dong, L.; Lin, L.; Han, X.; Si, X.; Liu, X.; Guo, Y.; Lu, F.; Rudić, S.; Parker, S. F.; Yang, S.; et al. Breaking the Limit of Lignin Monomer Production via Cleavage of Interunit Carbon–Carbon Linkages. *Chem* **2019**, *5*, 1521–1536.

[47] Giummarella, N.; Lindén, P. A.; Areskog, D.; Lawoko, M. Fractional Profiling of Kraft Lignin Structure: Unravelling Insights on Lignin Reaction Mechanisms. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 1112–1120.

[48] Pączkowski, P.; Puszka, A.; Gawdzik, B. Effect of Eco-Friendly Peanut Shell Powder on the Chemical Resistance, Physical, Thermal, and Thermomechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin Composites. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*.

[49] Haykiri-Acma, H.; Yaman, S.; Kucukbayrak, S. Effects of Torrefaction on Lignin-Rich Biomass (Hazelnut Shell): Structural Variations. *J. Renew. Sustain. Energy* **2017**, *9*.

[50] Torrado, I.; Dionisio, A.; Fernandes, M. C.; Roseiro, L. B.; Carvalheiro, F.; Duarte, L. C. Production of Oligosaccharides from Pine Nut Shells by Autohydrolysis. *BioEnergy Res.* **2022**, No. 0123456789, (submitted).

[51] Yedro, F. M.; García-Serna, J.; Cantero, D. A.; Sobrón, F.; Cocero, M. J. Hydrothermal Fractionation of Grape Seeds in Subcritical Water to Produce Oil Extract, Sugars and Lignin. *Catal. Today* **2015**, *257*, 160–168.

[52] Nishide, R. N.; Truong, J. H.; Abu-Omar, M. M. Organosolv Fractionation

of Walnut Shell Biomass to Isolate Lignocellulosic Components for Chemical Upgrading of Lignin to Aromatics. *ACS Omega* **2021**, *6*, 8142–8150.

[53] Elalami, D.; Carrère, H.; Abdelouahdi, K.; Oukarroum, A.; Dhiba, D.; Arji, M.; Barakat, A. Combination of Dry Milling and Separation Processes with Anaerobic Digestion of Olive Mill Solid Waste: Methane Production and Energy Efficiency. *Molecules* **2018**, *23*.

[54] Muensri, P.; Kunanopparat, T.; Menut, P.; Siriwattanayotin, S. Effect of Lignin Removal on the Properties of Coconut Coir Fiber/Wheat Gluten Biocomposite. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42*, 173–179.

[55] Yan, Q.; Liu, X.; Wang, Y.; Li, H.; Li, Z.; Zhou, L.; Qu, Y.; Li, Z.; Bao, X. Cow Manure as a Lignocellulosic Substrate for Fungal Cellulase Expression and Bioethanol Production. *AMB Express* **2018**, *8*.

[56] This, P.; Lacombe, T.; Thomas, M. This P, Lacombe T, Thomas MR. Historical Origins and Genetic Diversity of Wine Grapes. *Trends Genet* **2006**, *22*: 511–519. *Trends Genet.* **2006**, *22*, 511–519.

[57] OIV; International Organisation of Vine and Wine. *2019 Statistical Report on World Vitiviniculture*; 2019.

[58] Haro, J. C. de; Rodríguez, J. F.; Carmona, M.; Pérez, Á. Revalorization of Grape Seed Oil for Innovative Non-Food Applications. In *Grapes and Wines - Advances in Production, Processing, Analysis and Valorization*; InTech, 2018; Vol. i, p 13.

[59] Shinagawa, F. B.; de Santana, F. C.; Torres, L. R. O.; Mancini-Filho, J. Grape Seed Oil: A Potential Functional Food? *Food Sci. Technol.* **2015**, *35*, 399–406.

[60] Al Juhaimi, F.; Özcan, M. M. Effect of Cold Press and Soxhlet Extraction Systems on Fatty Acid, Tocopherol Contents, and Phenolic Compounds of Various Grape Seed Oils. *J. Food Process. Preserv.* **2018**, *42*, 1–8.

[61] Vostrejs, P.; Adamcová, D.; Vaverková, M. D.; Enev, V.; Kalina, M.; Machovsky, M.; Šourková, M.; Marova, I.; Kovalcik, A. Active Biodegradable Packaging Films Modified with Grape Seeds Lignin. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 29202–29213.

- [62] Garcia-Nunez, J. A.; Pelaez-Samaniego, M. R.; Garcia-Perez, M. E.; Fonts, I.; Abrego, J.; Westerhof, R. J. M.; Garcia-Perez, M. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy & Fuels* **2017**, *31*, 5751–5775.
- [63] Wang, S.; Persson, H.; Yang, W.; Göran, P. Pyrolysis Study of Hydrothermal Carbonization-Treated Digested Sewage Sludge Using a Py-GC / MS and a Bench-Scale Pyrolyzer. *Fuel* **2020**, *262*, 116335.
- [64] Huang, H.; Liu, J.; Liu, H.; Evrendilek, F.; Buyukada, M. Pyrolysis of Water Hyacinth Biomass Parts : Bioenergy , Gas Emissions , and by- Products Using TG-FTIR and Py-GC / MS Analyses. *Energy Convers. Manag.* **2020**, *207*, 112552.
- [65] Zabaniotou, A.; Rovas, D.; Delivand, M. K.; Francavilla, M.; Libutti, A.; Cammerino, R.; Monteleone, M. Conceptual Vision of Bioenergy Sector Development in Mediterranean Regions Based on Decentralized Thermochemical Systems. *Sustain. Energy Technol. Assessments* **2017**, *23*, 33–47.
- [66] Adams, P.; Bridgwater, T.; Lea-Langton, A.; Ross, A.; Watson, I. Biomass Conversion Technologies. In *Greenhouse Gases Balances of Bioenergy Systems*; Elsevier, 2018; pp 107–139.
- [67] Hu, X.; Gholizadeh, M. Biomass Pyrolysis: A Review of the Process Development and Challenges from Initial Researches up to the Commercialisation Stage. *J. Energy Chem.* **2019**, *39*, 109–143.
- [68] Hu, X.; Gholizadeh, M. Biomass Pyrolysis: A Review of the Process Development and Challenges from Initial Researches up to the Commercialisation Stage. *J. Energy Chem.* **2019**, *39*, 109–143.
- [69] Yang, Y.; Brammer, J. G.; Mahmood, A. S. N.; Hornung, A. Intermediate Pyrolysis of Biomass Energy Pellets for Producing Sustainable Liquid, Gaseous and Solid Fuels. *Bioresour. Technol.* **2014**, *169*, 794–799.
- [70] Patel, A.; Agrawal, B.; Rawal, B. R. Pyrolysis of Biomass for Efficient Extraction of Biofuel. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2020**, *42*, 1649–1661.

- [71] Collard, F. X.; Blin, J. A Review on Pyrolysis of Biomass Constituents: Mechanisms and Composition of the Products Obtained from the Conversion of Cellulose, Hemicelluloses and Lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, 594–608.
- [72] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 126–1140.
- [73] Bamboriya, O. P.; Thakur, L. S.; Parmar, H.; Varma, A. K. A Review on Mechanism and Factors Affecting Pyrolysis of Biomass. *Int. J. Res. Advent Technol.* **2019**, *7*, 1014–1024.
- [74] Tássia, S.; Maciel, A.; Henrique, J.; Reis, C.; Francisco, G. Bio - Oil Production from Moringa Oleifera Lam . Residue through Fixed - Bed Pyrolysis. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2020**, No. 0123456789.
- [75] Dob, Z. Biomass and Bioenergy Experimental Investigation of Fixed-Bed Pyrolysis and Steam Gasification of Food Waste Blended with Woody Biomass. **2020**, *139*, 0–9.
- [76] Santamaria, L.; Beirow, M.; Mangold, F.; Lopez, G.; Olazar, M.; Schmid, M.; Li, Z.; Sche, G. Influence of Temperature on Products from Fluidized Bed Pyrolysis of Wood and Solid Recovered Fuel. **2021**, 283.
- [77] Xin, X.; Bissett, A.; Wang, J.; Gan, A.; Dell, K.; Baroutian, S. Production of Liquid Smoke Using Fluidised-Bed Fast Pyrolysis and Its Application to Green Lipped Mussel Meat. *Food Control* **2021**, *124*, 107874.
- [78] Chireshe, F.; Collard, F.; Görgens, J. F. Production of Low Oxygen Bio-Oil via Catalytic Pyrolysis of Forest Residues in a Kilogram-Scale Rotary Kiln Reactor. *J. Clean. Prod.* **2020**, *260*, 120987–120998.
- [79] Zhang, Y.; Ji, G.; Chen, C.; Wang, Y.; Wang, W.; Li, A. Liquid Oils Produced from Pyrolysis of Plastic Wastes with Heat Carrier in Rotary Kiln. *Fuel Process. Technol.* **2020**, *206*, 106455.
- [80] Campuzano, F.; Brown, R. C.; Martínez, J. D. Auger Reactors for Pyrolysis of Biomass and Wastes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *102*, 372–409.
- [81] Brassard, P.; Godbout, S.; Raghavan, V. Pyrolysis in Auger Reactors for

Biochar and Bio-Oil Production: A Review. *Biosyst. Eng.* **2017**, *161*, 80–92.

[82] Leng, L.; Huang, H. An Overview of the Effect of Pyrolysis Process Parameters on Biochar Stability. *Bioresour. Technol.* **2018**, *270*, 627–642.

[83] Weber, K.; Quicker, P. Properties of Biochar. *Fuel* **2018**, *217*, 240–261.

[84] Sullivan, G. L.; Prigmore, R. M.; Knight, P.; Godfrey, A. R. Activated Carbon Biochar from Municipal Waste as a Sorptive Agent for the Removal of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs), Phenols and Petroleum Based Compounds in Contaminated Liquids. *J. Environ. Manage.* **2019**, *251*, 109551.

[85] Lee, C.; Hong, S.-H.; Hong, S.; Choi, J.-W.; Park, S.-J. Production of Biochar from Food Waste and Its Application for Phenol Removal from Aqueous Solution. *Water, Air, Soil Pollut.* **2019**, *230*, 70–83.

[86] Lian, G.; Wang, B.; Lee, X.; Li, L.; Liu, T.; Lyu, W. Enhanced Removal of Hexavalent Chromium by Engineered Biochar Composite Fabricated from Phosphogypsum and Distillers Grains. *Sci. Total Environ.* **2019**, *697*, 134119.

[87] Wu, J.; Wang, T.; Wang, J.; Zhang, Y.; Pan, W. A Novel Modified Method for the Efficient Removal of Pb and Cd from Wastewater by Biochar: Enhanced the Ion Exchange and Precipitation Capacity. *Sci. Total Environ.* **2021**, *754*, 142150.

[88] Tang, J.; Zhu, W.; Kookana, R.; Katayama, A. Characteristics of Biochar and Its Application in Remediation of Contaminated Soil. *J. Biosci. Bioeng.* **2013**, *116*, 653–659.

[89] Wang, S.; Gu, Y.; Liu, Q.; Yao, Y.; Guo, Z.; Luo, Z.; Cen, K. Separation of Bio-Oil by Molecular Distillation. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 738–745.

[90] Dufour, A. Geological Sequestration of Biomass Char to Mitigate Climate Change. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 130829114030003.

[91] Gupta, S.; Kua, H. W.; Low, C. Y. Use of Biochar as Carbon Sequestering Additive in Cement Mortar. *Cem. Concr. Compos.* **2018**, *87*, 110–129.

[92] Hlavsová, A.; Corsaro, A.; Raclavská, H.; Juchelková, D.; Škrobánková, H.; Frydrych, J. Syngas Production from Pyrolysis of Nine Composts Obtained from Nonhybrid and Hybrid Perennial Grasses. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, 1–11.

- [93] Yan, M.; Zhang, S.; Wibowo, H.; Gridanurak, N.; Cai, Y.; Zhou, X.; Kanchanatip, E.; Antoni. Biochar and Pyrolytic Gas Properties from Pyrolysis of Simulated Municipal Solid Waste (SMSW) under Pyrolytic Gas Atmosphere. *Waste Dispos. Sustain. Energy* **2020**, *2*, 37–46.
- [94] Pawar, A.; Panwar, N. L.; Salvi, B. L. Comprehensive Review on Pyrolytic Oil Production, Upgrading and Its Utilization. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2020**, *22*, 1712–1722.
- [95] Gruber, H.; Groß, P.; Rauch, R.; Reichhold, A.; Zweiler, R.; Aichernig, C.; Müller, S.; Ataimisch, N.; Hofbauer, H. Fischer-Tropsch Products from Biomass-Derived Syngas and Renewable Hydrogen. *Biomass Convers. Biorefinery* **2019**.
- [96] Kim, J. S. Production, Separation and Applications of Phenolic-Rich Bio-Oil - A Review. *Bioresour. Technol.* **2015**, *178*, 90–98.
- [97] Lyu, G.; Wu, S.; Zhang, H. Estimation and Comparison of Bio-Oil Components from Different Pyrolysis Conditions. *Front. Energy Res.* **2015**, *3*, 1–11.
- [98] Krause, M. C.; Moitinho, A. C.; Ferreira, L. F. R.; de Souza, R. L.; Krause, L. C.; Caramão, E. B. Production and Characterization of the Bio-Oil Obtained by the Fast Pyrolysis of Spent Coffee Grounds of the Soluble Coffee Industry. *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30*, 1608–1615.
- [99] Pollard, A. S.; Rover, M. R.; Brown, R. C. Characterization of Bio-Oil Recovered as Stage Fractions with Unique Chemical and Physical Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *93*, 129–138.
- [100] Dhyani, V.; Bhaskar, T. A Comprehensive Review on the Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Renew. Energy* **2018**, *129*, 695–716.
- [101] Özçimen, D. An Approach to the Characterization of Biochar and Bio-Oil, Yildiz Technical University: Turkey, 2013.
- [102] Rahman, S.; Helleur, R.; MacQuarrie, S.; Papari, S.; Hawboldt, K. Upgrading and Isolation of Low Molecular Weight Compounds from Bark and Softwood Bio-Oils through Vacuum Distillation. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *194*, 123–129.
- [103] Nam, H.; Choi, J.; Capareda, S. C. Comparative Study of Vacuum and

Fractional Distillation Using Pyrolytic Microalgae (*Nannochloropsis Oculata*) Bio-Oil. *Algal Res.* **2016**, *17*, 87–96.

[104] Stanford, J. P.; Hall, P. H.; Rover, M. R.; Smith, R. G.; Brown, R. C. Separation of Sugars and Phenolics from the Heavy Fraction of Bio-Oil Using Polymeric Resin Adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *194*, 170–180.

[105] Gomes, E. D.; Mota, M. I.; Rodrigues, A. E. Fractionation of Acids, Ketones and Aldehydes from Alkaline Lignin Oxidation Solution with SP700 Resin. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *194*, 256–264.

[106] Kanaujia, P. K.; Naik, D. V.; Tripathi, D.; Singh, R.; Poddar, M. K.; Siva Kumar Konathala, L. N.; Sharma, Y. K. Pyrolysis of *Jatropha Curcas* Seed Cake Followed by Optimization of Liquid-Liquid Extraction Procedure for the Obtained Bio-Oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *118*, 202–224.

[107] Hu, H. S.; Wu, Y. L.; Yang, M. De. Fractionation of Bio-Oil Produced from Hydrothermal Liquefaction of Microalgae by Liquid-Liquid Extraction. *Biomass and Bioenergy* **2018**, *108*, 487–500.

[108] Maqbool, W.; Dunn, K.; Doherty, W.; McKenzie, N.; Cronin, D.; Hobson, P. Extraction and Purification of Renewable Chemicals from Hydrothermal Liquefaction Bio-Oil Using Supercritical Carbon Dioxide: A Techno-Economic Evaluation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 5202–5214.

[109] Maqbool, W.; Hobson, P.; Dunn, K.; Doherty, W. Supercritical Carbon Dioxide Separation of Carboxylic Acids and Phenolics from Bio-Oil of Lignocellulosic Origin: Understanding Bio-Oil Compositions, Compound Solubilities, and Their Fractionation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 3129–3144.

[110] Chen, X.; Yang, H.; Chen, Y.; Chen, W.; Lei, T.; Zhang, W.; Chen, H. Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass to Produce Furfural Using Heterogeneous Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *127*, 292–298.

[111] Zhang, Z. B.; Lu, Q.; Ye, X. N.; Li, W. T.; Hu, B.; Dong, C. Q. Production of Phenolic-Rich Bio-Oil from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Using Magnetic Solid Base Catalyst. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *106*, 1309–1317.

[112] Dai, G.; Wang, S.; Huang, S.; Zou, Q. Enhancement of Aromatics Production from Catalytic Pyrolysis of Biomass over HZSM-5 Modified by

- Chemical Liquid Deposition. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *134*, 439–445.
- [113] Vitasari, C. R.; Meindersma, G. W.; de Haan, A. B. Conceptual Process Design of an Integrated Bio-Based Acetic Acid, Glycolaldehyde, and Acetol Production in a Pyrolysis Oil-Based Biorefinery. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *95*, 133–143.
- [114] Kostetsky, P.; Coile, M. W.; Terrian, J. M.; Collins, J. W.; Martin, K. J.; Brazdil, J. F.; Broadbelt, L. J. Selective Production of Glycolaldehyde via Hydrothermal Pyrolysis of Glucose: Experiments and Microkinetic Modeling. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *149*, 104846.
- [115] Maduskar, S.; Maliekkal, V.; Neurock, M.; Dauenhauer, P. J. On the Yield of Levoglucosan from Cellulose Pyrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 7017–7025.
- [116] David, G. F.; Justo, O. R.; Perez, V. H.; Garcia-Perez, M. Thermochemical Conversion of Sugarcane Bagasse by Fast Pyrolysis: High Yield of Levoglucosan Production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *133*, 246–253.
- [117] Eerhart, A. J. J. E.; Patel, M. K.; Faaij, A. P. C. Fuels and Plastics from Lignocellulosic Biomass via the Furan Pathway: An Economic Analysis. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2015**, *9*, 307–325.
- [118] Eldeeb, M. A.; Akih-Kumgeh, B. Recent Trends in the Production, Combustion and Modeling of Furan-Based Fuels. *Energies* **2018**, *11*, 1–47.
- [119] Martins, C.; Hartmann, D. O.; Varela, A.; Coelho, J. A. S.; Lamosa, P.; Afonso, C. A. M.; Silva Pereira, C. Securing a Furan-Based Biorefinery: Disclosing the Genetic Basis of the Degradation of Hydroxymethylfurfural and Its Derivatives in the Model Fungus *Aspergillus Nidulans*. *Microb. Biotechnol.* **2020**, *13*, 1983–1996.
- [120] Chen, X.; Chen, Y.; Chen, Z.; Zhu, D.; Yang, H.; Liu, P.; Li, T.; Chen, H. Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose to Produce Furan Compounds with SAPO Type Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *129*, 53–60.
- [121] Blanco, E.; Casais, M. C.; Mejuto, M. C.; Cela, R. CAPILLARY ELECTROPHORESIS | Phenols. In *Encyclopedia of Separation Science*; Elsevier, 2007; Vol. 44, pp 1–9.

- [122] Mohamad Said, K. A.; Ismail, A. F.; Abdul Karim, Z.; Abdullah, M. S.; Hafeez, A. A Review of Technologies for the Phenolic Compounds Recovery and Phenol Removal from Wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.* **2021**, *151*, 257–289.
- [123] Sarika, P. R.; Nancarrow, P.; Khansaheb, A.; Ibrahim, T. Bio-Based Alternatives to Phenol and Formaldehyde for the Production of Resins. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 1–24.
- [124] Soto-Vaca, A.; Gutierrez, A.; Losso, J. N.; Xu, Z.; Finley, J. W. Evolution of Phenolic Compounds from Color and Flavor Problems to Health Benefits. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 6658–6677.
- [125] Maga, J. A.; Katz, I. Simple Phenol and Phenolic Compounds in Food Flavor. *C R C Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1978**, *10*, 323–372.
- [126] Sarmah, R.; Kanta Bhagabati, S.; Dutta, R.; Nath, D.; Pokhrel, H.; Mudoi, L. P.; Sarmah, N.; Sarma, J.; Ahmed, A. M.; Jyoti Nath, R.; et al. Toxicity of a Synthetic Phenolic Antioxidant, Butyl Hydroxytoluene (BHT), in Vertebrate Model Zebrafish Embryo (Danio Rerio). *Aquac. Res.* **2020**, *51*, 3839–3846.
- [127] Özgür, M.; Kalaycioglu, Z.; Dülger, Ö. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Phenolic Antioxidant (Bha And Bht) Concentrations in Pharmaceutical Preparations and Chewing Gums Using the H-Point Standard Addition Method. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **2017**, *36*, 211–222.
- [128] DeBono, R.; Laitung, G. Phenolic Household Disinfectants - Further Precautions Required. *Burns* **1997**, *23*, 182–185.
- [129] Gercina, A. C.; Amorim, K. S.; Groppo, F. C.; Santana, L. A. M.; Souza, L. M. A. Coronavirus Disease 2019: Affordable Alternatives of Household Disinfectants for Community. *Public Health* **2020**, *185*, 51–52.
- [130] Olsen, F.; Goldstein, J. C. The Preparation of Picric Acid from Phenol. *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16*, 66–71.
- [131] Lertbanditkul, T.; Kornubrabhan, T. Asia Phenol Market Snapshot – The COVID-19 influence! <https://www.nexanteca.com/blog/202007/asia-phenol-market-snapshot---covid-19-influence> (accessed Jun 15, 2021).
- [132] Global Phenol Market: By End Use: Bisphenol A, Phenolic Resins,

Caprolactam, Alkyl Phenols, Others; Regional Analysis; Historical Market and Forecast (2016-2026); Market Dynamics; Trade Analysis; Price Analysis; Manufacturing Process; Cost Analysis; Feeds <https://www.expertmarketresearch.com/reports/phenol-market-report> (accessed Jun 15, 2021).

[133] Fiege, H.; Voges, H.-W.; Hamamoto, T.; Umemura, S.; Iwata, T.; Miki, H.; Fujita, Y.; Buysch, H.-J.; Garbe, D.; Paulus, W. Phenol Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000; pp 503–519.

[134] Jawaid, M.; Asim, M. *Phenolic Polymers Based Composite Materials*; Jawaid, M., Asim, M., Eds.; Springer Singapore: Singapore, 2021.

[135] Barde, M.; Edmunds, C. W.; Labbé, N.; Auad, M. L. Fast Pyrolysis Bio-Oil from Lignocellulosic Biomass for the Development of Bio-Based Cyanate Esters and Cross-Linked Networks. *High Perform. Polym.* **2019**, *31*, 1140–1152.

[136] Allen, D. J.; Ishida, H. Thermosets: Phenolics, Novolacs, and Benzoxazine. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier, 2001; pp 9226–9229.

[137] Chen, W.; Fang, Y.; Li, K.; Chen, Z.; Xia, M.; Gong, M.; Chen, Y.; Yang, H.; Tu, X.; Chen, H. Bamboo Wastes Catalytic Pyrolysis with N-Doped Biochar Catalyst for Phenols Products. *Appl. Energy* **2020**, *260*, 114242.

[138] *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, 2nd ed.; Brown, R. C., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2019.

[139] Casoni, A. I.; Zunino, J.; Piccolo, M. C.; Volpe, M. A. Valorization of Rhizoclonium Sp. Algae via Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2016**, *216*, 302–307.

[140] Yücedağ, E.; Durak, H. Bio-Oil and Bio-Char from *Lactuca Scariola*: Significance of Catalyst and Temperature for Assessing Yield and Quality of Pyrolysis. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2022**, *44*, 1774–1787.

[141] Durak, H.; Genel, S.; Tunç, M. Pyrolysis of Black Cumin Seed: Significance

of Catalyst and Temperature Product Yields and Chromatographic Characterization. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2019**, *42*, 331–350.

[142] Hu, M.; Cui, B.; Xiao, B.; Luo, S.; Guo, D. Insight into the Ex Situ Catalytic Pyrolysis of Biomass over Char Supported Metals Catalyst: Syngas Production and Tar Decomposition. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1–14.

[143] Wang, K.; Johnston, P. A.; Brown, R. C. Comparison of In-Situ and Ex-Situ Catalytic Pyrolysis in a Micro-Reactor System. *Bioresour. Technol.* **2015**, *173*, 124–131.

[144] Iliopoulou, E. F.; Triantafyllidis, K. S.; Lappas, A. A. Overview of Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors toward the Production of Fuels and High-Value Chemicals. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2019**, *8*, 1–29.

[145] Wang, L.; Lei, H.; Bu, Q.; Ren, S.; Wei, Y.; Zhu, L.; Zhang, X.; Liu, Y.; Yadavalli, G.; Lee, J.; et al. Aromatic Hydrocarbons Production from Ex Situ Catalysis of Pyrolysis Vapor over Zinc Modified ZSM-5 in a Packed-Bed Catalysis Coupled with Microwave Pyrolysis Reactor. *Fuel* **2014**, *129*, 78–85.

[146] Sun, L.; Zhang, X.; Chen, L.; Zhao, B.; Yang, S.; Xie, X. Comparison of Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass to Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *121*, 342–346.

[147] Han, Y.; McIlroy, D. N.; McDonald, A. G. Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil for Hydrocarbon Production Using Nanospring Based Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *117*, 94–105.

[148] Kabir, G.; Hameed, B. H. Recent Progress on Catalytic Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass to High-Grade Bio-Oil and Bio-Chemicals. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *70*, 945–967.

[149] Zhang, Z.; Lu, Q.; Ye, X.; Xiao, L.; Dong, C.; Liu, Y. Selective Production of Phenolic-Rich Bio-Oil from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Comparison of K₃PO₄, K₂HPO₄, and KH₂PO₄. *BioResources* **2014**, *9*, 4050–4062.

[150] Soongprasit, C.; Aht-Ong, D.; Sricharoenchaikul, V.; Vichaphund, S.; Atong, D. Hydrocarbon Production from Catalytic Pyrolysis-Gc/Ms of Sacha Inchi Residues Using Sba-15 Derived from Coal Fly Ash. *Catalysts* **2020**, *10*, 1–19.

[151] Araújo, A. M. M.; Queiroz, G. S. M.; Maia, D. O.; Gondim, A. D.; Souza, L.

D.; Fernandes, V. J.; Araujo, A. S. Fast Pyrolysis of Sunflower Oil in the Presence of Microporous and Mesoporous Materials for Production of Bio-Oil. *Catalysts* **2018**, *8*.

[152] Li, Y.; Wang, J.; Chen, X.; Cheng, Z.; Xu, M.; Yang, J.; Jia, L.; Pan, Y. Catalytic Pyrolysis of Xylan over Alkali Metal Salts as Revealed by Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *135*, 94–100.

[153] Zhou, X.; Mayes, H. B.; Broadbelt, L. J.; Nolte, M. W.; Shanks, B. H. Fast Pyrolysis of Glucose-Based Carbohydrates with Added NaCl Part 1: Experiments and Development of a Mechanistic Model. *AIChE J.* **2016**, *62*, 766–777.

[154] Jeong, K.; Jeong, H. J.; Lee, G.; Kim, S. H.; Kim, K. H.; Yoo, C. G. Catalytic Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals in Lignin Pyrolysis: A Density Functional Theory Study. *Energy and Fuels* **2020**, *34*, 9734–9740.

[155] Jiang, X. yan; Lu, Q.; Hu, B.; Chen, D. yu; Liu, J.; Dong, C. qing. Influence of Inherent Alkali Metal Chlorides on Pyrolysis Mechanism of a Lignin Model Dimer Based on DFT Study. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *137*, 151–160.

[156] Mohammed, I. Y.; Abakr, Y. A.; Kazi, F. K.; Yusuf, S. Effects of Pretreatments of Napier Grass with Deionized Water, Sulfuric Acid and Sodium Hydroxide on Pyrolysis Oil Characteristics. *Waste and Biomass Valorization* **2017**, *8*, 755–773.

[157] Qian, M.; Lei, H.; Villota, E.; Mateo, W.; Zhao, Y.; Huo, E.; Zhang, Q.; Lin, X.; Huang, Z. Optimization of Delignification from Douglas Fir Sawdust by Alkaline Pretreatment with Sodium Hydroxide and Its Effect on Structural and Chemical Properties of Lignin and Pyrolysis Products. *Bioresour. Technol. Reports* **2019**, *8*, 100339.

[158] Meng, X.; Wells, T.; Sun, Q.; Huang, F.; Ragauskas, A. Insights into the Effect of Dilute Acid, Hot Water or Alkaline Pretreatment on the Cellulose Accessible Surface Area and the Overall Porosity of Populus. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4239–4246.

[159] Osorio-gonzález, C. S.; Hegde, K.; Brar, S. K.; Gilbert, D.; Avalos-ramírez, A. Pulsed-Ozonolysis Assisted Oxidative Treatment of Forestry Biomass for

Lignin Fractionation. *Bioresour. Technol.* **2020**, 123638.

[160] Travaini, R.; Martín-Juárez, J.; Lorenzo-Hernando, A.; Bolado-Rodríguez, S. Ozonolysis: An Advantageous Pretreatment for Lignocellulosic Biomass Revisited. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 2–12.

[161] Zheng, A.; Chen, T.; Sun, J.; Jiang, L.; Wu, J.; Zhao, Z.; Huang, Z.; Zhao, K.; Wei, G.; He, F.; et al. Toward Fast Pyrolysis-Based Biorefinery: Selective Production of Platform Chemicals from Biomass by Organosolv Fractionation Coupled with Fast Pyrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6507–6516.

[162] Avelino, F.; Silva, K. T.; Mazzetto, S. E.; Lomonaco, D. Bioresource Technology Reports Tailor-Made Organosolv Lignins from Coconut Wastes: Effects of Green Solvents in Microwave-Assisted Processes upon Their Structure and Antioxidant Activities. *Bioresour. Technol. Reports* **2019**, *7*, 1–10.

[163] Bernardo, J. R.; Gírio, F. M.; Lukasik, R. M. The Effect of the Chemical Character of Ionic Liquids on Biomass Pre-Treatment and Posterior Enzymatic Hydrolysis. *Molecules* **2019**, *24*, 1–17.

[164] Moniruzzaman, M.; Goto, M. Ionic Liquid Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Enzymatic Delignification. In *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*; 2018; Vol. 168, pp 61–77.

[165] Mussatto, S. I. *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*; Mussatto, S. I., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2016.

[166] Lenihan, P.; Orozco, A.; O'Neill, E.; Ahmad, M. N. M.; Rooney, D. W.; Walker, G. M. Dilute Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 395–403.

[167] Santos, J. C.; Antunes, F. A. F.; Cunha, M. A. A.; Milessi, T. S. S.; Dussán, K. J.; Silva, D. D. V.; da Silva, S. S. Chapter 9 - Biomass Pretreatment With Oxalic Acid for Value-Added Products A2 - Mussatto, Solange I. *BT - Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*; Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 187–208.

[168] Alvarez-Chavez, B. J.; Godbout, S.; Palacios-Rios, J. H.; Le Roux, É.; Raghavan, V. Physical, Chemical, Thermal and Biological Pre-Treatment Technologies in Fast Pyrolysis to Maximize Bio-Oil Quality: A Critical Review.

Biomass and Bioenergy **2019**, *128*, 105333.

[169] Mussatto, S. I. Chapter 8 - Biomass Pretreatment With Acids BT - Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery; Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 169–185.

[170] Lu, X.; Han, T.; Jiang, J.; Sun, K.; Sun, Y.; Yang, W. Comprehensive Insights into the Influences of Acid-Base Properties of Chemical Pretreatment Reagents on Biomass Pyrolysis Behavior and Wood Vinegar Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *151*, 104907.

[171] Kim, J. S.; Lee, Y. Y.; Kim, T. H. A Review on Alkaline Pretreatment Technology for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 42–48.

[172] Kucharska, K.; Rybarczyk, P.; Hołowacz, I.; Łukajtis, R.; Glinka, M.; Kamiński, M. Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes. *Molecules* **2018**, *23*, 1–32.

[173] Mesa, L.; Albornas, Y.; Morales, M.; Corsano, G.; González, E. Chapter 11 - Integration of Organosolv Process for Biomass Pretreatment in a Biorefinery A2 - Mussatto, Solange I. BT - Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery; Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 229–254.

[174] Zhang, K.; Pei, Z.; Wang, D. Organic Solvent Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Biochemicals: A Review. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 21–33.

[175] Vasco-Correa, J.; Ge, X.; Li, Y. Chapter 24 - Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass A2 - Mussatto, Solange I. BT - Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery. In *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*; Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 561–585.

[176] Sindhu, R.; Pandey, A. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass – An Overview. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 76–82.

[177] Vasco-Correa, J.; Ge, X.; Li, Y. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. In *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock*

Based Biorefinery, 2016; pp 561–585.

[178] Chandra Rajak, R.; Banerjee, R. Enzymatic Delignification: An Attempt for Lignin Degradation from Lignocellulosic Feedstock. *Rsc Adv.* **2015**, *5*, 75281–75291.

[179] Sindhu, R.; Binod, P.; Pandey, A. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass - An Overview. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 76–82.

[180] Yan, K.; Liu, F.; Chen, Q.; Ke, M.; Huang, X.; Hu, W.; Zhou, B.; Zhang, X.; Yu, H. Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Lignin Derived from Enzymatic Hydrolysis Residue of Bamboo Pretreated with White-Rot Fungus. *Biotechnol. Biofuels* **2016**, *9*, 1–11.

[181] Atreya, A.; Olszewski, P.; Chen, Y.; Baum, H. R. The Effect of Size, Shape and Pyrolysis Conditions on the Thermal Decomposition of Wood Particles and Firebrands. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2017**, *107*, 319–328.

[182] Kratky, L.; Jirout, T. Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 391–399.

[183] Gul, S.; Ramzan, N.; Hanif, M. A.; Bano, S. Kinetic, Volatile Release Modeling and Optimization of Torrefaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *128*, 44–53.

[184] Chen, Z.; Wang, M.; Jiang, E.; Wang, D.; Zhang, K.; Ren, Y.; Jiang, Y. Pyrolysis of Torrefied Biomass. *Trends Biotechnol.* **2018**, *36*, 1287–1298.

[185] Wu, Z.; Zhu, X.; Guo, H.; Jiang, Y.; Gu, X. A Kinetic Study of Lignin Pyrolysis over Base Catalyst during Steam Exploded Depolymerization. *Catal. Today* **2019**, No. 2010, 226–234.

[186] Vaquerizo, L.; Abad-Fernández, N.; Mato, R. B.; Cocero, M. J. Redefining Conventional Biomass Hydrolysis Models by Including Mass Transfer Effects. Kinetic Model of Cellulose Hydrolysis in Supercritical Water. *Chem. Eng. J.* **2018**, *350*, 463–473.

[187] Nuapia, Y.; Cukrowska, E.; Tutu, H.; Chimuka, L. Statistical Comparison of Two Modeling Methods on Pressurized Hot Water Extraction of Vitamin C and Phenolic Compounds from Moringa Oleifera Leaves. *South African J. Bot.* **2020**, *129*, 9–16.

- [188] Plaza, M.; Turner, C. Pressurized Hot Water Extraction of Bioactives. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; 2017; Vol. 76.
- [189] Ganesapillai, M.; Manara, P.; Zabaniotou, A. Effect of Microwave Pretreatment on Pyrolysis of Crude Glycerol-Olive Kernel Alternative Fuels. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *110*, 287–295.
- [190] Dai, L.; He, C.; Wang, Y.; Liu, Y.; Yu, Z.; Zhou, Y.; Fan, L. Comparative Study on Microwave and Conventional Hydrothermal Pretreatment of Bamboo Sawdust: Hydrochar Properties and Its Pyrolysis Behaviors. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *146*, 1–7.
- [191] Lévêque, J.-M.; Cravotto, G.; Delattre, F.; Cintas, P. Effective Biomass Valorization Procedures Using Ultrasound and Hydrodynamic Cavitation. In *Ultrasonics Sonochemistry*; Daramola, M. O., Ayeni, A. O., Eds.; Springer Cham: Cham, Switzerland, 2018; Vol. 21, pp 53–70.
- [192] Jaski, J. M.; Barão, C. E.; Lião, L. M.; Pinto, V. S.; Zanoelo, E. F.; Cardozo-Filho, L.; Morais Lião, L.; da Silva Pinto, V.; Zanoelo, E. F.; Cardozo-Filho, L. β -Cyclodextrin Complexation of Extracts of Olive Leaves Obtained by Pressurized Liquid Extraction. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *129*, 662–672.
- [193] Ly, H. V.; Kim, S. S.; Woo, H. C.; Choi, J. H.; Suh, D. J.; Kim, J. Fast Pyrolysis of Macroalga *Saccharina Japonica* in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor for Bio-Oil Production. *Energy* **2015**, *93*, 526–534.
- [194] Chemat, F.; Rombaut, N.; Sicaire, A. G.; Meullemiestre, A.; Fabiano-Tixier, A. S.; Abert-Vian, M. Ultrasound Assisted Extraction of Food and Natural Products. Mechanisms, Techniques, Combinations, Protocols and Applications. A Review. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *34*, 540–560.
- [195] Bussemaker, M. J.; Zhang, D. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 3563–3580.
- [196] Cherpozat, L.; Loranger, E.; Daneault, C. Ultrasonic Pretreatment of Soft Wood Biomass Prior to Conventional Pyrolysis: Scale-up Effects and Limitations. *Biomass and Bioenergy* **2019**, *124*, 54–63.
- [197] Bussemaker, M. J.; Xu, F.; Zhang, D. Manipulation of Ultrasonic Effects on

Lignocellulose by Varying the Frequency, Particle Size, Loading and Stirring. *Bioresour. Technol.* **2013**, *148*, 15–23.

[198] Shirkavand, E.; Baroutian, S.; Gapes, D. J.; Young, B. R. Combination of Fungal and Physicochemical Processes for Lignocellulosic Biomass Pretreatment - A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *54*, 217–234.

[199] Subhedar, P. B.; Ray, P.; Gogate, P. R. Intensification of Delignification and Subsequent Hydrolysis for the Fermentable Sugar Production from Lignocellulosic Biomass Using Ultrasonic Irradiation. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *40*, 140–150.

[200] Huang, Y.; Chiueh, P.; Kuan, W.; Lo, S. Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: Heating Performance and Reaction Kinetics. *Energy* **2016**, *100*, 137–144.

[201] Bundhoo, Z. M. a.; Mudhoo, A.; Mohee, R. Promising Unconventional Pretreatments for Lignocellulosic Biomass. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2012**, *43*, 121105055953002.

[202] Dai, L.; He, C.; Wang, Y.; Liu, Y.; Ruan, R.; Yu, Z.; Zhou, Y.; Duan, D.; Fan, L.; Zhao, Y. Hydrothermal Pretreatment of Bamboo Sawdust Using Microwave Irradiation. *Bioresour. Technol.* **2018**, *247*, 234–241.

[203] Sluiter, A.; Hames, B.; Hyman, D.; Payne, C.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Wolfe, J. *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples*; Golden, Colorado, 2008.

[204] Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. *Determination of Ash in Biomass*; Golden, Colorado, 2008.

[205] Malićanin, M.; Rac, V.; Antić, V.; Antić, M.; Palade, L. M.; Kefalas, P.; Rakić, V. Content of Antioxidants, Antioxidant Capacity and Oxidative Stability of Grape Seed Oil Obtained by Ultra Sound Assisted Extraction. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2014**, *91*, 989–999.

[206] Hames, B.; Scarlata, C.; Sluiter, A. *Determination of Protein Content in Biomass*; Golden, Colorado, 2008.

[207] Zheng, A.; Zhao, Z.; Huang, Z.; Zhao, K.; Wei, G.; Jiang, L.; Wang, X.; He, F.; Li, H. Overcoming Biomass Recalcitrance for Enhancing Sugar Production

from Fast Pyrolysis of Biomass by Microwave Pretreatment in Glycerol. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1167–1175.

[208] Nizamuddin, S.; Qureshi, S.; Baloch, H.; Siddiqui, M.; Takkalkar, P.; Mubarak, N.; Dumbre, D.; Griffin, G.; Madapusi, S.; Tanksale, A. Microwave Hydrothermal Carbonization of Rice Straw: Optimization of Process Parameters and Upgrading of Chemical, Fuel, Structural and Thermal Properties. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 403.

[209] Li, H.; Qu, Y.; Yang, Y.; Chang, S.; Xu, J. Microwave Irradiation - A Green and Efficient Way to Pretreat Biomass. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 34–41.

[210] Ethaib, S.; Omar, R.; Siti Mazlina, M. K.; Dayang Radiah, A. B. Evaluation of the Interactive Effect Pretreatment Parameters via Three Types of Microwave-Assisted Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis on Sugar Yield. *Processes* **2020**, *8*, 787.

[211] Zhang, X.; Yu, Z.; Lu, X.; Ma, X. Catalytic Co-Pyrolysis of Microwave Pretreated Chili Straw and Polypropylene to Produce Hydrocarbons-Rich Bio-Oil. *Bioresour. Technol.* **2021**, *319*, 124191.

[212] Morita, T.; Assumpção, R. M. V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação, Purificação, Indicadores de Segurança e Descarte de Produtos Químicos*, 2nd ed.; Blucher: São Paulo, 2007.

[213] Sumner, J. B.; Graham, V. A. Dinitrosalicylic Acid: A Reagent For The Estimation of Sugar in Normal and Diabetic Urine. *J. Biol. Chem.* **1921**, No. 47, 5–9.

[214] Gois, A. R. dos S. Desenvolvimento de Metodologia Para Quantificação de Fenóis Presentes Em Fração Aquosa de Pirólise Por GC/MS E UHPSFC, Universidade Federal de Sergipe, 2021.

[215] Nascimento, R. F. do; Lima, A. C. A. de; Barbosa, P. G. A.; Silva, V. P. A. da. *Cromatografia Gasosa Aspectos Teóricos e Práticos*; Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2018.

[216] Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*, 5th ed.; Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S., Eds.; Editora da Unicamp: Campinas, SP, 2006.

- [217] Akhtar, J.; Saidina Amin, N. A Review on Operating Parameters for Optimum Liquid Oil Yield in Biomass Pyrolysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 5101–5109.
- [218] Guedes, R. E.; Luna, A. S.; Torres, A. R. Operating Parameters for Bio-Oil Production in Biomass Pyrolysis: A Review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *129*, 134–149.
- [219] Chintala, V.; Kumar, S.; Pandey, J. K.; Sharma, A. K.; Kumar, S. Solar Thermal Pyrolysis of Non-Edible Seeds to Biofuels and Their Feasibility Assessment. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *153*, 482–492.
- [220] Santos, R. M.; Santos, A. O.; Sussuchi, E. M.; Nascimento, J. S.; Lima, Á. S.; Freitas, L. S. Pyrolysis of Mangaba Seed: Production and Characterization of Bio-Oil. *Bioresour. Technol.* **2015**, *196*, 43–48.
- [221] Carpenter, D.; Westover, T. L.; Czernik, S.; Jablonski, W. Biomass Feedstocks for Renewable Fuel Production: A Review of the Impacts of Feedstock and Pretreatment on the Yield and Product Distribution of Fast Pyrolysis Bio-Oils and Vapors. *Green Chem.* **2014**, *16*, 384–406.
- [222] Piloto-Rodríguez, R.; Tobío, I.; Ortiz-Alvarez, M.; Díaz, Y.; Konradi, S.; Pohl, S. An Approach to the Use of *Jatropha Curcas* By-Products as Energy Source in Agroindustry. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2020**, *00*, 1–21.
- [223] Kamel, B. S.; Dawson, H.; Kakuda, Y. Characteristics and Composition of Melon and Grape Seed Oils and Cakes. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*, 881–883.
- [224] Santos, R.; Bispo, D.; Granja, H.; Sussuchi, E.; Ramos, A. L.; Freitas, L. Pyrolysis of the Caupi Bean Pod (*Vigna Unguiculata*): Characterization of Biomass and Bio-Oil. *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31*, 1125–1136.
- [225] Wang, F.; Zhang, D.; Chen, M.; Yi, W.; Wang, L. Characteristics of Corn Stover Components Pyrolysis at Low Temperature Based on Detergent Fibers. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2019**, *7*, 1–9.
- [226] Cheng, F.; Bayat, H.; Jena, U.; Brewer, C. E. Impact of Feedstock Composition on Pyrolysis of Low-Cost, Protein- and Lignin-Rich Biomass: A

Review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *147*, 104780.

[227] Mullen, C. A.; Boateng, A. A.; Reichenbach, S. E. Hydrotreating of Fast Pyrolysis Oils from Protein-Rich Pennycress Seed Presscake. *Fuel* **2013**, *111*, 797–804.

[228] Mullen, C. A.; Boateng, A. A. Production and Analysis of Fast Pyrolysis Oils from Proteinaceous Biomass. *Bioenergy Res.* **2011**, *4*, 303–311.

[229] Kirkok, S. K.; Kibet, J. K.; Okanga, F.; Kinyanjui, T.; Nyamori, V. Mechanistic Formation of Hazardous Molecular Heterocyclic Amines from High Temperature Pyrolysis of Model Biomass Materials: Cellulose and Tyrosine. *BMC Chem.* **2019**, *13*, 1–9.

[230] Oikonomou, I.; Daferea, D.; Kanakis, C.; Pappas, C.; Tarantilis, P. A.; Avramouli, A.; Kalli, E.; Skotti, E. Quality Evaluation of Grape Seed Oils of the Ionian Islands Based on GC-MS and Other Spectroscopic Techniques. *Int. Sch. Sci. Res. Innov.* **2018**, *12*, 288–292.

[231] Gomes, B. L.; Martelli, F. H.; Silva, W. T. L. Caracterização Físico-Química e Morfológica de Biomassa de Capim- Elefante, Capim-Mombaça, Brachiaria, Sorgo-Embrapa e Bagaço de Cana-de-Açúcar. *Agroindustrial Waste Manag.* **2013**.

[232] Dong, Z.; Liu, Z.; Zhang, X.; Yang, H.; Li, J.; Xia, S.; Chen, Y.; Chen, H. Pyrolytic Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin under CO₂ Atmosphere. *Fuel* **2019**, *256*, 115890.

[233] Huynh, T. M.; Armbruster, U.; Martin, A. Perspective on Co-Feeding of Phenolic Compounds into Existing Refinery Units. In *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*; InTech, 2017.

[234] Shinagawa, F. B.; de Santana, F. C.; Araujo, E.; Purgatto, E.; Mancini-Filho, J. Chemical Composition of Cold Pressed Brazilian Grape Seed Oil. *Food Sci. Technol.* **2018**, *38*, 164–171.

[235] El Abbari, H.; Bentahar, S.; El Marouani, M.; Taibi, M.; Zeriouh, A.; Sebbahi, S.; Kifani-Sahban, F. Thermal and Thermomechanical Behavior of Moroccan Boufeggous Variety Date Seeds. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *137*, 1485–1492.

- [236] Fiori, L.; Valbusa, M.; Lorenzi, D.; Fambri, L. Modeling of the Devolatilization Kinetics during Pyrolysis of Grape Residues. *Bioresour. Technol.* **2012**, *103*, 389–397.
- [237] de Souza, R. de C.; Souza Machado, B. A.; de Abreu Barreto, G.; Leal, I. L.; dos Anjos, J. P.; Umsza-Guez, M. A. Effect of Experimental Parameters on the Extraction of Grape Seed Oil Obtained by Low Pressure and Supercritical Fluid Extraction. *Molecules* **2020**, *25*, 1–29.
- [238] Shen, D.; Jin, W.; Hu, J.; Xiao, R.; Luo, K. An Overview on Fast Pyrolysis of the Main Constituents in Lignocellulosic Biomass to Valued-Added Chemicals: Structures, Pathways and Interactions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 761–774.
- [239] Remón, J.; Li, T.; Chuck, C. J.; Matharu, A. S.; Clark, J. H. Toward Renewable-Based, Food-Applicable Prebiotics from Biomass: A One-Step, Additive-Free, Microwave-Assisted Hydrothermal Process for the Production of High Purity Xylo-Oligosaccharides from Beech Wood Hemicellulose. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 16160–16172.
- [240] Devi, S.; Dhaka, A.; Singh, J. Acid and Alkaline Hydrolysis Technologies for Bioethanol Acid Production: An Overview. *Int. J. Adv. Technol. Eng. Sci.* **2016**, *4*, 94–106.
- [241] Zhu, Z.; Macquarrie, D. J.; Simister, R.; Gomez, L. D.; McQueen-Mason, S. J. Microwave Assisted Chemical Pretreatment of Miscanthus under Different Temperature Regimes. *Sustain. Chem. Process.* **2015**, *3*, 1–13.
- [242] Cheng, J.; Su, H.; Zhou, J.; Song, W.; Cen, K. Microwave-Assisted Alkali Pretreatment of Rice Straw to Promote Enzymatic Hydrolysis and Hydrogen Production in Dark- and Photo-Fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2093–2101.
- [243] Ethaib, S.; Omar, R.; Kamal, S. M. M.; Radiah, D. Microwave-Assisted Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *J. Eng. Sci. Technol.* **2015**, *10*, 97–109.
- [244] Ma, H.; Liu, W. W.; Chen, X.; Wu, Y. J.; Yu, Z. L. Enhanced Enzymatic Saccharification of Rice Straw by Microwave Pretreatment. *Bioresour. Technol.*

2009, *100*, 1279–1284.

[245] Panthapulakkal, S.; Pakhareenko, V.; Sain, M. Microwave Assisted Short-Time Alkaline Extraction of Birch Xylan. *J. Polym. Environ.* **2013**, *21*, 917–929.

[246] Orozco, A. M.; Al-Muhtaseb, A. H.; Albadarin, A. B.; Rooney, D.; Walker, G. M.; Ahmad, M. N. M. Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose and Cellulosic Waste Using a Microwave Reactor System. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 839–846.

[247] Puligundla, P.; Oh, S. E.; Mok, C. Microwave-Assisted Pretreatment Technologies for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Sugars and Ethanol: A Review. *Carbon Lett.* **2016**, *17*, 1–10.

[248] Saritpongteeraka, K.; Kaewsung, J.; Charnnok, B.; Chaiprapat, S. Comparing Low-Temperature Hydrothermal Pretreatments through Convective Heating versus Microwave Heating for Napier Grass Digestion. *Processes* **2020**, *8*, 1–16.

[249] Scapini, T.; dos Santos, M. S. N.; Bonatto, C.; Wancura, J. H. C.; Mulinari, J.; Camargo, A. F.; Klanovicz, N.; Zobot, G. L.; Tres, M. V.; Fongaro, G.; et al. Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Hemicellulose Recovery. *Bioresour. Technol.* **2021**, *342*, 126033–126046.

[250] Yedro, F. M.; Grénman, H.; Rissanen, J. V.; Salmi, T.; García-Serna, J.; Cocero, M. J. Chemical Composition and Extraction Kinetics of Holm Oak (*Quercus Ilex*) Hemicelluloses Using Subcritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **2017**, *129*, 56–62.

[251] Jancker-Obermeier, I.; Sieber, V.; Faulstich, M.; Schieder, D. Solubilization of Hemicellulose and Lignin from Wheat Straw through Microwave-Assisted Alkali Treatment. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *39*, 198–203.

[252] Deng, A.; Ren, J.; Wang, W.; Li, H.; Lin, Q.; Yan, Y.; Sun, R.; Liu, G. Production of Xylo-Sugars from Corncob by Oxalic Acid-Assisted Ball Milling and Microwave-Induced Hydrothermal Treatments. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *79*, 137–145.

[253] Chen, J.; Liang, J.; Wu, S. Lignin-Rich Biomass of Cotton by-Products for Biorefineries via Pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2016**, *218*, 402–409.

[254] Hammer, N. L.; Garrido, R. A.; Starcevich, J.; Coe, C. G.; Satrio, J. A. Two-

Step Pyrolysis Process for Producing High Quality Bio-Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 10629–10637.

[255] YANG, Q.-L.; QIN, Z.; LIU, H.-M.; CHENG, X.-C.; MA, Y.-X.; WANG, X.-D. Performance of Sesame Straw Cellulose, Hemicellulose, and Lignin Biochars as Adsorbents in Removing Benzo(a)Pyrene from Edible Oil. *Food Sci. Technol.* **2022**, *42*, 1–11.

[256] Li, J.; Li, Y.; Wu, Y.; Zheng, M. A Comparison of Biochars from Lignin, Cellulose and Wood as the Sorbent to an Aromatic Pollutant. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *280*, 450–457.

[257] Börcsök, Z.; Pásztor, Z. The Role of Lignin in Wood Working Processes Using Elevated Temperatures: An Abbreviated Literature Survey. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2020**, *79*, 511–526.

[258] Pu, Y.; Hu, F.; Huang, F.; Ragauskas, A. J. Lignin Structural Alterations in Thermochemical Pretreatments with Limited Delignification. *Bioenergy Res.* **2015**, *8*, 992–1003.

[259] Schutyser, W.; Renders, T.; Van Den Bosch, S.; Koelewijn, S. F.; Beckham, G. T.; Sels, B. F. Chemicals from Lignin: An Interplay of Lignocellulose Fractionation, Depolymerisation, and Upgrading. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 852–908.

[260] Liang, J.; Xu, X.; Yu, Z.; Chen, L.; Liao, Y.; Ma, X. Effects of Microwave Pretreatment on Catalytic Fast Pyrolysis of Pine Sawdust. *Bioresour. Technol.* **2019**, *293*, 122080.

[261] Devendra, L. P.; Sukumaran, R. K. Comparative Evaluation of Lignin Derived from Different Sugarcane Bagasse Pretreatments in the Synthesis of Wood Adhesive. *Bioenergy Res.* **2022**, No. 0123456789.

[262] Hodgson-Kratky, K.; Papa, G.; Rodriguez, A.; Stavila, V.; Simmons, B.; Botha, F.; Furtado, A.; Henry, R. Relationship between Sugarcane Culm and Leaf Biomass Composition and Saccharification Efficiency. *Biotechnol. Biofuels* **2019**, *12*, 1–19.

[263] Ko, J. K.; Kim, Y.; Ximenes, E.; Ladisch, M. R. Effect of Liquid Hot Water Pretreatment Severity on Properties of Hardwood Lignin and Enzymatic

Hydrolysis of Cellulose. *Biotechnol. Bioeng.* **2015**, *112*, 252–262.

[264] Samuel, R.; Pu, Y.; Raman, B.; Ragauskas, A. J. Structural Characterization and Comparison of Switchgrass Ball-Milled Lignin before and after Dilute Acid Pretreatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2010**, *162*, 62–74.

[265] Chua, M. G. S.; Wayman, M. Characterization of Autohydrolysis Aspen (*P. Tremuloides*) Lignins. Part 3. Infrared and Ultraviolet Studies of Extracted Autohydrolysis Lignin. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2603–2611.

[266] Choi, G. G.; Oh, S. J.; Lee, S. J.; Kim, J. S. Production of Bio-Based Phenolic Resin and Activated Carbon from Bio-Oil and Biochar Derived from Fast Pyrolysis of Palm Kernel Shells. *Bioresour. Technol.* **2015**, *178*, 99–107.

[267] Ma, Z.; Ghosh, A.; Asthana, N.; van Bokhoven, J. Optimization of the Reaction Conditions for Catalytic Fast Pyrolysis of Pretreated Lignin over Zeolite for the Production of Phenol. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 954–961.

[268] Sun, Q.; Chen, W. J.; Pang, B.; Sun, Z.; Lam, S. S.; Sonne, C.; Yuan, T. Q. Ultrastructural Change in Lignocellulosic Biomass during Hydrothermal Pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2021**, *341*, 125807.

[269] Xiong, Z.-Y.; Qin, Y.-H.; Ma, J.-Y.; Yang, L.; Wu, Z.-K.; Wang, T.-L.; Wang, W.-G.; Wang, C.-W. Pretreatment of Rice Straw by Ultrasound-Assisted Fenton Process. *Bioresour. Technol.* **2017**, *227*, 408–411.

[270] Bundhoo, Z. M. A.; Mohee, R. Ultrasound-Assisted Biological Conversion of Biomass and Waste Materials to Biofuels: A Review. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *40*, 298–313.

[271] Ramadoss, G.; Muthukumar, K. Ultrasound Assisted Ammonia Pretreatment of Sugarcane Bagasse for Fermentable Sugar Production. *Biochem. Eng. J.* **2014**, *83*, 33–41.

[272] Xu, J. Y.; Yuan, T. Q.; Xiao, L.; Sun, R. C. Effect of Ultrasonic Time on the Structural and Physico-Chemical Properties of Hemicelluloses from *Eucalyptus Grandis*. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *195*, 114–119.

[273] Mussatto, S. I. *Biomass Pretreatment With Acids*; Elsevier Inc., 2016.

[274] Liu, C. G.; Li, K.; Wen, Y.; Geng, B. Y.; Liu, Q.; Lin, Y. H. *Bioethanol: New Opportunities for an Ancient Product*, 1st ed.; Elsevier Inc., 2019; Vol. 4.

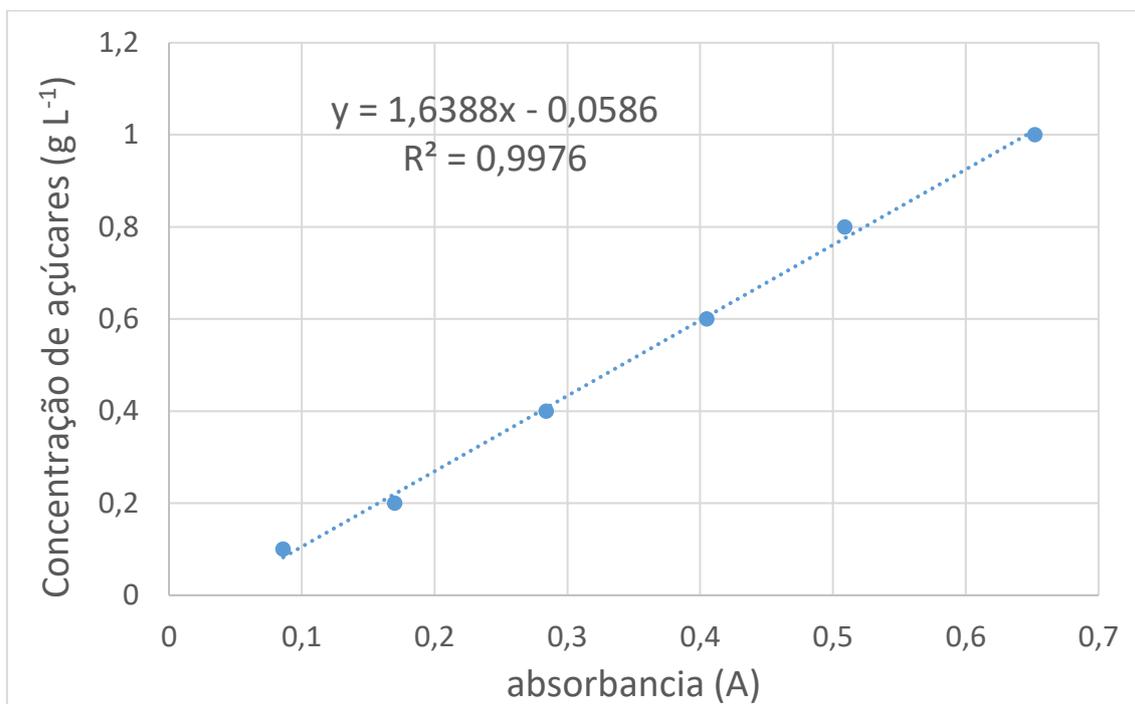
- [275] Sathendra, E. R.; Praveenkumar, R.; Gurunathan, B.; Chozhavendhan, S.; Jayakumar, M. Refining Lignocellulose of Second-Generation Biomass Waste for Bioethanol Production. In *Biofuels and Bioenergy*; Elsevier, 2022; pp 87–110.
- [276] Yuan, T. Q.; Xu, F.; He, J.; Sun, R. C. Structural and Physico-Chemical Characterization of Hemicelluloses from Ultrasound-Assisted Extractions of Partially Delignified Fast-Growing Poplar Wood through Organic Solvent and Alkaline Solutions. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 583–593.
- [277] Bai, X.; Xue, Y. CHAPTER 4. Transport and Secondary Reactions of Depolymerized/Deconstructed Species. In *Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology*; The Royal Society of Chemistry, 2017; pp 57–77.
- [278] Bispo, D.; Santos, R.; Granja, H.; Freitas, L. Ultrasonic Pretreatment of Cowpea Bean Pod with K₃PO₄: Effect on Bio-Oil Yield and Phenolic Compounds Content. *J. Braz. Chem. Soc.* **2021**, *32*, 1752–1761.
- [279] Gilca, I. A.; Popa, V. I.; Crestini, C. Obtaining Lignin Nanoparticles by Sonication. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *23*, 369–375.
- [280] Liu, B.; Du, B.; Sun, Y.; Zhu, M.; Yang, Y.; Wang, X.; Zhou, J. Ultrasound Acoustic Cavitation Enhances Depolymerization of Organosolv Lignin to Phenolic Monomers and Low Molecular Weight Lignin Bio-Oils. *Fuel Process. Technol.* **2020**, *203*, 106387.
- [281] Sul'man, E. M.; Sul'man, M. G.; Prutenskaya, E. a. Effect of Ultrasonic Pretreatment on the Composition of Lignocellulosic Material in Biotechnological Processes. *Catal. Ind.* **2011**, *3*, 28–33.
- [282] Li, J.; Henriksson, G.; Gellerstedt, G. Lignin Depolymerization/Repolymerization and Its Critical Role for Delignification of Aspen Wood by Steam Explosion. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 3061–3068.
- [283] Kong, L.; Zhao, Z.; He, Z.; Yi, S. Effects of Steaming Treatment on Crystallinity and Glass Transition Temperature of *Eucalyptus Grandis* × *E. Urophylla*. *Results Phys.* **2017**, *7*, 914–919.
- [284] Victor, P. A.; Gonçalves, S. B.; Machado, F. Styrene/Lignin-Based Polymeric Composites Obtained Through a Sequential Mass-Suspension Polymerization Process. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 1755–1774.

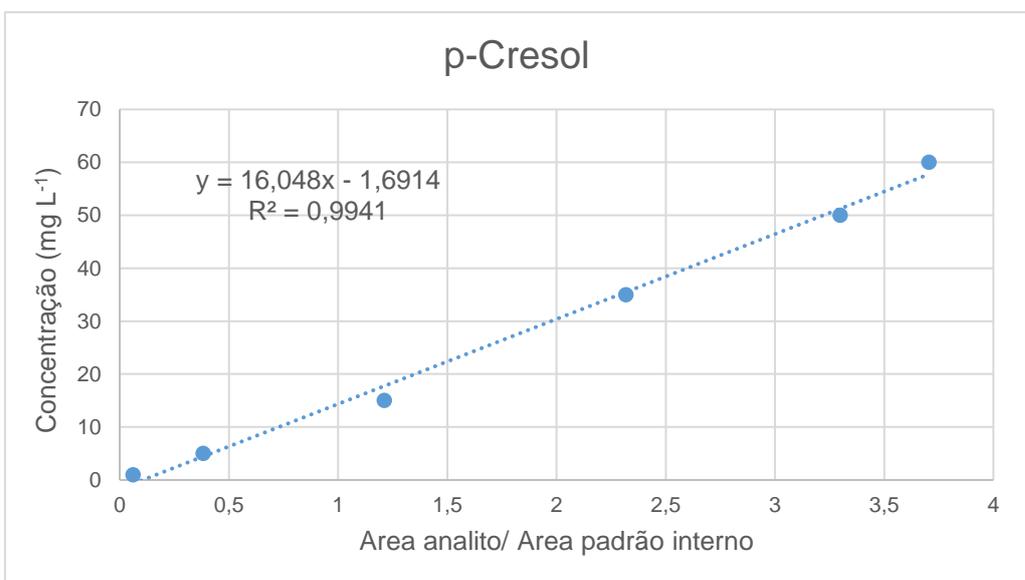
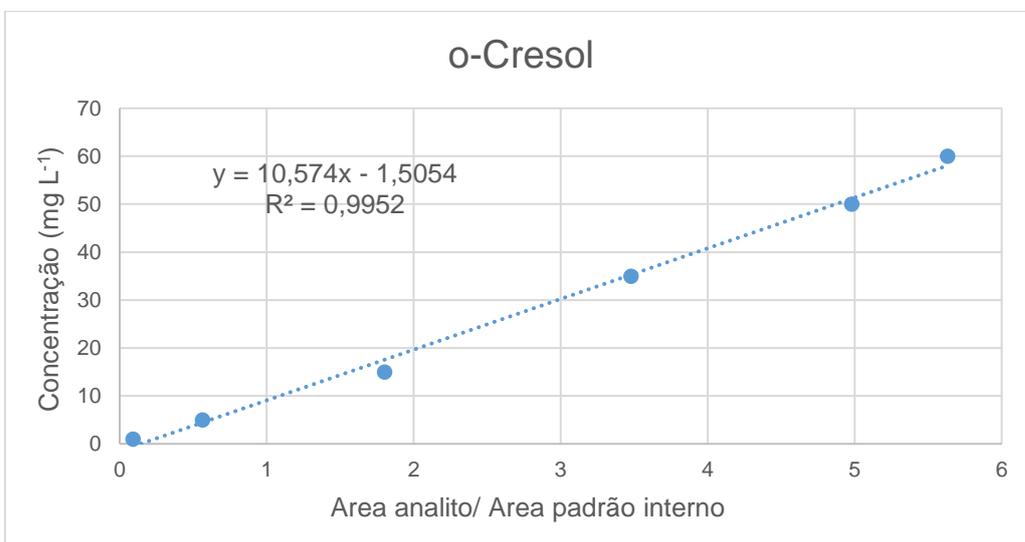
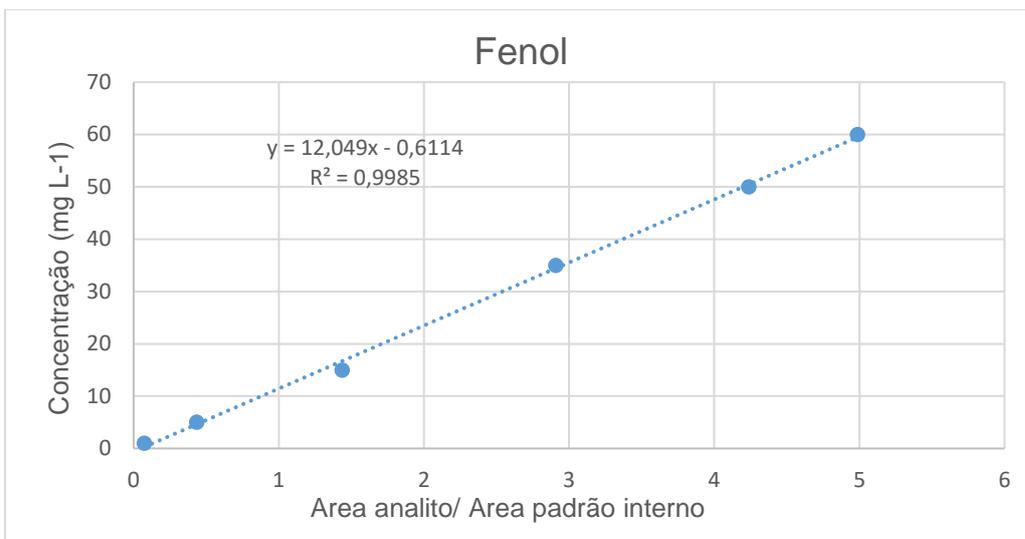
[285] Ortiz-Serna, P.; Carsí, M.; Culebras, M.; Collins, M. N.; Sanchis, M. J. Exploring the Role of Lignin Structure in Molecular Dynamics of Lignin/Bio-Derived Thermoplastic Elastomer Polyurethane Blends. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *158*, 1369–1379.

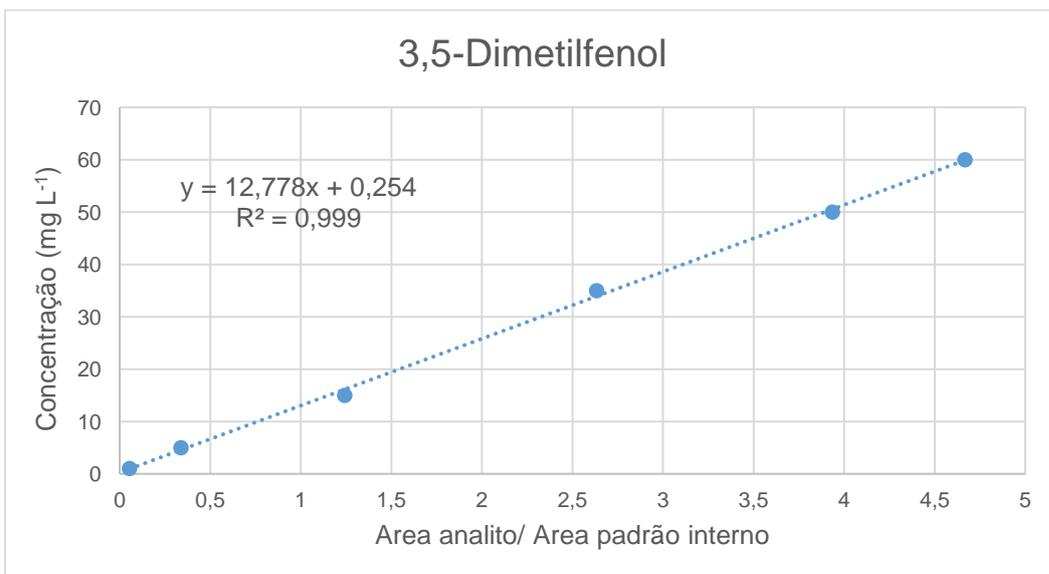
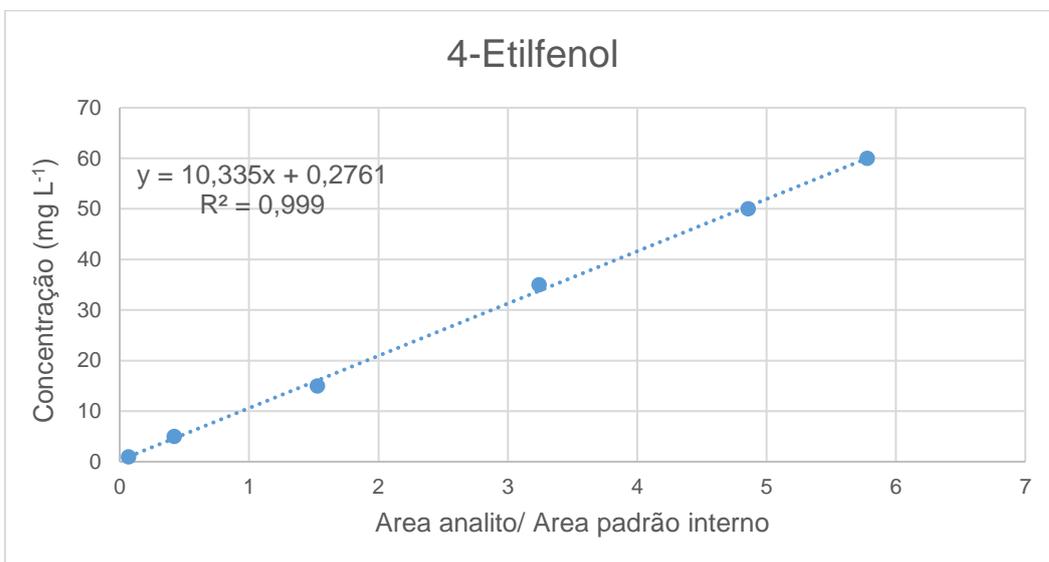
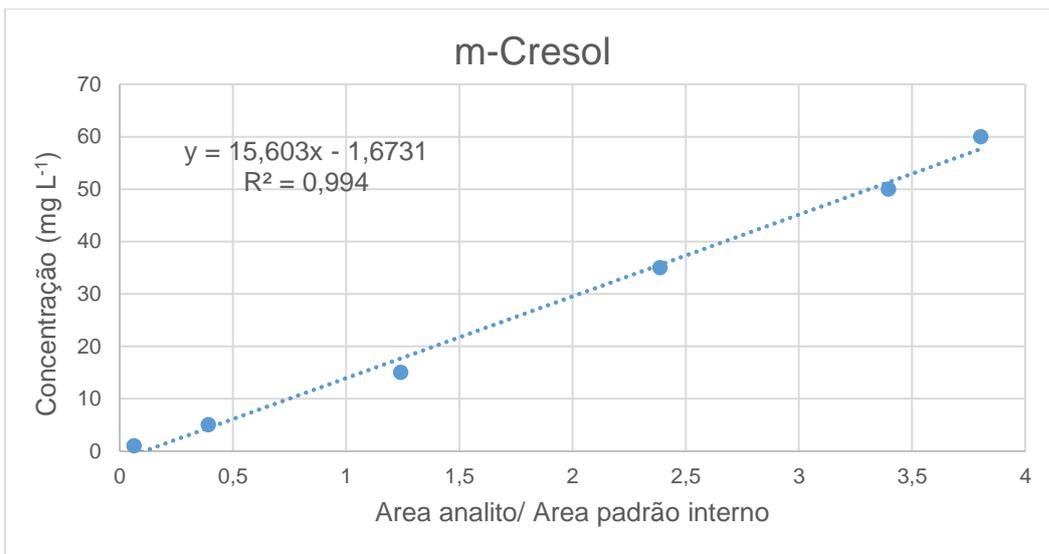
[286] Placet, V.; Passard, J.; Perré, P. Viscoelastic Properties of Green Wood across the Grain Measured by Harmonic Tests in the Range 0-95°C: Hardwood vs. Softwood and Normal Wood vs. Reaction Wood. *Holzforschung* **2007**, *61*, 548–557.

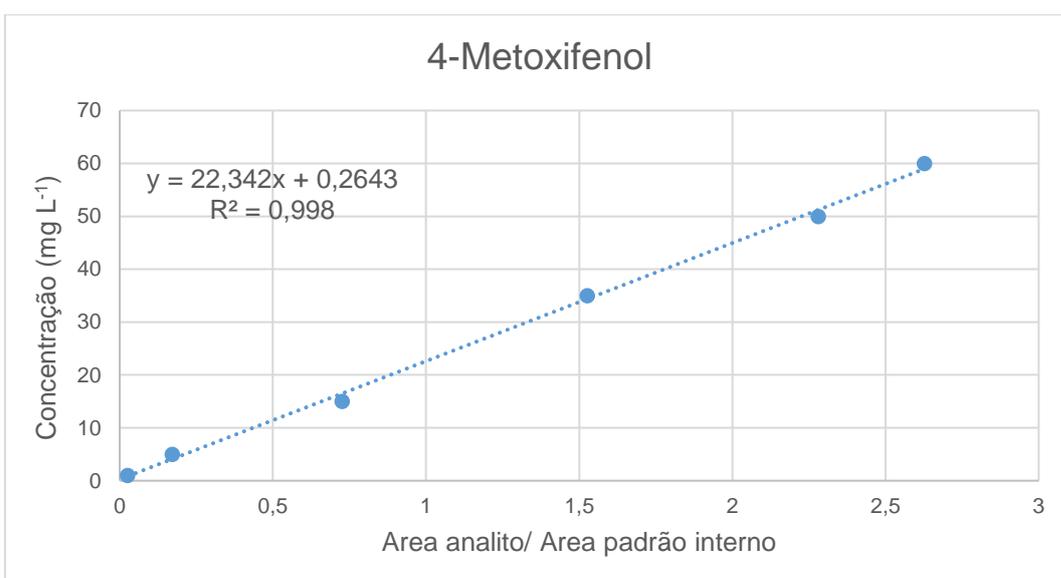
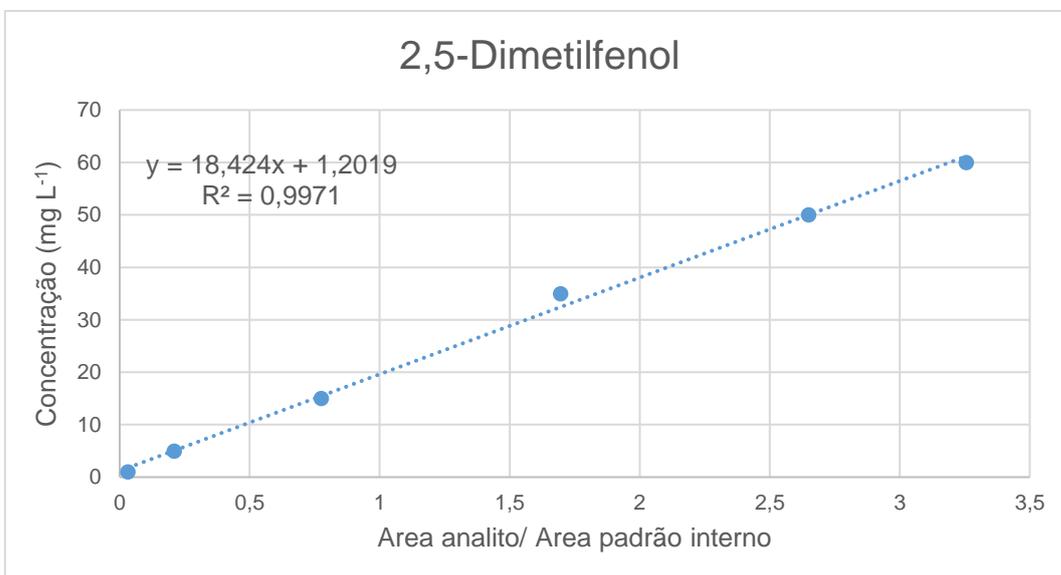
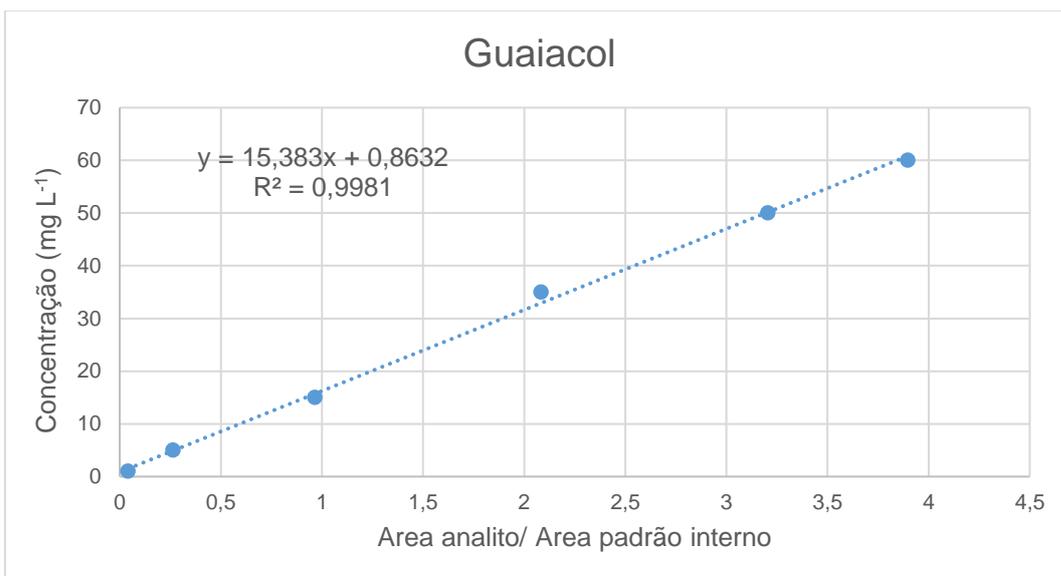
Apêndices

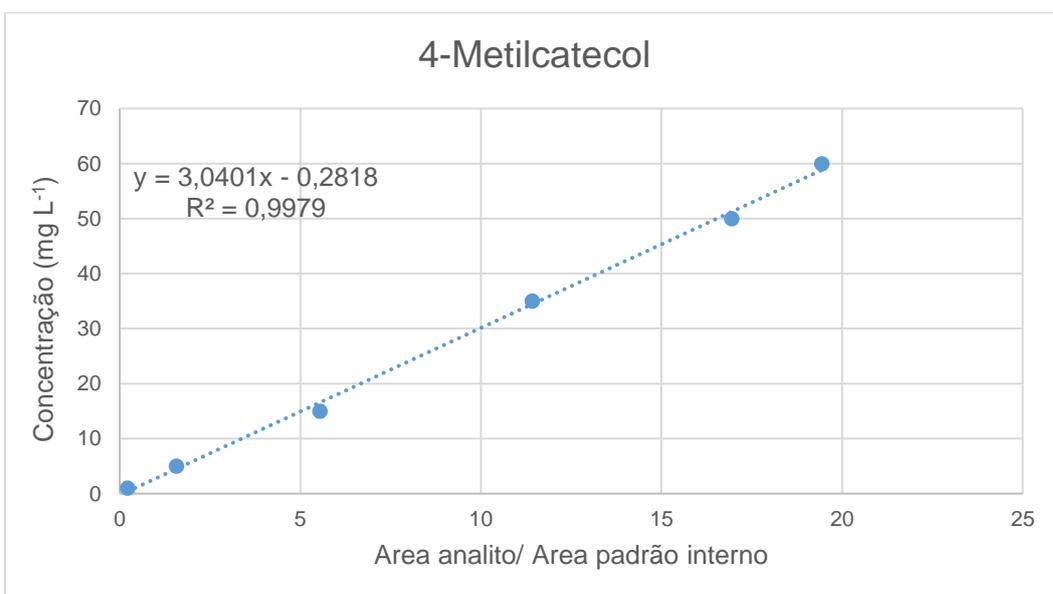
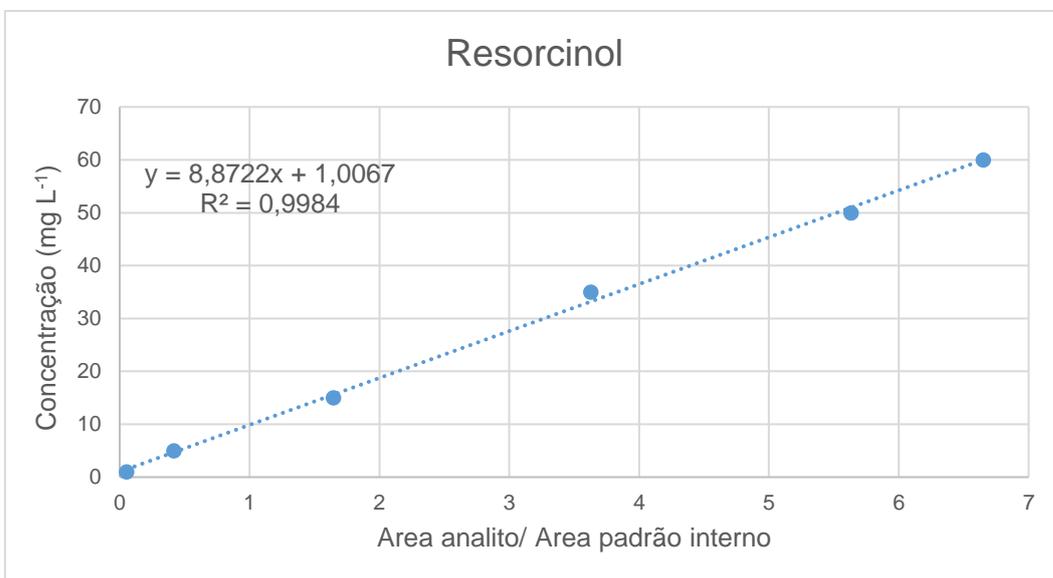
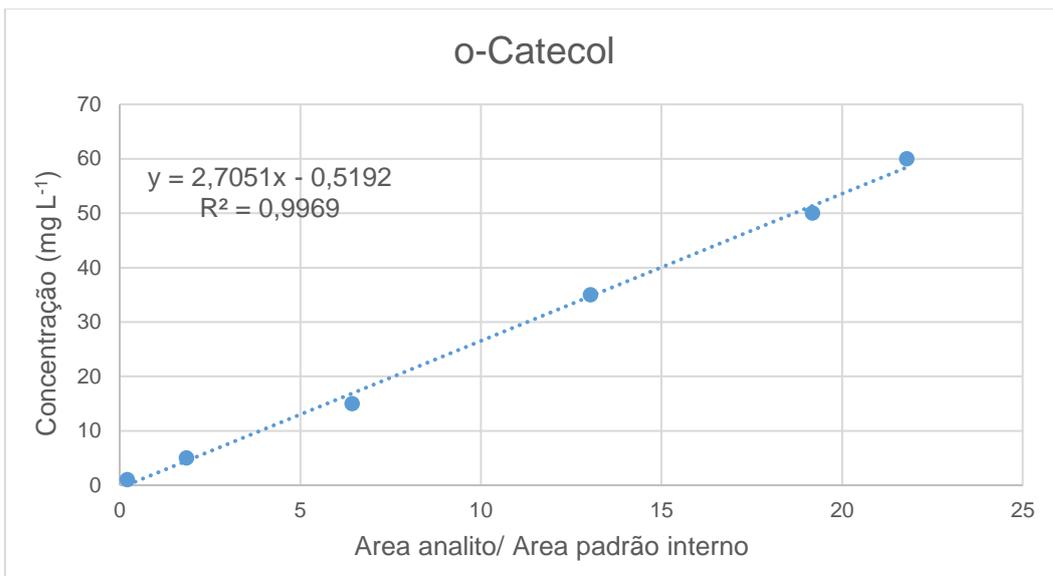
Apêndice 1: Curva de calibração para determinação de açúcares redutores.

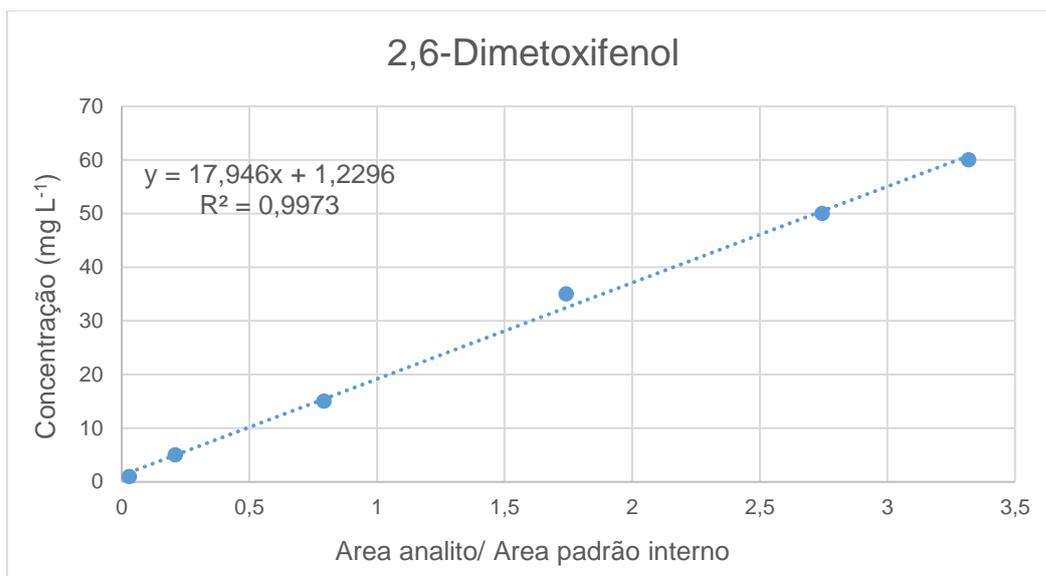


Apêndice 2: Curvas de calibração para determinação de fenóis por GC/MS

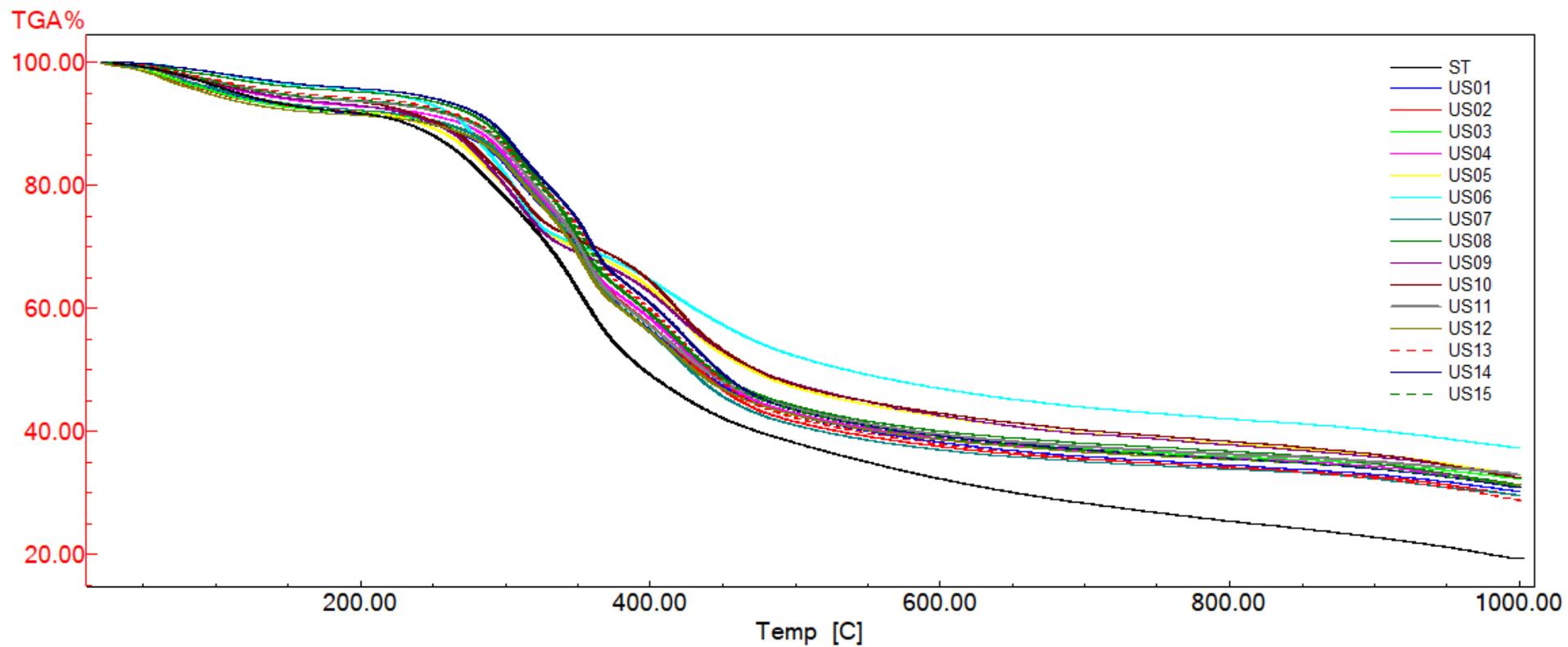








Apêndice 5: Curvas termogravimétricas das amostras de biomassa submetidas ao pré-tratamento por ultrassom.



Apêndice 6: Concentração dos fenóis monitorados (mg.L⁻¹) nas amostras de bio-óleo obtidas a partir da biomassa de semente de uva pré-tratada por ultrassom.

	Fenol	o-Cresol	p-Cresol	m-Cresol	4-Etilfenol	3,5-Dimetilfenol	Guaiacol	2,5-Dimetilfenol	4-Metoxifenol	o-Catecol	Resorcinol	4-Metilcatecol	2,6-Dimetoxifenol
ST	3,18±0,02	0,00±0,01	0,33±0,09	0,42±0,10	0,54±0,05	0,58±0,02	20,59±0,50	1,33±0,07	0,51±0,03	35,93±1,59	1,28±0,01	11,92±0,43	1,30±0,00
US01	7,73±0,05	0,66±0,01	1,34±0,02	0,35±0,01	0,66±0,01	0,56±0,01	41,75±1,48	1,41±0,01	0,16±0,01	32,41±1,43	1,36±0,01	9,85±0,04	0,00±0,00
US02	8,27±0,31	0,70±0,07	1,42±0,11	0,36±0,01	0,80±0,05	0,52±0,05	46,57±1,25	1,43±0,10	0,26±0,03	29,9±1,31	1,41±0,07	9,53±0,47	0,00±0,00
US03	8,96±0,31	0,79±0,03	1,49±0,10	0,38±0,05	0,75±0,06	0,70±0,02	49,42±2,05	1,46±0,07	0,20±0,01	36,31±1,12	1,57±0,07	11,95±0,44	0,00±0,00
US04	8,10±0,18	0,62±0,04	1,43±0,01	0,32±0,04	0,68±0,04	0,63±0,04	44,85±0,31	1,49±0,02	0,20±0,00	27,24±0,52	1,34±0,08	8,96±0,16	0,00±0,00
US05	8,38±0,25	0,34±0,03	1,01±0,01	1,19±0,06	0,52±0,02	0,37±0,00	19,61±0,42	1,36±0,05	0,24±0,02	23,47±0,66	1,32±0,02	9,75±0,28	0,00±0,00
US06	8,97±0,39	0,46±0,03	1,15±0,11	0,74±0,02	0,49±0,06	0,38±0,03	23,55±0,12	1,37±0,05	0,17±0,01	27,64±0,71	1,28±0,06	10,74±0,27	0,00±0,00
US07	8,34±0,18	1,02±0,06	1,57±0,07	0,21±0,00	0,78±0,07	0,71±0,03	53,12±0,41	1,59±0,09	0,21±0,04	26,47±0,06	1,34±0,12	9,21±0,05	0,00±0,00
US08	17,69±0,55	3,41±0,04	4,65±0,18	2,19±0,02	1,00±0,10	1,32±0,07	94,79±3,12	2,15±0,12	0,12±0,00	48,39±1,82	1,97±0,09	17,22±0,59	0,00±0,00
US09	10,46±0,47	0,57±0,01	1,17±0,02	1,53±0,02	0,68±0,03	0,38±0,01	23,29±0,85	1,51±0,01	0,04±0,00	27,64±1,58	1,68±0,02	11,96±0,63	0,00±0,00
US10	10,21±0,04	0,34±0,00	0,93±0,00	1,30±0,10	0,61±0,01	0,35±0,01	20,49±0,10	1,49±0,03	0,08±0,00	24,41±0,02	1,60±0,01	10,31±0,02	0,00±0,00
US11	8,52±0,19	0,60±0,01	1,00±0,01	0,02±0,00	0,81±0,01	0,57±0,00	47,91±0,66	1,52±0,03	0,15±0,00	24,95±0,04	1,47±0,01	8,43±0,18	0,00±0,00
US12	10,29±0,08	1,09±0,04	1,59±0,07	0,23±0,00	0,96±0,01	0,67±0,00	60,95±0,95	1,64±0,01	0,14±0,01	27,6±0,13	1,55±0,01	10,25±0,11	0,00±0,00
US13	10,35±0,18	0,81±0,06	1,64±0,06	0,46±0,06	0,84±0,03	0,67±0,01	51,74±1,01	1,57±0,01	0,10±0,00	32,53±0,76	1,67±0,02	10,9±0,22	0,00±0,00
US14	9,2±0,32	0,40±0,01	1,22±0,08	0,16±0,01	0,80±0,02	1,04±0,09	50,47±2,10	1,64±0,05	0,25±0,01	32,34±1,58	1,75±0,04	10,73±0,74	0,00±0,00
US15	10,11±0,19	0,63±0,03	1,48±0,11	0,32±0,02	0,84±0,05	0,88±0,03	52,85±0,95	1,66±0,10	0,18±0,03	33,54±1,31	1,77±0,01	11,18±0,51	0,00±0,00