

**PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL: CASCA DE AMENDOIM**

NATHALIA RIBEIRO FERREIRA DA SILVA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JANEIRO – 2021**

**PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL: CASCA DE AMENDOIM**

NATHALIA RIBEIRO FERREIRA DA SILVA

“Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Produção Vegetal”

Orientador: Prof. Victor Haber Perez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JANEIRO - 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora

S586 Silva, Nathalia Ribeiro Ferreira da.

Produção de Levoglucosana a partir de resíduo agroindustrial : casca de amendoim / Nathalia Ribeiro Ferreira da Silva. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2021.

160 f. : il.

Bibliografia: 55 - 64.

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2021.

Orientador: Victor Haber Perez.

Coorientador: Eurípedes Garcia Silveira Júnior.

1. levoglucosana. 2. pirólise. 3. casca de amendoim. 4. tratamento termoquímico. 5. açúcar pirólítico. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 630

PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL: CASCA DE AMENDOIM

NATHALIA RIBEIRO FERREIRA DA SILVA

“Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Produção Vegetal”

Aprovada em 29 de Janeiro de 2021

Comissão Examinadora

Geraldo Ferreira David (D.Sc., Produção Vegetal)- UFES

Prof. Júlio César dos Santos (D. Sc., Biotecnologia Industrial)- USP

Prof. Marcelo Silva Sthel (D.Sc., Física)- UENF

Prof. Victor Haber Perez (D. Sc., Engenharia Química)- UENF
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente:

Ao professor orientador Victor Haber Perez e ao coorientador Eurípedes Silveira Garcia Júnior por todo apoio e esforço realizado em todas as etapas no desenvolvimento desta pesquisa.

A minha família que tanto me apoiou, confortou e encorajou a seguir firme no meu objetivo.

Aos amigos pela convivência e carinho, vocês foram verdadeiros presentes que a UENF me proporcionou.

A Universidade Estadual do Norte Fluminense pela concessão da bolsa.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Biomassa Lignocelulósica	4
2.2. Tendências mundiais e recursos renováveis.....	6
2.3. Amendoim: sua importância e aspectos agrícolas	7
2.3.1. Casca de amendoim	10
2.4. Transformação termoquímica da biomassa.....	11
2.5. Pirólise.....	12
2.5.1. Biogás.....	13
2.5.2. Biocarvão	13
2.5.3. Bio-óleo.....	14
2.5.4. Açúcares pirolíticos.....	16
2.6. Tratamento ácido e otimização da produção de açúcares	17
2.7. Levoglucosana: extração do bio-óleo e purificação.....	22
2.8. Aspectos econômicos.....	23
2.9. Conclusão da pesquisa bibliográfica	24
3. MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1. Pré-tratamento ácido da casca de amendoim	26
3.2. Procedimento experimental.....	26
3.2.1. Pirólise rápida de casca de amendoim	26

3.3. Métodos analíticos.....	27
3.3.1. Casca de amendoim: caracterização bromatológica	27
3.3.2. Análise da Composição lignocelulósica	27
3.3.3. Análise ICP-OES	28
3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
3.3.5. Análise térmogravimétrica (TG/DTA)	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1. Caracterização bromatológica da casca de amendoim	29
4.2. Conversão termoquímica da casca de amendoim.....	30
4.3. Produção de Levoglucosana	35
4.4. Produtos pirolíticos relevantes derivados da lignina e hemicelulose ...	44
5. RESUMO E CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÊNDICES.....	65
Apêndice A- Pirogramas das amostras não tratadas	66
Apêndice B- Pirogramas das amostras tratadas	78
Apêndice C- Capítulo de livro publicado	90
Apêndice D - Artigo publicado na revista Waste Biomass Valorization	133

RESUMO

Silva, Nathalia Ribeiro Ferreira da; D.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro; Janeiro de 2021; PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL: CASCA DE AMENDOIM; Professor Orientador: Dr. Victor Haber Perez. Coorientador: Dr. Eurípedes Garcia Silveira Júnior.

A casca do amendoim é o principal resíduo do beneficiamento desta leguminosa. Este resíduo representa cerca de 20% do peso da colheita do amendoim. Uma importante alternativa de aplicação deste material é a transformação termoquímica para formar produtos de alto valor agregado. Desta forma, o presente trabalho submeteu a casca de amendoim à pirólise rápida utilizando equipamento de Py-GC/MS com temperaturas de 350 a 600 °C para produção de Levoglucosana. Antes da pirólise, foi realizada lavagem com solução de ácido acético (10% em peso) nas cascas de amendoim para a lixiviação de metais alcalinos e alcalinos terrosos. A utilização de pré tratamento ácido, bem como os parâmetros utilizados na pirólise se mostraram eficientes na produção de levoglucosana uma vez que o teor deste açúcar foi maior após o pré tratamento em todas as temperaturas avaliadas. No entanto, o maior rendimento de levoglucosana ocorreu quando utilizado temperatura de pirólise de 550°C, com teor deste açúcar correspondendo cerca de 35% em peso da fração volátil produzida. Este rendimento obtido a partir da casca de amendoim tratada se mostrou 9 vezes superior ao rendimento obtido a partir da biomassa não tratada. Resultados da análise da estrutura tecidual das cascas de amendoim realizadas por meio de Microscopia eletrônica de varredura antes e após o tratamento ácido demonstraram que as estruturas celulares foram

danificadas com o tratamento ácido, o que favoreceu a remoção dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na casca de amendoim. O tratamento ácido também alterou a formação de outros produtos pirolíticos como os compostos fenólicos formados a partir da lignina como: Fenol, Guaiacol, Etilguaiacol, Siringol e Catecol que diminuíram após tratamento ácido, enquanto Vanilina, Eugenol, Cresol, 4- metilciclohexanona, furfural e acetaldeído aumentaram em relação a biomassa não tratada. Com isto, os resultados obtidos mostraram o potencial da casca de amendoim como importante alternativa para a produção de açúcar pirolítico por processo termoquímico com foco na produção de biocombustíveis e/ou compostos de valor agregado.

ABSTRACT

Silva, Nathalia Ribeiro Ferreira da; D.Sc., State University of the North Fluminense Darcy Ribeiro; Janeiro de 2021; LEVOGLUCOSAN PRODUCTION FROM AGROINDUSTRIAL WASTE: PEANUT SHELL; Advisor: PhD. Victor Haber Perez. Co-advisor: PhD. Eurípedes Garcia Silveira Júnior.

The peanut shell is the main residue of the processing of this legume. This residue represents about 20% of the weight of the peanut harvest. An important alternative for the application of this material is the thermochemical transformation to form products with high added value. Thus, the present work submitted the peanut shell to rapid pyrolysis using Py-GC / MS equipment with temperatures from 350 to 600°C for the production of Levoglucosana. Before pyrolysis, washing with acetic acid solution (10% by weight) was carried out on the peanut shells for the leaching of alkali and alkaline earth metals. The use of acid pretreatment, as well as the parameters used in pyrolysis, proved to be efficient in the production of levoglucosan since the content of this sugar was higher after pretreatment at all temperatures evaluated. However, the highest yield of levoglucosan occurred when a pyrolysis temperature of 550 °C was used, with the content of this sugar corresponding to about 35% by weight of the volatile fraction produced. This yield obtained from the treated peanut shell proved to be 9 times higher than the yield obtained from the untreated biomass. Results of the analysis of the tissue structure of the peanut shells performed by scanning electron microscopy before and after the acid treatment demonstrated that the cell structures were damaged with the acid treatment, which favored the removal of the alkaline and alkaline earth metals present in the shell peanut butter. The acid treatment also altered the formation of other pyrolytic products such as phenolic compounds formed from lignin, such as:

Phenol, Guaiacol, Ethylaciacol, Syringol and Catechol, which decreased after acidic treatment, while Vanillin, Eugenol, Cresol, 4-methylcyclohexanone, furfural and acetaldehyde increased in relation to untreated biomass. With this, the results obtained showed the potential of peanut shells as an important alternative for the production of pyrolytic sugar by a thermochemical process with a focus on the production of biofuels and/or value-added compounds.

1. INTRODUÇÃO

O setor agroindustrial gera toneladas de resíduos todos os dias. Tais resíduos quando descartados de modo inadequado podem representar danos ao meio ambiente. Atualmente, grande parte de resíduos são utilizados em caldeiras para geração de calor/energia para aproveitamento da própria indústria. Contudo, resíduos vegetais podem ser reprocessados com grande potencial para produção de produtos químicos ou insumos de interesse de diferentes indústrias com alto valor agregado. O reaproveitamento de resíduos pela própria indústria tem sido amplamente discutido dentro do conceito de economia circular. Tal economia contribui para o desenvolvimento da própria indústria através da inserção de seus resíduos dentro do processamento, contribuindo para a sustentabilidade da mesma (Bocken et al., 2017).

A utilização de recursos fósseis ainda é muito importante na produção de energia, sobretudo na produção de combustíveis, no entanto, o esgotamento destes recursos será um fator limitante a utilização destes no futuro. No mais, o aspecto mais latente a utilização de recursos fósseis é a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera promovida pela utilização de combustíveis fósseis. Diante disto, muitas medidas foram adotadas para a produção e utilização de biocombustíveis (combustíveis produzidos a partir de materiais renováveis). No entanto os insumos utilizados na produção dos biocombustíveis não devem competir com a indústria alimentícia como no caso de biocombustíveis de primeira geração que são produzidos a partir de óleos vegetais e açúcares, o que pode gerar uma crise de abastecimento. Desta forma, muitas pesquisas são realizadas

com o intuito de produzir biocombustíveis de segunda geração, ou seja, biocombustíveis produzidos a partir de resíduos gerados em grandes volumes na própria agroindústria, ou materiais alternativos com capacidade de produção em grandes volumes (Requena et al., 2011; Kumar et al., 2009).

O amendoim (*Aracis hypogaea L.*) é um importante produto agroindustrial muito consumido no Brasil e no mundo com grande importância econômica. No Brasil, a safra 2018/2019 atingiu 564 mil toneladas (CONAB, 2020), e no cenário global 46 milhões de toneladas (USDA, 2019). A cultura do amendoim tem como principal resíduo a casca que representa cerca de 20% do peso total da colheita (Fermanelli et al., 2020). Desta forma, a casca de amendoim é um resíduo gerado em grandes quantidades, podendo ser utilizado para a produção de energia.

Muitas tecnologias podem ser aplicadas na bioconversão de biomassa lignocelulósica em diferentes produtos de interesse. Dentre estas, os tratamentos termoquímicos como: combustão, torrefação, gaseificação e pirólise têm sido amplamente utilizados. A pirólise vem ganhando destaque dentre os tratamentos uma vez que resulta em diferentes produtos com elevado valor agregado. Este é o tratamento termoquímico que expõe o produto a temperaturas entre 350-600°C na ausência de oxigênio, os produtos gerados nestes processos são bio-óleo, biogás e carvão. Contudo, a aplicação de pré-tratamentos assim como as condições de tratamento adotadas promove a otimização do rendimento do produto desejado (Bridgwater, 2012).

Um importante produto da pirólise de biomassa lignocelulósica é a Levoglucosana, um açúcar anidro produzido a partir da pirólise da celulose. Este açúcar é alvo de muitas pesquisas pois pode ser fermentado para a produção de biocombustíveis. Diferentes biomassas lignocelulósicas têm sido utilizadas em sua produção assim como diferentes pré-tratamentos e parâmetros durante o tratamento como a temperatura, tempo de residência entre outros (David et al., 2018).

Isto exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar e intensificar a produção de Levoglucosana a partir da pirólise rápida da casca de amendoim, utilizando lavagem com ácido acético como pré-tratamento de biomassa e a temperaturas de pirólise de 350 a 600 °C.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Nosso grupo de pesquisa possui diversos trabalhos no tema de energia renovável. Dentre estes, alguns reportam a produção de energia e produtos químicos através da biomassa residual agroindustrial. No ano de 2021, publicamos um capítulo de livro cujo objetivo foi abordar aspectos referentes ao uso de biomassa lignocelulósica para produção de biocombustível a partir de pirólise. O trabalho demonstra trabalhos publicados trazendo um panorama referente a: utilização de diferentes biomassas, pré-tratamentos; aplicações para os diferentes produtos pirolíticos, diferentes tecnologias utilizadas na purificação e detoxificação do bio-óleo, produção e tratamento de açúcares pirolíticos.

O trabalho também aborda aspectos referentes a obtenção de açúcares pirolíticos a partir do bagaço de cana-de-açúcar por pirólise rápida para obtenção de bioetanol em um processo no qual pode ser integrado a uma planta autônoma de produção de etanol de primeira geração.

Desta forma, o capítulo de livro vem somar informações mais abrangentes inerentes ao tema da transformação da biomassa lignocelulósica por meio de pirólise. Este trabalho encontra-se no Apêndice D no presente trabalho, e deve ser consultado como material complementar a pesquisa bibliográfica apresentada a seguir.

2.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é uma estrutura vegetal complexa, formada no processo fotossintético no qual carboidratos poliméricos são formados. A biomassa é composta por celulose (40-50%), hemicelulose (20-30%) e lignina (10-15%). A proporção destas frações pode variar conforme a fonte e outras particularidades de cada material conforme demonstrado na tabela 1. Biomassas lignocelulósicas são materiais que podem ser obtidos de diferentes fontes, como: resíduos florestais; agrícolas e agroindustriais; resíduos sólidos urbanos e resíduos industriais orgânicos (Cardenas-Toro et al., 2014; Anwar et al., 2014). A utilização de biomassas agrícolas é vantajosa uma vez que necessita menor área de cultivo em comparação a biomassa lenhosa. Outro aspecto que deve ser considerado é que grande parte da biomassa agrícolas/agroindustriais são resíduos como cascas, talos e palhas (Dhyani e Bhaskar, 2018).

A celulose é um polissacarídeo composto por moléculas de glicose dispostas em uma cadeia linear unidas através de ligações glicosídicas β - (1,4). A celulose confere resistência mecânica aos vegetais. A hemicelulose é um polímero ramificado heterogêneo composto por pentoses, hexoses e ácidos orgânicos dispostos em cadeia amorfa e ramificada. A hemicelulose envolve as fibras de celulose, desta forma, para acessar a celulose da biomassa é necessário romper a hemicelulose. Devido sua estrutura, esta fração é facilmente hidrolisada em tratamentos menos severos. A Lignina é um polímero amorfo formado por três unidades de fenilpropano interconectadas (álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool cumarílico) formando uma camada de proteção que envolve as demais frações, compondo assim a estrutura da parede celular. Além destes componentes, extrativos que são metabólitos intermediários das plantas (gorduras, fenólicos, proteínas, pectinas entre outros) e componentes inorgânicos também compõem a biomassa (Mood et al., 2013; Anwar et al., 2014; Dhyani e Bhaskar, 2018; Li et al., 2020).

Tabela 1. Composição lignocelulósica de diferentes biomassas.

Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Referência
Madeira de pinheiro	39,46	19,77	27,84	(Li et al., 2013)
Madeira de eucalipto	48,08	24,02	-	(Chang et al., 2013)
Capim elefante	33,10	26,85	10,58	(Braga et al., 2017)
Bagaço de cana	30,90	28,20	9,60	(Savou et al., 2018)
Casca de arroz	41,52	14,04	33,67	(Bakar et al., 2013)
Casca de amendoim	35,08	10,48	25,06	(Wang et al., 2020a)
Palha de trigo	22,00	42,00	30,00	(Crombie et al., 2014)
Espiga de milho	36,50	13,10	24,70	(Sattar et al., 2020)

Biomassas lignocelulósicas têm sido objeto de diversas pesquisas, pois representam uma alternativa sustentável e renovável à utilização de recursos fósseis para diferentes finalidades como: produção de produtos de alto valor agregado, geração de energia tanto para combustão direta bem como por meio de tecnologias avançadas de conversão como a geração de eletricidade ou a produção de biocombustíveis. Estes representam importantes destinos a estes materiais (de Moraes et al., 2017).

Outro ponto importante para a utilização deste recurso é que a produção de materiais lignocelulósicos não competem com a produção de alimentos, pelo contrário, a produção de alimentos gera grandes volumes de biomassa lignocelulósica residual provenientes da agroindústria (Tu e Hallett, 2019). A estimativa de geração anual de biomassa é de $1,8 \times 10^{11}$ toneladas (Kan et al., 2016).

O Brasil é um grande produtor agroindustrial e com isto, gera grandes volumes de biomassas lignocelulósicas residuais. Em 2007, o Ministério de Minas e Energia avaliou a oferta mássica destes materiais e projetou a oferta para até o ano de 2030. A previsão é de 1196 milhões de toneladas de resíduos agrícolas e 207 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais como bagaço de cana e casca de arroz (Ministério de Minas e Energia., 2007).

Um dos desafios à utilização da biomassa é a baixa densidade, o que dificulta o armazenamento, transporte, além de dificultar a transferência de calor. Uma alternativa para solucionar estes problemas é a compactação da biomassa, tornando-a mais adequada para processos termoquímicos pois reduz a umidade, aumentando a densidade energética (Kumar et al., 2020).

2.2. Tendências mundiais e recursos renováveis

Um conceito que vem ganhando força nos últimos anos é a economia circular, na qual os resíduos gerados na indústria são reinseridos na cadeia produtiva. Este modelo de economia vem sendo considerado um modelo para promoção da sustentabilidade sobretudo na produção de energia. Uma vez que a economia linear anteriormente utilizada gerava grandes volumes de resíduos. Este modelo se torna insustentável uma vez que o aumento da população gera maior demanda de matéria prima. Desta forma, o reaproveitamento de resíduos representa uma importante alternativa que contribui no sentido de amenizar tal problema (Zabaniotou., 2018; Vea et al., 2018; korhonen et al., 2018).

Mediante o esgotamento de recursos fósseis e todo o problema ambiental inerente ao seu uso como a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera. Têm-se buscado cada vez mais novas fontes de energias renováveis e menos poluentes. Neste sentido, em 2009 a União Europeia estabeleceu como meta para 2020 que a utilização de no mínimo 20% da energia total nestes países fosse proveniente de fontes renováveis, assim como garantir a adição de 10% de biocombustíveis nos combustíveis para transporte. Todavia, em 2016 mediante novas perspectivas de sustentabilidade e problemas ambientais, a União Europeia adotou como nova meta o mínimo de 27% de participação de energia renovável do total de energia produzida até 2030 (Zabaniotou., 2018).

No ano de 2008, a adição de biodiesel puro no óleo diesel passou a ser obrigatório. Neste ano, a porcentagem de biodiesel adicionado era de 2%. Com o passar dos anos, este teor aumentou. No ano de 2019, a mistura obrigatória passou a ser de 11%. A partir de março de 2020 a mistura obrigatória passou a ser 12% no total de óleo diesel, aumentando a demanda de biocombustíveis (ANP, 2020a). Desta forma, a produção de biodiesel em 2019 foi de 37.116.825 barris, um valor aproximadamente 5,05 vezes maior que a produção do ano de 2008 (ANP, 2020b).

O Brasil é uma referência na produção e utilização de biocombustíveis.

Sendo o terceiro maior produtor de biocombustíveis e o país com a matriz energética mais sustentáveis no qual o uso de energias renováveis totalizam cerca de 43% (da Silva e Castañeda-Ayarza, 2021).

O etanol é um biocombustível de grande importância no Brasil, o país é o segundo maior produtor mundial deste biocombustível, sendo o Estados Unidos o maior produtor. A produção nacional de etanol na safra 2019/2020 foi de 35,58 bilhões de litros. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, desta forma, a produção mundial é produzida a partir da cana-de-açúcar. No entanto, nos últimos anos outra cultura tem sido destinada a produção de etanol, o milho. A produção de etanol de milho no passado foi de 1,6 bilhão de litros (UDOP, 2020). A produção nacional de etanol de milho é uma importante alternativa para complementar a produção do etanol de cana-de-açúcar principalmente na sua entressafra (Silva e Castañeda-Ayarza, 2021).

2.3. Amendoim: sua importância e aspectos agrícolas

O Amendoim é uma leguminosa, ou seja, uma semente que se forma no interior de vagens. A planta do amendoim (*Arachis hypogaea Linn*) é nativa do sul da América, é uma planta anual e está distribuída nas regiões tropicais, subtropicais e temperadas quentes. Os maiores produtores de amendoim são China e Índia, que juntas são responsáveis por aproximadamente 60% da produção mundial. Na América do Sul, O Brasil e Argentina são os maiores produtores de amendoim (Nautiyal, 2002).

A produção mundial de amendoim na safra de 2018/2019 foi cerca de 46 milhões de toneladas (USDA, 2019). No Brasil, sua produção ocorre em diferentes regiões do país, porém o estado de São Paulo foi responsável por mais de 90% da produção da safra de 2018/2019 (CONAB, 2019). Esta cultura vem crescendo conforme pode ser observado na Figura 1, com produção nacional de 564 mil toneladas na safra 2018/2019 (CONAB, 2020). A cadeia produtiva do amendoim inclui etapas de manejo agrícola, pós-colheita, processamento industrial e distribuição de produtos para o consumidor final. Em seguida, durante o seu processamento, a geração de casca residual representa cerca de 20% do peso total da colheita (Fermanelli et al., 2020), implicando assim uma alta disponibilidade desse resíduo agroindustrial que pode ser utilizado para produção de energia.

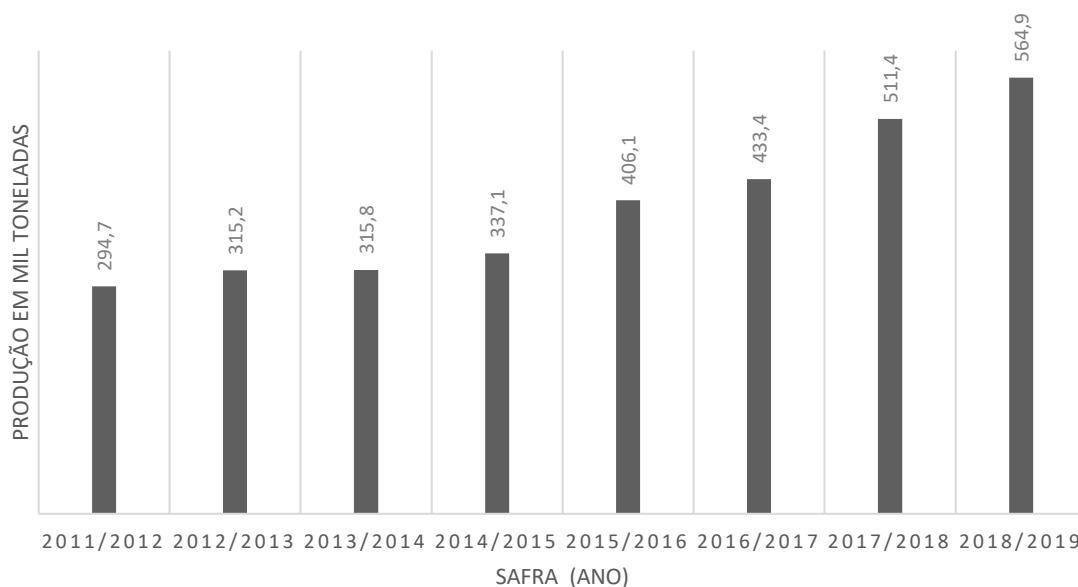


Figura 1. Evolução da produção nacional de amendoim expresso em mil toneladas.

O amendoim é amplamente consumido em todo o mundo, seja na sua forma integral, torrado ou como ingrediente na produção de diferentes alimentos como pastas, produtos de confeitarias, barras nutricionais, etc. Este é um alimento considerado nutricionalmente denso pois apresenta elevado teor de proteína, carboidrato e óleos de elevado valor nutricional conforme demonstrado na Tabela 2 (Davis e Dean, 2016)

O amendoim é mais acessível e apresenta maior teor de proteína que nozes e castanhas. Desta forma este representa um importante alimento para o combate à desnutrição em países em desenvolvimento. Devido seu alto valor proteico como apresentado na Tabela 2, o consumo de amendoim também é uma importante alternativa para pessoas que não consomem proteína animal. Os aminoácidos presentes no amendoim são mais facilmente digeridos, do que os aminoácidos presentes na soja, um alimento amplamente utilizado como fonte de proteína na alimentação vegetariana (Bonku e Yu, 2020),

Tabela 2. Composição nutricional de amendoim cru em gramas por 100 gramas de amendoim (UNICAMP, 2011).

Composição	(%)
Umidade	6,4
Proteína	27,2
Lipídeos	43,9
Carboidrato	20,3
Fibra Alimentar	8,0
Cinzas	2,2

O consumo de amendoim está relacionado a diversos benefícios a saúde humana. Conforme pode ser observado na Tabela 2 o amendoim é um alimento com elevado teor de lipídios. Muitos destes benefícios são provenientes do perfil lipídico do óleo de amendoim, o qual apresenta elevado teor de ácidos graxos insaturados, sobretudo na forma de triglicerídeos monoinsaturados, que representam em torno de 54% dos lipídeos, com elevado teor de ácido oleico e linoleico (Bonku e Yu, 2020). Diante disto, o consumo de óleo de amendoim apresenta alguns benefícios a saúde humana como a redução do lipoproteínas LDL no sangue reduzindo assim a formação de placas de ateroma e suas complicações, o que reduz o risco de doenças cardiovasculares (Kris-Etherton et al, 2008; O'Byrne et al., 1997).

Além dos macronutrientes, o amendoim também contém substâncias importantes que atuam como reguladoras de diversas funções metabólicas como as vitaminas e minerais. A concentração destas substâncias no amendoim é variável de acordo com uma série de fatores como o solo em que é cultivado, cultivares, e o grau de maturação, por exemplo. No entanto, de modo geral o amendoim apresenta elevados teores de vitamina B e E (tocoferol), o tocoferol é um importante antioxidante, o que ajuda a manter a qualidade do óleo bem como seu consumo traz benefícios à saúde. O amendoim também é uma importante fonte de minerais na alimentação humana e necessitam ser consumidos em maior quantidade como potássio, sódio, magnésio, cálcio e fósforo; E também

apresentam minerais que são necessários em menor quantidade como zinco, ferro, cobre e selênio (Toomer, 2017).

2.3.1. Casca de amendoim

A casca é o principal resíduo do processamento do amendoim. Pode-se estimar que a geração deste resíduo na safra 2018/2019 foi de 112,8 mil toneladas no Brasil. Diante disto, Perea-Moreno et al., (2018) propôs a utilização deste material como biocombustível sólido para geração de calor e ou eletricidade; como uma alternativa à utilização de combustíveis fósseis. A casca de amendoim apresenta elevado valor de aquecimento (18.547 MJ / kg). Um importante benefício na aplicação de casca de amendoim para este fim é que diferente de muitos materiais, este apresenta baixo teor de umidade (cerca de 5,79%) o que permite sua utilização direta, sem secagem prévia. Porém o depósito de cinzas, sobretudo os metais alcalinos presentes favorecem a corrosão das tubulações e das paredes das caldeiras.

A casca do amendoim tem sido utilizada em diversas pesquisas que buscam o aproveitamento deste resíduo para produzir substâncias de alto valor agregado a partir dele. A casca do amendoim apresenta em sua composição proteínas, lipídeos e uma série de substâncias com propriedade antioxidante como polifenóis e flavonoides podendo assim ser utilizado na indústria de alimentos, farmacêutica e de cosméticos (Aktar et al., 2014; Wang et al., 2020a).

Arumugam et al., (2018) produziram oligossacarídeos a partir do xilano (xilooligossacarídeos) presente na casca de amendoim. Os oligossacarídeos são açúcares de baixo grau de polimerização que quando consumidos causam uma série de benefícios na saúde humana. Os oligossacarídeos foram produzidos por meio da extração do xilano com uso de substância alcalina e transformação em oligossacarídeos por enzima xilanase. Rico et al., (2018) também produziram oligossacarídeos a partir da auto-hidrólise deste material. Com este tratamento, a hemicelulose que compõe a biomassa foi despolimerizada produzindo xilooligossacarídeos de diferentes graus de polimerização.

A casca de amendoim tem sido amplamente usada como biomassa lignocelulósica para pirólise. Diversos estudos transformam a casca de amendoim para produzir diferentes produtos pirolíticos com diferentes aplicações. Tais estudos estão descritos no tópico a seguir.

2.4. Transformação termoquímica da biomassa

A biomassa lignocelulósica pode ser utilizada como fonte de energia de duas formas: através da combustão direta gerando calor que pode ser utilizado diretamente ou convertido em energia; ou através da transformação da biomassa em biocombustíveis ou hidrocarbonetos valiosos por meio de métodos bioquímicos ou termoquímicos (Dhyani e Bhaskar, 2018).

Tais métodos promovem a despolimerização da biomassa produzindo açúcares e outros produtos. Os métodos mais adotados na produção de açúcares a partir de biomassa lignocelulósica são hidrólises enzimática ou ácida. Nestes processos a celulose e hemicelulose são clivadas em glicose e xilose. No entanto, tais métodos apresentam desvantagens que dificultam sua aplicação em escala industrial, como: custo elevado e baixa taxa de hidrólise, no caso dos métodos enzimáticos. Já o método com ácido envolve o difícil manuseio de ácidos e dificuldades em sua reciclagem (Jiang et al., 2019).

Uma alternativa ao uso destes métodos é a utilização de métodos termoquímicos, estes também são eficientes na desconstrução da biomassa em compostos de interesse para diferentes fins como a produção de combustível e produtos para indústria química. Estes métodos incluem principalmente a combustão, torrefação, gaseificação e pirólise. A combustão é utilizada com finalidade de produzir calor ou energia, esta reação ocorre na presença de oxigênio. Biomassas vegetais como resíduos florestais são amplamente utilizados para este fim. A torrefação é o tratamento termoquímico que é realizado na ausência de oxigênio. A temperatura utilizada é entre 200-300°C e principal produto obtido é o biocarvão. A gaseificação ocorre em temperaturas acima da pirólise, entre 790 e 900°C, o principal produto é uma mistura de gases contendo principalmente CO, CO₂, H₂ e CH₄ (Bridgwater, 2003; Fuad et al., 2019; Kan et al., 2016).

A casca de amendoim pode ser utilizada para a produção de gás combustível de alta qualidade, com elevado teor de calor podendo ser utilizado para fins energéticos e de aquecimento. O Nisamaneen et al., (2015) propõem uma unidade térmica integrada na qual o gás na temperatura de gaseificação retorna para os locais de secagem e pirólise.

A combustão não é uma tecnologia ambientalmente atrativa uma vez que esta promove grande liberação de gases de efeito estufa e baixo aproveitamento

do potencial energético da biomassa. No entanto, a pirólise é uma importante alternativa para aproveitamento de recursos renováveis com formação de uma série de compostos com diferentes aplicações. A formação de gases de efeito estufa na pirólise é consideravelmente menor quando comparado quando comparado a combustão (Zabaniotou, 2018).

2.5. Pirólise

A pirólise é a transformação da matéria orgânica por aquecimento sob temperaturas entre 350°C e 600°C sem a presença de oxigênio. Este processo desconstrói a biomassa produzindo uma fração sólida, o biocarvão; e gases condensáveis e não condensáveis. A fração condensável resulta num líquido conhecido como bio-óleo (Dhyani e Bhaskar, 2018; Zhou et al., 2013b). Este tratamento termoquímico apresenta vantagem em relação a auto-hidrólise ou hidrólise ácida pois não gera resíduos, considerando que removido o produto de interesse, o bio-óleo, bio-carvão e biogás podem ser utilizados na produção de energia, carvão ativado, ou outros produtos químicos.

A distribuição dos diferentes produtos da pirólise varia conforme as condições adotadas no tratamento, sendo classificada como pirólise rápida e pirólise convencional conforme o tempo de residência dos vapores e taxa de aquecimento. A utilização de temperaturas mais amenas e maiores tempos de residência favorecem a formação de biocarvão; Temperaturas mais altas e tempos de residência mais longos favorecem a formação de biogás; E tempos de residência mais curto (pirólise rápida) favorecem a formação de bio-óleo (Bridgwater, 2012). Na pirólise rápida, o rendimento dos produtos são 60 a 75% da massa de biomassa em bio-óleo, 15 a 25% em carvão e 10 a 20% em gases não condensáveis. A pirólise rápida reduz a formação de compostos não condensáveis (Dhyani e Bhaskar, 2018; Li et al., 2013).

O tamanho da partícula de biomassa é um importante parâmetro, sobretudo na pirólise rápida, uma vez que alta taxa de aquecimento e de transferência de calor requer partículas menores com até 3mm pois a biomassa lignocelulósica apresenta baixa condutividade térmica (Bridgwater, 2012).

Outros aspectos também influenciam nos produtos formados na pirólise como a interação entre os componentes da biomassa lignocelulósica que influencia

na temperatura de desconstrução da biomassa. A celulose é o composto mais estável, sua desconstrução ocorre em temperaturas entre 220- 315°C. A hemicelulose é desconstruída em temperaturas entre 315-400°C. A desconstrução da lignina ocorre em ampla faixa de temperatura entre 150 a 900°C. O maior teor de açúcar é obtido a partir da fração celulósica, desta forma, a presença de celulose e hemicelulose faz com que a celulose se desconstrua formando outros componentes como compostos de baixo peso molecular como o furfural, e ácido acético (Jiang et al., 2019).

2.5.1. Biogás

Dentre os produtos da pirólise, o bio gás é formado em menor proporção, cerca de 13% do peso dos produtos na pirólise rápida. O tratamento termoquímico que objetiva a produção de gás é a gaseificação, com rendimento de gás a cerca de 85% (Bridgwater., 2003). Os gases não condensáveis formados a partir da pirólise de biomassa lignocelulósica são compostos por dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, metano e outros hidrocarbonetos leves. A composição dos gases formados altera de acordo com os parâmetros adotados na pirólise. O biogás tem aplicação de maior relevância na geração de eletricidade, (Neves et al., 2011).

2.5.2. Biocarvão

Outro importante produto pirolítico que vem sendo muito estudado com diferentes aplicações é o biocarvão. As condições e parâmetros adotados na pirólise deste material alteram os rendimentos do produto bem como produzem biocarvão com diferentes propriedades. Algumas características do biocarvão são: alta proporção de superfície/volume, porosidade, capacidade de adsorção de substâncias tóxicas, capacidade de retenção de água e nutrientes. De acordo com essas características o biocarvão tem sido muito utilizado em tratamentos do solo e água. Sua aplicação no solo é uma importante finalidade para este produto pois além de atuar como fertilizante, o biocarvão também promove a retenção do carbono no solo reduzindo assim a emissão de gases de efeito estufa. (Amim et al., 2016; Ubando et al., 2014)

Recentemente, o biocarvão produzido a partir da casca de amendoim tem

sido amplamente pesquisado. Estudos visam principalmente a produção de biocarvão com alta capacidade de adsorção como por exemplo a produção de carvão ativado (Wang et al., 2020a), aplicação como adsorvente de metais pesados no solo (Chao et al., 2018), para tratamento de águas residuárias visando a remoção de substâncias tóxicas como cloranfenicol (Yang et al., 2020a), tricloroetileno (Ahmad et al., 2012) e metais pesados (Witek-Krowiak et al., 2001; Tao e Xiaoqin, 2008; Shan et al., 2020),

Outras finalidades têm sido atribuídas ao uso de biocarvão produzido a partir da casca de amendoim. Diedhiou et al., (2019) submeteram o biocarvão a gaseificação para produção de gases para alimentação de unidade de queima de tijolos. O biocarvão também tem sido utilizado para a produção de baterias de lítio devido a estrutura microporosa que permite que o lítio se acomode nesta estrutura (Zhou et al., 2018; Murali et al., 2019). Produção de catalisadores de carbono magnéticos que auxiliam na purificação de águas residuárias (Zhou et al., 2015).

2.5.3. Bio-óleo

O bio-óleo é o produto da pirólise obtido a partir da condensação de vapores ou aerossóis. Este é um líquido marrom escuro composto de uma mistura complexa de hidrocarbonetos oxigenados como os açúcares, água, entre outros. As condições de tratamento que alcançam máximos rendimentos de bio-óleo é a utilização de pirólise rápida, em temperaturas em torno de 500°C (Bridgwater et al., 2003; Bridgwater, 2012).

A utilização do bio-óleo apresenta algumas vantagens como a praticidade, no transporte, armazenamento e processamento deste produto e mais economia quando comparado à biomassa sólida que o origina. O bio-óleo pode ser utilizado na alimentação de motores, turbinas, caldeiras e gaseificadores. No entanto, não é possível a utilização direta do bio-óleo como combustível de transporte devido suas propriedades físicas e químicas. Pois o bio-óleo bruto apresenta alto teor de oxigênio (20-50% em peso); alta acidez (pH 2,5-3), alto teor de água (10-60% do peso). Esta composição faz com que o bio- óleo seja um produto instável termicamente e quimicamente, corrosivo e com baixo valor de aquecimento. Para a transformação do bio-óleo em combustíveis e outros produtos químicos de interesse, etapas de refino são adicionadas ao processo. Outras medidas

comumente utilizadas na otimização do processo de pirólise são: remoção dos minerais com lavagens ácidas, adição de catalisadores que direcionam a formação de produtos de interesse, condensação a fim de reduzir os teores de água e ácido no óleo, e melhoramento catalítico do óleo (Han et al., 2019; Kersten e Garcia-Perez, 2013; Zhang et al., 2018).

Uma tecnologia que vem sendo estudada na produção de bio-óleo é a pirólise assistida por micro-ondas. Diversos fatores influenciam no rendimento dos produtos da pirólise como: a temperatura, potência, uso de catalisadores, configurações do reator entre outros. Melhores rendimentos são alcançados com a utilização de absorvedores de micro-ondas, estes absorvem, armazenam e transformam energia de micro-ondas em energia térmica. Alguns absorvedores são: materiais carbonáceos, carbonato de silício, carvão ativado ou mesmo o próprio biocarvão, o que torna esta tecnologia mais viável economicamente. Alguns Catalisadores também podem ser utilizados melhorando o rendimento e a qualidade do bio-óleo. Algumas substâncias atuam como catalisadores e absorvedores de micro-ondas melhorando o processo e aumentando o rendimento de bio-óleo. Economicamente esta tecnologia é considerada altamente escalável podendo ser considerada para a comercialização sobretudo na produção de biocombustíveis. Otimizações no processo podem ser realizadas, com consequentes reduções de energia e no uso de catalisadores ou absorvedores de micro-ondas (Mutsengerere et al., 2019).

Segundo Fermanelli et al., 2020 o bio-óleo produzido a partir da casca de amendoim é um promissor produto para ser utilizado na produção de energia pois apresenta elevado valor de aquecimento (4923 Kcal/kg). Fermanelli et al., (2020) atingiram o rendimento máximo de bio-óleo a 500°C (50,7% do peso). As cascas de amendoim foram apenas lavadas com água e secas a 105°C para remoção de sujidades provenientes do solo, nenhuma outra substância química foi utilizada como tratamento. Os autores não citam a formação de açúcares pirolíticos e sim a formação de furfural e hidroximetilfurfural.

Mamaeva et al., 2016 utilizaram a casca de amendoim para produzir bio-óleo rico em fenólicos através da pirólise catalítica por micro-ondas usando carvão ativado e carvão de lignita como receptor e catalisador de micro-ondas. Este tratamento produziu bio-óleo com 61,2% de compostos fenólicos à 300°C

Messina et al., (2017a) publicaram um estudo comparando a pirólise

convencional com a pirólise catalítica usando zeólitos naturais modificados com objetivo de produzir bio-óleo mais estável. Neste estudo, os autores puderam observar que o uso de catalisadores reduziu consideravelmente o teor de açúcares na bio-óleo. No mesmo ano, estes autores publicaram outro trabalho utilizando a casca de amendoim como biomassa para produção de bio-óleo e biocarvão. Eles utilizaram pré-tratamento com ácido clorídrico (10%) para a remoção de minerais, produzindo bio-óleo e biocarvão de alta qualidade com potencial para produção de biocombustíveis e materiais adsorventes respectivamente (Messina et al., 2017b).

Wang et al., (2020b) utilizaram diferentes biomassas para a produção de levoglucosana com a utilização de pré-tratamento hidrotérmico. Os resultados demonstraram que a casca de amendoim é a biomassa mais promissora para a produção de levoglucosana dentre as biomassas estudadas, uma vez que alcançou maior rendimento deste açúcar.

2.5.4. Açúcares pirolíticos

Dentre os principais açúcares anidros formados a partir pirólise da celulose estão a Levoglucosana (1,6-anidro- β -d-glucopiranoose) e celobiose (1,6- anidro- β -d-celobiose) representados na Figura 2 (Helle et al., 2007).

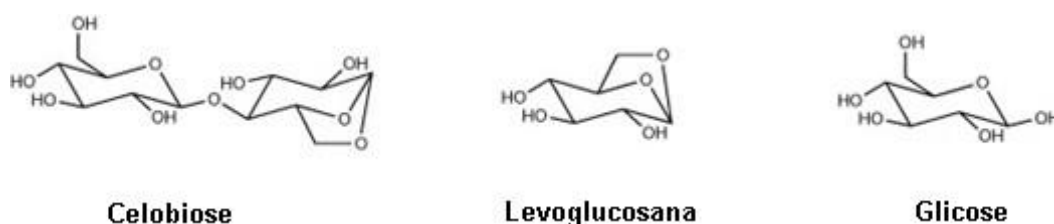


Figura 2. Representação das moléculas dos açúcares celobiose, levoglucosana e glicose.

A levoglucosana é o principal composto do bio-óleo e desperta grande interesse pois este pode ser fermentado para a produção de biocombustíveis e diferentes bioprodutos (Jiang et al., 2019; Zhang et al., 2013).

Diferentes biomassas lignocelulósicas podem ser utilizadas para a

produção de Levoglucosana conforme apresentado na tabela 3. Como este é um açúcar formado a partir da celulose, biomassas com elevados teores de celulose podem ser utilizadas para sua produção.

Zhang et al., (2013) descreve três diferentes mecanismos da formação da Levoglucosana durante a pirólise. No mecanismo de radicais livres, radicais glicose anidro são formados a partir da celulose, e estes são transformados em Levoglucosana. No mecanismo intermediário de glicose, a celulose é despolimerizada liberando unidades de glicose que sofrem desidratação formando a levoglucosana. Já o mecanismo de extremidade de corrente ocorre através de duas etapas: primeiramente ocorre a formação do intermediário da estrutura da extremidade da Levoglucosana e depois a formação da Levoglucosana a partir deste intermediário. A formação de Levoglucosana é uma reação endotérmica. Dentre os mecanismos, o de radicais livres exige maior energia de ativação. Já o mecanismo de extremidade de cadeia é o mecanismo mais viável uma vez que exige menos energia.

A pirólise pode ser dividida em reações primárias e secundárias. Nas reações primárias são formados os primeiros produtos da pirólise como: açúcares anidros (Levoglucosana e xilopiranosose por exemplo), furanos entre outros. Depois da formação destes produtos, estes seguem sofrendo reações secundárias como fragmentação e condensação aumentando a produção de biocarvão e gases. Os parâmetros adotados no processo da pirólise são decisórios no favorecimento ou não de reações secundárias, como o tempo de residência, o tipo de reator utilizado entre outros (Patwardhan et al., 2011; Perez et al., 2020). Desta forma, Yang et al., (2020b) identificaram pico de formação de açúcares anidro sobretudo Levoglucosana com cinco segundos de pirólise. Após vinte segundos foi observada uma importante redução destes açúcares, o que é explicado pela ocorrência de reações secundárias neste tempo de residência.

2.6. Tratamento ácido e otimização da produção de açúcares

A biomassa também é composta por substâncias inorgânicas como os minerais. Dentre estes, a presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos também alteram a proporção dos produtos formados. Pois atuam como catalisadores de reações secundárias e como consequência ocorre a formação de compostos de baixo peso molecular reduzindo o rendimento de bio-óleo e açúcares pirolíticos

(David et al., 2017; Patwardhan et al., 2010). Para lixiviar ou passivar estas substâncias da biomassa, estudos realizaram lavagens ou adição de ácidos diluídos. Tais pré-tratamentos foram eficientes na remoção/ passivação dos metais alcalinos e alcalinos terrosos alcançando maiores rendimentos de açúcares pirolíticos (Zhou et al., 2013a; Mourant et al., 2011). A eficiência destes tratamentos se dá por meio da remoção ou transformação destes metais alcalinos e alcalinos terrosos em sais termicamente estáveis (Rollag et al., 2019).

Estudos buscam a otimização do processo de pirólise para produzir Levoglucosana através de pré-tratamentos ácidos na biomassa. Estes pré-tratamentos consistem em lavagens e/ou adição de ácido diluído. Os mais utilizados nos trabalhos reportados pela comunidade científica são os ácidos sulfúrico e nítrico. A aplicação destes pré-tratamentos aumenta consideravelmente a produção de bio-óleo na pirólise, com isto, importantes aumentos no teor de Levoglucosana (Zhou et al., 2013; David et al., 2017)

David et al., (2017) obtiveram aumento no rendimento de Levoglucosana de 5 a 6 vezes utilizando lavagens com ácido nítrico a 0,1% seguido de adição de solução de ácido sulfúrico 0,2% antes da pirólise de bagaço de cana. A eficiência deste pré-tratamento se dá através da lixiviação ou passivação de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos presentes na biomassa. O ácido também auxilia na fragmentação dos polissacarídeos como a celulose. Além disso, este pré-tratamento reduz interações indesejáveis da celulose com outros componentes lignocelulósicos (Hong e Wang, 2009).

Outros ácidos além dos comumente utilizados também foram testados. Li et al., (2013) produziram Levoglucosana a partir da pirólise de biomassa lenhosa (*Pinus Taeda*). Com o propósito de aumentar o rendimento de Levoglucosana no bio-óleo, avaliaram a utilização de pré-tratamento ácido fosfórico com 0,1%, além disto, utilizaram um spray de água diretamente na corrente de vapor de pirólise. Estes tratamentos combinados aumentaram o rendimento de Levoglucosana em 30,7% em relação a pirólise da biomassa, produzindo 59,4% de bio-óleo contendo 10,8% de Levoglucosana. De acordo com os autores, além da desmineralização da biomassa com o tratamento ácido, a aplicação de spray de água no vapor pode ter reduzido a transformação da Levoglucosana em produtos de baixo peso molecular.

Pecha et al., (2015) também realizaram lavagem com solução de ácido nítrico 1% (peso) a fim de remover os metais alcalinos e alcalinos terrosos. Na

sequência, outros tratamentos ácidos foram realizados com o objetivo de aumentar ainda mais o rendimento de Levoglucosana. Foram avaliados diferentes ácidos neste estudo: nítrico, etanoico, sulfúrico e fosfórico. Os resultados demonstraram que embora todos os ácidos aumentaram o rendimento de Levoglucosana, os ácidos mais fortes (ácido sulfúrico, nítrico e fosfórico) alcançaram maiores rendimentos. O ácido sulfúrico 0,05% (peso) obteve o maior rendimento de açúcar, com aumento de 85% de Levoglucosana comparado ao material lavado com ácido somente e 400% comparado ao material in natura. No entanto, com o aumento da concentração do ácido sulfúrico, aumentaram as reações de desidratação o que reduziu o teor de Levoglucosana e aumentou o teor de levoglucosenona. Já a utilização dos ácidos nítrico e acético não contribuem para a desidratação da Levoglucosana e aceitam faixa mais ampla de concentração.

Já Dong et al., (2015) apontam o ácido clorídrico como o pré-tratamento mais adequado na pirólise de biomassa. Os pesquisadores avaliaram o efeito de quatro ácidos distintos (sulfúrico, clorídrico, fluorídrico e nítrico) em concentração de 3% (peso) na pirólise de bambu mossô e obtiveram maior rendimento de Levoglucosana com a utilização do ácido clorídrico. Este foi mais eficiente na remoção de compostos inorgânicos e no rompimento da estrutura química da biomassa por meio da despolimerização da celulose e/ou hemicelulose.

Dentre os diferentes tratamentos aplicados na biomassa lignocelulósica Stefanidis et al., (2015) apontam que a realização do tratamento ácido com temperatura de lavagem mais alta, em torno de 50°C, aumenta a eficiência do tratamento, pois promove maior desmineralização da biomassa em comparação ao tratamento realizado em temperatura ambiente.

Estudos avaliam a aplicação de pré-tratamento com utilização de substâncias alcalinas. Este tratamento remove a lignina da biomassa, uma vez que interrompe as ligações éster e glicosídica entre lignina e hemicelulose solubilizando assim a lignina e a hemicelulose, No entanto, diferente do tratamento ácido a utilização de substâncias alcalinas podem formar sais que reduzem a formação de açúcares anidro e diminuem o rendimento de bio-óleo (Kumar et al., 2020).

Uma importante alternativa de pré-tratamento é a torrefação. Com a aplicação deste, o bio-óleo produzido apresenta qualidade superior, o que aumenta a viabilidade econômica do processo. De modo geral, a torrefação modifica as estruturas dos componentes lignocelulósicos, diminui o oxigênio e aumenta o teor

de carbono na biomassa com menor teor de ácidos. Desta forma, este processo promove maior vida útil dos equipamentos uma vez que sofre menos corrosão ácida além de exigir menor purificação do produto obtido. Embora a utilização da torrefação como um pré-tratamento reduza o rendimento do bio-óleo, a qualidade deste produto obtido com o uso da torrefação justifica sua utilização (Dai et al., 2019; Kumar et al., 2020).

Outro pré-tratamento à pirólise de biomassa lignocelulósica é a explosão a vapor. Neste tratamento a biomassa com água é mantida sob pressão onde permanece por tempo determinado e depois é submetida à despressurização súbita promovendo a explosão da biomassa. Uma das vantagens da utilização deste tratamento é a não utilização de reagentes químicos o que pode significar menos custos. Os benefícios da aplicação deste tratamento são referentes às modificações que este promove na estrutura da biomassa, criando poros e tornando as estruturas mais acessíveis. Além de reduzir o teor de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Com isto, aumenta a eficiência do tratamento termoquímico melhorando a qualidade do bio-óleo produzido (Kumar et al., 2020; Biswas et al., 2011).

Wang et al., (2020b) avaliaram a produção de furfural e levoglucosana a partir de diferentes biomassas como casca de amendoim, caule de arroz e de milho. Os autores aplicaram pré-tratamento hidrotérmico com objetivo de remover os metais alcalinos e alcalinos terrosos bem como converter a fração hemicelulósica em furfural. A levoglucosana foi produzida a partir dos resíduos sólidos do tratamento hidrotérmico, a qual é composta por celulose. Os resultados demonstraram que a casca de amendoim foi a melhor biomassa dentre as analisadas neste estudo, com maior produção de levoglucosana e furfural.

Os rendimentos em Levoglucosana obtidos em diferentes pré-tratamentos e biomassas estão demonstrados na tabela 3. Outros exemplos de diferentes biomassas, tratamentos e respectivos rendimentos de Levoglucosana estão descritos no Apêndice D.

Tabela 3. Produção de Levoglucosana a partir de diferentes biomassas e pré-tratamentos.

Biomassa	Pré-tratamento	Característica da Pirólise	Rendimento Levoglucosana	Referência
madeira de pinheiro claro	lavagem com solução de ácido fosfórico 0,1% mantidos em 100°C por 1h.	Pirólise rápida (450°C) com aplicação de spray de água na corrente de vapor	10,79% em peso do bio-óleo	Li et al., 2013
palha de algodão	lavagem com ácido clorídrico 8%.	temperatura de 500 °C tempo de residência de 1,4 segundos.	78% do bio-óleo.	Wang et al., 2016
madeira de abeto de Douglas	tratamento ácido sulfúrico 0,05% (massa de ácido/massa de biomassa)	temperatura 500°C tempo de residência de 1 minuto.	Caumentou o rendimento em 4 vezes em relação ao material não tratado	Pecha et al., 2015
bagaço de cana de açúcar	Lavagem prévia com ácido nítrico 0,1% (m/m), posteriormente foi realizada impregnação ácida com solução de ácido sulfúrico (0,2% m/m)	temperatura de pirólise a 350 °C	aumentou o rendimento ente 5 e 7 vezes em relação ao material não tratado	David et al., 2017
Semente de goiaba	Lavagem prévia com ácido acético 10% à 90°C por 10 minutos	Temperatura de 550°C	37% de peso do bio-óleo	Silveira-Junior et al., 2020

2.7. Levoglucosana: extração do bio-óleo e purificação

O bio-óleo é um produto que contém uma série de compostos como : água, açúcares, fenóis, furanos. Para a extração da levoglucosana do bio-óleo vários solventes orgânicos, como etanol, metanol, isopropanol, entre outros têm sido usados (Oasmaa et al. 2016; Wang et al. 2016). É relatado que as condições de extração, como volume de solvente, temperatura, e o tempo de extração, pode afetar a recuperação da levoglucosana. Lian et al. (2010) extraiu a levoglucosana do bio-óleo usando misturas de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) e acetato de etila. A mistura foi agitada durante 10 minutos a 30 °C e as frações foram separadas por decantação. Os compostos indesejáveis foram separados e a levoglucosana presente na fase aquosa foi utilizada para fermentação. Em outro estudo, a extração do levoglucosana foi realizada somente com água. O procedimento ocorreu em duas etapas: uma etapa de extração com água quente e uma etapa de separação com água fria. Na primeira etapa (a 60 °C), as ligações de hidrogênio entre as estruturas de lignina presentes no bio- óleo são rompidas e a levoglucosana é liberada na fase aquosa. Depois a solução foi resfriada a 4 °C para precipitar o material oligomérico de lignina não polar, obtendo a fração aquosa suspensa rica em levoglucosana (Lian et al. 2013). Bennett et al. (2009) extraiu a levoglucosana do bio-óleo usando apenas água como solvente. As condições ideais de extração foram 41% em peso de água a 34 °C e uma concentração de até 88g/ L de levoglucosana (Bennett et al. 2009). Tais métodos removem a fase aquosa na qual a levoglucosana está presente. Porém outros compostos que inibem o processo fermentativo podem estar presentes como o furfural, ácido acético, compostos fenólicos. Desta forma, é necessário realizar a remoção ou inativação destes compostos tóxicos (Perez et al., 2020)

Várias estratégias têm sido usadas para remover produtos químicos indesejáveis como por exemplo o uso de carvão ativado, decapagem de ar, superliming, extração de solvente, ozonização (Chan e Duff 2010; Wang et al. 2012; Liaw et al., 2016). Entre esses métodos, alguns são específicos para certos tipos de compostos, portanto, às vezes é necessário combinar dois ou mais métodos (Lian et al. 2010). No entanto, existe a necessidade de desenvolver métodos capazes de remover inibidores de forma seletiva, menos oneroso e com perda mínima de açúcares (Jiang et al. 2019).

Para a produção de diferentes produtos a partir da levoglucosana por meio de processos fermentativos, a levoglucosana deve passar por processo de hidrólise originando a glicose que é diretamente fermentada. Bennett et al. (2009) relataram as melhores condições para hidrólise de levoglucosana (125 °C, para 44 minutos usando H₂SO₄ 0,5 mol/L) que resultou em um rendimento máximo de glicose. A temperatura foi o parâmetro mais significativo nesta reação porque o aumento da temperatura da reação para 130 °C aumentou a taxa de reação resultando em posterior degradação do açúcar. A reação de hidrólise do levoglucosana é uma reação estequiometricamente equimolar, ou seja, um mol de levoglucosana produz um mol de glicose (Sukhbaatar et al. 2014); No entanto, a concentração de glicose é maior do que a concentração inicial de levoglucosana. Este fato é atribuída à hidrólise de celobiosana ou outras formas oligoméricas de anidro-açúcares presentes no bio - óleo (Yu e Zhang 2003). Mais informações referentes a produção, purificação, hidrólise e fermentação de açúcar produzido a partir da levoglucosana está descrito no Apêndice D.

2.8. Aspectos econômicos

Um fator determinante para a aplicação da pirólise de biomassa como tecnologia para produção de açúcares, biocombustíveis e outros produtos de interesse é o custo desta tecnologia. Embora a utilização de resíduos florestais, agroindustriais ou mesmo urbano represente uma importante alternativa para o meio ambiente, o custo da transformação termoquímica destes materiais é um fator determinante para sua aplicação.

Jaroenkhasemmesuk e Tippayawong, (2015) avaliaram os custos da produção de bio-óleo bruto por pirólise de biomassa como 30- 35 baht por dm³ (moeda Tailandesa) o que corresponde a aproximadamente e 4,8- 5,6 reais. Um valor pouco atrativo em comparação a outros trabalhos. Os pesquisadores apontam a perda de energia no processo um fator limitante para alcançar valores mais atrativos, bem como o aumento no rendimento de bio-óleo obtido. Um fator importante citado pelos pesquisadores é o incentivo governamental com auxílios tecnológicos e orçamentários para a ampla utilização deste método.

Brigagão et al., (2019) avaliaram economicamente três tratamentos termoquímicos de espiga de milho para produção de diferentes formas de energia: a gaseificação, a combustão e a pirólise rápida. A pirólise apresenta menor

lucratividade dentre os três tratamentos. No entanto, é o tratamento que requer menor investimento e apresenta retorno financeiro mais rápido quando comparado aos demais tratamentos. Ramirez e Rainey, (2019) avaliou aspectos econômicos da liquefação, gaseificação e pirólise de biomassa lignocelulósica (cana de açúcar). Os pesquisadores também apontaram a pirólise como menor custo de implantação da planta pois requer menor custo de separação e purificação dos produtos obtidos. A pirólise apresentou também menor custo operacional uma vez que requer menor custo com aquecimento devido a queima de carvão e gases gerados. Contudo, a pirólise também foi apontada como o processo mais sensível à alteração do custo de capital.

Um modo de tornar mais viável economicamente a aplicação da pirólise é a otimização do processo por meio de alterações nos reatores, uso de catalisadores, diferentes condições de reações, bem como melhorar a qualidade dos produtos gerados, de forma que apresentem maior valor agregado. De acordo com Dai et al., (2019) uma alternativa interessante é a utilização da torrefação como pré-tratamento. A viabilidade econômica do processo integrado com torrefação e pirólise está relacionada com melhor qualidade do bio-óleo produzido; Redução do volume, maior densidade energética o que facilita o transporte; Redução da corrosão de equipamentos e principalmente a integração do processo: o aproveitamento de calor residual e demais produtos como gases e carvão gerados melhorando assim a eficiência energética do processo.

2.9. Conclusão da pesquisa bibliográfica

- De acordo com os trabalhos revisados é possível observar o interesse da comunidade científica em desenvolver e aplicar processos que produzam substâncias de interesse e com elevado valor agregado a partir da transformação de diferentes materiais residuais. A utilização de biomassa lignocelulósica residual tem sido uma importante alternativa ao uso de recursos não renováveis, garantindo assim a sustentabilidade das indústrias e um importante destino aos resíduos.
- Trabalhos buscam otimizar a produção de substâncias de alto valor agregado a partir de diferentes resíduos como florestais, urbanos e principalmente agroindustriais.
- A casca de amendoim é um potencial resíduo para a transformação em substâncias de alto valor agregado uma vez que é produzido em grandes

quantidades e tem sua produção difundida em todo o mundo. Muitos estudos utilizam a casca de amendoim, porém a maioria estão focados na produção de biocarvão. Alguns estudos visam a produção de bio-óleo a partir da casca de amendoim para obtenção de diferentes produtos, porém nenhum estudo busca a otimização da produção de açúcar (levoglucosana) a partir deste resíduo.

- A levoglucosana é um açúcar anidro que pode ser utilizado para a produção de biocombustíveis. A formação deste açúcar pode ser otimizada com a aplicação da pirólise rápida e pré-tratamento com soluções ácidas para lixiviar ou passivar os metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na biomassa lignocelulósica. Estudos reportam a utilização de diferentes ácidos: clorídrico, nítrico, acético e sulfúrico. Estes pré-tratamentos têm demonstrado aumentar significativamente o rendimento de Levoglucosana no bio-óleo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Pré-tratamento ácido da casca de amendoim

Os amendoins de *Aracis hipogaea* L. foram obtidos na estação experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado do Rio de Janeiro (PESAGRO). Os amendoins foram colhidos e descascados. As cascas foram coletadas, lavadas para remoção de terras e sujeiras provenientes do campo, e posteriormente submetidas à secagem em um forno a vácuo a 70°C até o peso constante e finalmente moídas (modelo MA 680 Marconi, Brasil) para atingir partículas com 30 malhas (ASTM D5644-01).

As cascas de amendoim lavadas e secas foram submetidas à lavagem com ácido acético 10% (peso) a 90 °C por 10 min sob agitação (200 rpm). Em seguida, a biomassa tratada foi submetida a seguidas lavagens com água deionizada, para remover a solução ácida. As lavagens foram realizadas até atingir o pH neutro e, em seguida, as cascas de amendoim lavadas foram secas em um forno a vácuo a 70°C até o peso constante (Zhou et al., 2013a).

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Pirólise rápida de casca de amendoim

As biomassas tratada e não tratada foram submetidas a pirólise rápida em várias temperaturas (350; 400; 450; 500; 550 e 600 °C). A pirólise foi realizada em um forno pirolisador Single-Shot Pyrolyzer “PY-3030S (Frontier Lab Inc., Fukushima, Japan) conectado a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de

massa (GC-2010 Plus system com GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Kyoto, Japan)). A temperatura da válvula de interface foi programada para 290 °C. Para separação dos compostos formados durante a pirólise, utilizou uma coluna RTX-5MS (30m×0,25mm×0,25µm) (Restek® corporation, Bellefonte, EUA), com o injetor do GC a 250 °C. A temperatura do forno foi mantida a 40°C por 1 min, aquecido até 280°C em uma taxa de 6°C/min e permanecendo nessa temperatura por 15 minutos. Foi utilizado Hélio como gás de arraste com fluxo de 1 mL/min, em modo split, com divisão da amostra na proporção de 20:1. Os compostos obtidos da pirólise da casca de amendoim foram identificados usando os padrões da biblioteca NIST (National Institute of Standards and Technology) (2005, 2008, 2011, e 2014) e Wiley. Para determinação da formação dos compostos, a área de pico correspondente foi dividida pela massa de amostra pirolisada. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.3. Métodos analíticos

3.3.1. Casca de amendoim: caracterização bromatológica

Foi realizada a análise da composição química da casca de amendoim conforme os seguintes parâmetros: umidade, cinzas, lipídios, carboidratos, proteínas e teor de fibras (AOCS, 1998).

3.3.2. Análise da Composição lignocelulósica

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina foram calculados a partir da determinação da fibra bruta. A análise é realizada através da quantificação de fibra insolúvel em detergente neutro (FDN) de acordo com (Mertens et al., 2002), fibra insolúvel em detergente ácido (FDA) e lignina conforme descrito pelo método AOCS 971.18 (AOCS, 1977).

3.3.3. Análise ICP-OES

Os conteúdos de metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas cascas de amendoim submetidas e não submetidas ao pré-tratamento com ácido acético foram quantificados por Espectrometria de Emissão Plasma-Óptica Indutivamente Acoplado (ICP-OES) usando o dispositivo Shimadzu (modelo ICPE – 9000) com um injetor automático. As amostras foram submetidas à digestão com ácido nítrico concentrado e água em sistema de digestão aberto. As condições de análise em ICP: Para geração de plasma, nebulização e gás auxiliar, foi utilizado argônio com pureza de 99,996%. O fluxo de plasma de gás foi de 8 L/min, o fluxo de gás auxiliar foi de 0,70 L/min e o fluxo de gás transportador foi de 0,55 L/min. As curvas de calibração foram preparadas e ajustadas para valores R-quadrado superiores a 0,9999 para elementos testados (B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, S, Zn).

3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar as microestruturas da casca de amendoim bem como as alterações provocadas pelo pré-tratamento ácido nas mesmas foi realizada a microscopia com ampliações de 1800x da casca de amendoim não tratada e tratada. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP (Carl Zeiss, Alemanha) operando em condições atmosféricas controladas a 15 kV para examinar a morfologia superficial da casca de amendoim após o tratamento ácido. Para a realização da análise, amostras de biomassa foram depositadas em uma fita adesiva de carbono afixada ao suporte da amostra.

3.3.5. Análise termogravimétrica (TG/DTA)

Foram realizadas análise termogravimétrica e diferencial (TG/DTA) para ambas as amostras de casca de amendoim tratadas e o controle (sem tratamento ácido). Nesta análise foi utilizado analisador termogravimétrico (TGA-Q50, Instrumentos TA). As amostras (cerca de 10 mg) foram carregadas em um cadinho de platina e aquecidas de 25 a 600 °C a 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (60 mL/min).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização bromatológica da casca de amendoim

A análise físico-química da casca de amendoim é mostrada na Tabela 4, na qual, o alto teor de fibras, superior a 58%, revela o potencial desse resíduo como matéria-prima para obtenção de produtos a partir da conversão termoquímica da biomassa. Além disso, os resultados alcançados (Tabela 4) estão de acordo com dados previamente relatados em outro trabalho do nosso grupo de pesquisa (Silveira Junior et al., 2016).

Tabela 4. Propriedades físico-químicas de casca de amendoim obtidas por análise bromatológica.

Análise bromatológica	Composição (% m/m)
umidade	5.25 ± 0.05
lipídios	1.94 ± 0.09
Carboidrato	12.71 ± 0.52
Proteína	1.90 ± 0.68
Fibra	58.39 ± 0.80
Cinzas	20.71 1.24

A composição da biomassa é muito importante e decisória nos produtos formados a partir de sua pirólise., sobretudo a composição lignocelulósica da biomassa (teor de celulose, hemicelulose e lignina) uma vez que frações diferentes de biomassa formam diferentes produtos. Muitos pré-tratamentos são realizados com o objetivo de remover ou reduzir o teor de determinada fração lignocelulósica como forma de aumentar o rendimento do produto de interesse uma vez que reduz a interação entre as frações. A composição lignocelulósica da casca de amendoim in natura e após tratamento ácido está descrita na Tabela 5.

Tabela 5. Composição lignocelulósica da casca de amendoim in natura e após tratamento com lavagem ácida (expressa em porcentagem de fibra bruta)

Amostra de casca de amendoim	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
in natura	59,94 ± 3,66	13,67 ± 1,27	20,28 ± 0,51
tratada	61,45 ± 1,85	11,31 ± 0,96	17,25 ± 0,43

Os resultados da composição lignocelulósica da casca de amendoim demonstram que o tratamento ácido realizado não promoveu alterações significativas nos teores de celulose, hemicelulose e lignina. Contudo, a composição lignocelulósica da casca de amendoim se mostrou favorável a produção de levoglucosana, como esta é um açúcar formada a partir da fração celulósica, elevado teor de celulose permite alcançar maior rendimento de levoglucosana.

4.2. Conversão termoquímica da casca de amendoim

A distribuição dos produtos pirolíticos obtidos a partir da casca de amendoim in natura e tratadas com ácido acético 10% em diferentes temperaturas de pirólise está descrito na Tabela 6. Foi possível observar o aumento da fração líquida em função da temperatura de pirólise e conseqüente redução na formação de biocarvão e CO₂. No entanto, a aplicação de tratamento ácido na biomassa promoveu mudanças nos produtos formados. No qual pode-se observar maior formação da fração líquida bem como a redução da formação de CO₂. A redução

da formação de CO₂ é um aspecto importante uma vez que este é um dos gases responsáveis pelo efeito estufa.

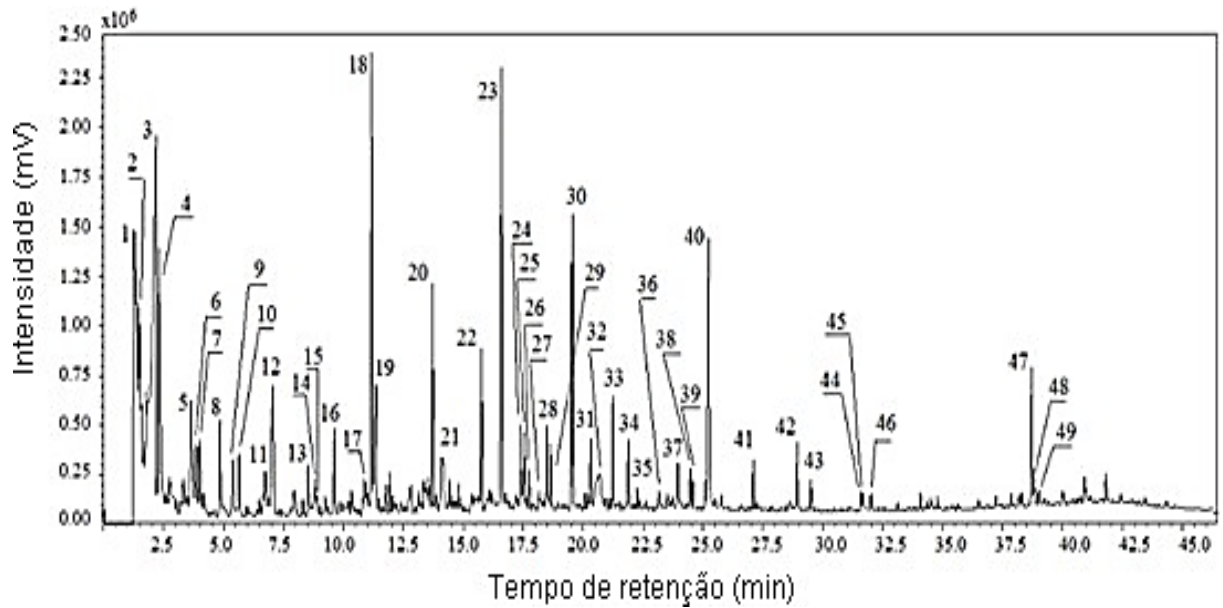
O CO₂ produzido a partir da transformação termoquímica da biomassa lignocelulósica é considerado balanço neutro em carbono uma vez que o carbono absorvido da atmosfera retornaria para a mesma a partir do processo de decomposição da biomassa caso não fosse submetida ao tratamento termoquímico. (Zhang et al., 2006).

Tabela 6. Balanço de massa geral de biocarvão, fração líquida e CO₂ formados durante a pirólise rápida de casca de amendoim.

Temperatura de pirólise (°C)	Produtos formados (%)					
	Biomassa in natura			Biomassa tratada		
	Biocarvão	Fração líquida	CO ₂	Biocarvão	Fração líquida	CO ₂
350	49,61	2,35	48,04	60,14	20,3	19,56
400	40,21	29,39	30,40	34,72	52,42	12,86
450	36,37	41,66	21,97	30,93	59,78	9,29
500	33,12	59,51	7,37	28,22	66,02	5,76
550	30,17	64,78	5,05	25,48	71,0	3,52
600	27,93	66,56	5,56	23,05	73,18	3,77

Os produtos pirolíticos obtidos a partir da casca de amendoim in natura e tratada à 600 °C estão enumerados na Figura 3 . A identificação de cada composto esta descrita nas tabelas dos compostos presente nas Tabelas 7 e 8.

a)



b)

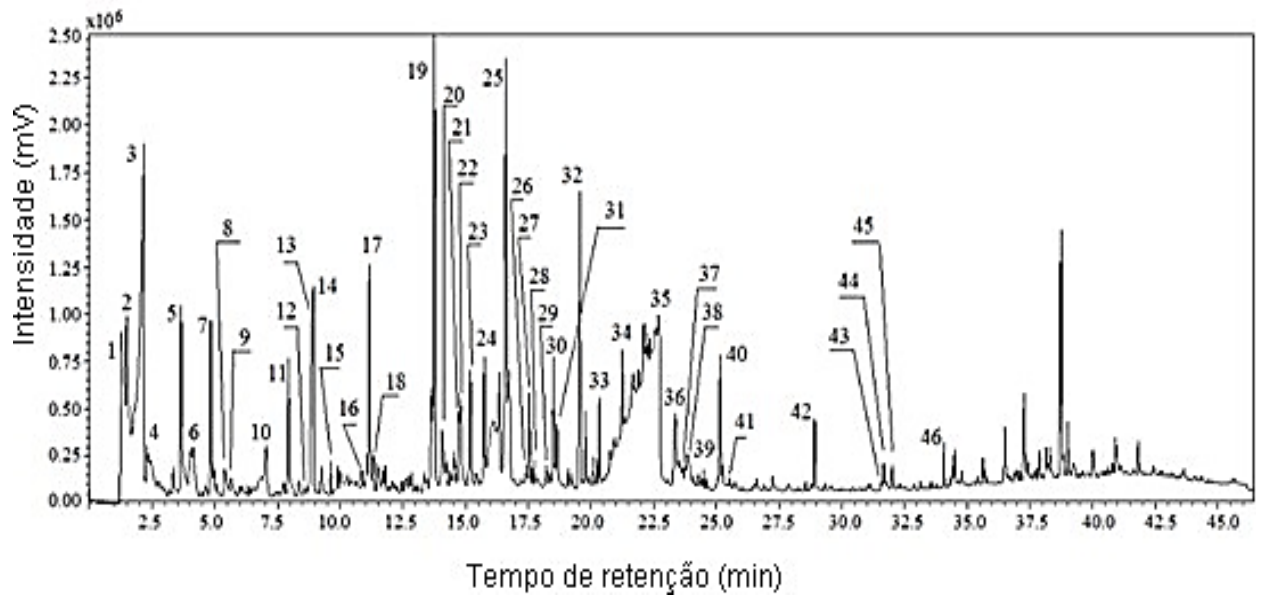


Figura 3. Pirograma de casca de amendoim a) in natura e b) tratada com ácido acético (10 wt %) obtido por Py-GS/MS a 600 °C de temperatura de pirólise.

Tabela 7. Compostos detectados da casca de amendoim não tratada por Py-GC/MS a 600 °C.

Pico nº	Compostos	RT	Formula	m/z	MW
1	Dióxido de carbono	1.246	CO ₂	44	44
2	Acetaldeído	1.444	C ₂ H ₄ O	43	58
3	Ácido acético	2.188	C ₂ H ₄ O	43	60
4	Hidroxiopropanona	2.312	C ₃ H ₆ O ₂	43	74
5	Metil acetato	3.649	C ₃ H ₆ O ₂	43	74
6	Succinaldeído	3.870	C ₄ H ₆ O ₂	58	86
7	Metil 2-oxopropanoato	4.011	C ₄ H ₆ O ₃	43	102
8	Furfural	4.838	C ₅ H ₄ O ₂	96	96
9	2-Furanometanol	5.403	C ₅ H ₆ O ₂	43	98
10	Acetoxipropanona	5.655	C ₅ H ₈ O ₃	43	86
11	Etil vinilcetona	6.774	C ₄ H ₄ O ₂	55	84
12	1,2-Ciclopentanediona	7.113	C ₅ H ₆ O ₂	98	98
13	Fenol	8.542	C ₆ H ₆ O	94	94
14	4-Metilciclohexanona	8.808	C ₇ H ₁₂ O	55	112
15	ni	8.839	--	--	--
16	3-Metil-1,2-ciclopentanediona	9.672	C ₆ H ₈ O ₂	112	112
17	p-Cresol	10.887	C ₇ H ₈ O	107	108
18	o-Guaiacol	11.198	C ₇ H ₈ O ₂	109	124
19	ni	11.427	--	--	--
20	Cresol	13.749	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138
21	Catecol	14.100	C ₆ H ₆ O ₂	110	110
22	p-Etilguaicol	15.771	C ₉ H ₁₂ O ₂	137	152
23	2-Metoxi-4-vinilfenol	16.630	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150
24	Seringol	17.413	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154
25	2-metoxi-5-(1propenil)-Fenol	17.546	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164
26	p-Propilguaicol	17.751	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	137	166
27	4-Etil resorcinol	18.234	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138
28	Vanillina	18.507	C ₈ H ₈ O ₃	151	152
29	Isoeugenol	18.649	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	164	164
30	Eugenol	19.573	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164
31	Etanona, 1-(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)-	20.341	C ₉ H ₁₀ O ₃	151	151
32	Levoglucozana	20.942	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162
33	Guaiacilacetona	21.259	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
34	3,5-Dimethoxiacetofenona	21.891	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	165	180
35	Acetovanillona	22.253	C ₉ H ₁₀ O ₃	151	166
36	4-O-β-D-Glucopyranosil- D-Glicose	23.163	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	73	342
37	2-ethoxi-5-metoxi-Benzaldeido	23.941	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
38	Methoxieugenol	24.464	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194
39	ni	24.571	--	--	--
40	Coniferil alcool	25.229	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
41	ni	27.096	--	--	--
42	Metil palmitato	28.920	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	73	256
43	Desaspidinol	29.478	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	168	210
44	Metil linoleato	31.575	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	67	280
45	Metil oleato	31.655	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	55	282
46	Metil estearato	32.002	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	43	284
47	ni	38.703	--	--	--
48	ni	38.798	--	--	--
49	ni	38.993	--	--	--

Rt – tempo de retenção (min); **m/z** – razão massa carga no espectro de massas ; **MW**- massa molecular (kg/kmol); **ni** – composto não identificado

Tabela 8. Compostos detectados da casca de amendoim tratada por Py-GC/MS a 600 ° C.

Pico nº	Compostos	RT	Formula	m/z	MW
1	Dióxido de carbono	1.275	CO ₂	44	44
2	Acetaldeído	1.482	C ₂ H ₄ O	43	58
3	Ácido acético	2.164	C ₂ H ₄ O	43	60
4	Hydroxiopropanona	2.308	C ₃ H ₆ O ₂	43	74
5	Metil acetato	3.656	C ₃ H ₆ O ₂	43	74
6	Metil 2-oxopropanoato	4.044	C ₄ H ₆ O ₃	43	102
7	Furfural	4.844	C ₅ H ₄ O ₂	96	96
8	2-Furanometanol	5.381	C ₅ H ₆ O ₂	43	98
9	Acetoxipropanona	5.643	C ₅ H ₈ O ₃	43	86
10	1,2-Ciclopentanediona	7.056	C ₅ H ₆ O ₂	98	98
11	ni	7.941	--	--	--
12	Fenol	8.587	C ₆ H ₆ O	94	94
13	4-Metilciclohexanona	8.877	C ₇ H ₁₂ O	55	112
14	ni	8.931	--	--	--
15	3-Methyl-1,2-cyclopentanediona	9.625	C ₆ H ₈ O ₂	112	112
16	p-Cresol	10.858	C ₇ H ₈ O	107	108
17	o-Guaiacol	11.164	C ₇ H ₈ O ₂	109	124
18	n-Valeraldeido	11.332	--	--	--
19	Cresol	13.759	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138
20	Catecol	14.067	C ₆ H ₆ O ₂	110	110
21	ni	14.738	--	--	--
22	ni	14.810	--	--	--
23	ni	15.190	--	--	--
24	p-Etilguaicol	15.759	C ₉ H ₁₂ O ₂	137	152
25	2-Methoxi-4-vinilfenol	16.613	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150
26	Seringol	17.411	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154
27	Isocavibetol	17.545	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164
28	p-Propilguaicol	17.749	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	137	166
29	4-Etil resorcinol	18.217	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138
30	Vanillina	18.508	C ₈ H ₈ O ₃	151	152
31	Isoeugenol	18.645	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	164	164
32	Eugenol	19.563	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164
33	Etanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-	20.344	C ₉ H ₁₀ O ₃	151	151
34	Guaiacilacetona	21.251	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
35	Levogluosana	22.694	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162
36	ni	23.351	--	--	--
37	4-O-β-D-Glucopiranosil- D-Glicose	23.755	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	73	342
38	1,6-Anidro-β-D-Glucofuranose	23.856	C ₆ H ₁₀ O ₅	73	162
39	Methoxyeugenol	24.481	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194
40	ni	25.154	--	--	--
41	Coniferil alcool	25.236	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
42	Metil palmitato	28.923	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	73	256
43	Metil linoleato	31.579	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	67	280
44	Metil oleato	31.662	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	55	282
45	Metil estearato	32.012	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	43	284
46	ni	34.080	--	--	--

Rt – tempo de retenção (min); **m/z** – razão massa carga no espectro de massas ; **MW**- massa molecular (kg/kmol); **ni** – composto não identificado

A composição da fração volátil é determinada pela degradação dos componentes principais (celulose, hemicelulose e lignina). A pirólise da lignina origina fenóis e seus derivados. A pirólise da celulose e hemicelulose formam produtos característicos da degradação térmica de polissacarídeos. A hemicelulose é degradada originando maiores teores de furanos, e ácidos carboxílicos. A celulose origina principalmente aldeídos, açúcares (sobretudo a Levoglucosana), cetonas, CO₂ e água (Amutio et al., 2013)

4.3. Produção de Levoglucosana

A formação da Levoglucosana a partir das biomassas não tratada e tratada com lavagem com solução de ácido acético em todas as temperaturas de pirólise testadas (350 a 600 °C) estão ilustradas na Figura 4. Pode-se observar que os valores de rendimento de Levoglucosana aumentaram em função da temperatura de pirólise, atingindo um rendimento máximo quando a pirólise rápida foi realizada a 550°C (Figura 4). O rendimento máximo quantificado pelo CGMS foi de 35% em peso da fração volátil dos compostos pirolíticos, o pré-tratamento com ácido acético promoveu um aumento de cerca de 9 vezes no teor de levoglucosana em comparação a biomassa não tratada.

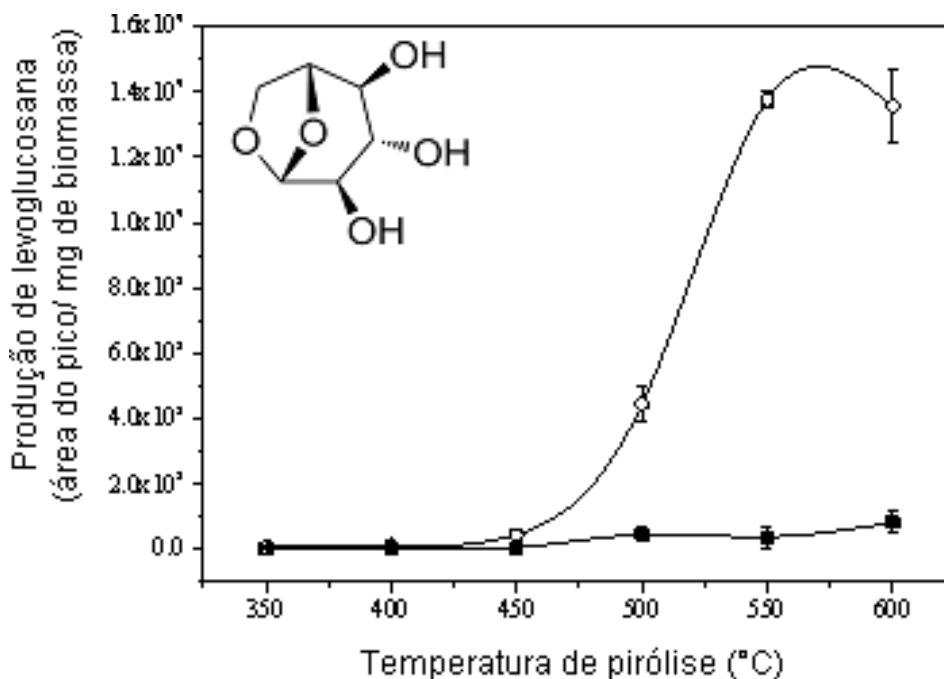
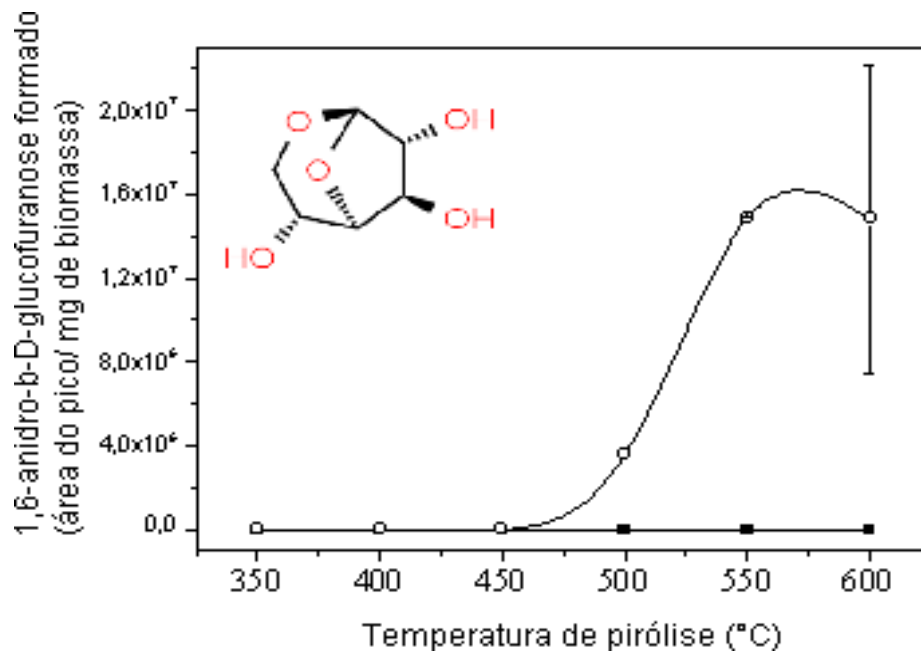


Figura 4. Produção de Levoglucosana a partir de casca de amendoim não tratada e tratada por ácido acético (10%) após pirólise rápida a diferentes temperaturas. Símbolos: ■ in natura, ○ tratado por lavagem ácida.

Levoglucosana é o principal produto obtido a partir da piólise da celulose (Liaw et al., 2014) e seu mecanismo de formação tem sido descrito na literatura associada a reações de desidratação e despolimerização (Liaw et al., 2014; Pecha et al., 2015; Perez et al., 2020). A Levoglucosana pode se formar diretamente a partir da celulose, mas a detecção de 1,6-anidro- β -D-glicopiranosil juntamente com 1,6-anidro- β -D-glicofuranose sugere que sua formação pode ocorrer através de compostos intermediários que são ilustrados em Figura 5 (David et al., 2017). Note que de acordo com que 4-O- α -D-glicopiranosil-D-glicose aumenta com a temperatura de pirólise acima de 450 °C, 1,6-anhydro- β -D-glicofuranose exibe um perfil de formação semelhante ao de Levoglucosana na Fig. 5.

a)



b)

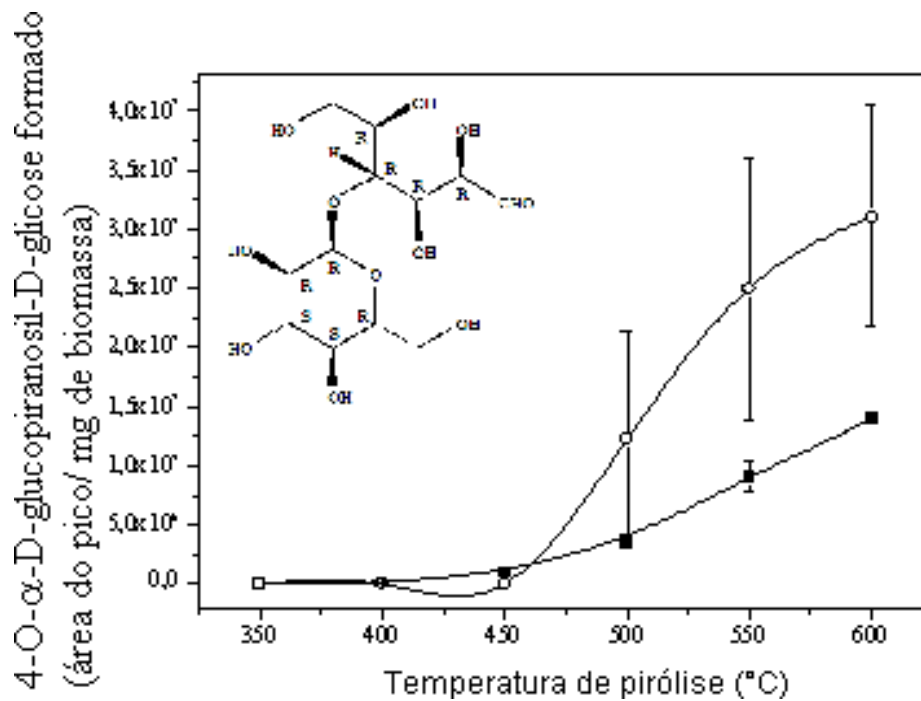


Figura 5. Açúcares anidro intermediários da casca de amendoim obtidos após pirólise: a) 1,6-anidro- -D-glucofuranose e b) 4-O- -D-glucopiranosil-D-glicose. Símbolos: ■ in natura, □ tratado por lavagem ácida. □

Além disso, dependendo do tipo de material lignocelulósico e das condições de operação utilizadas na pirólise, o bio-óleo pode conter mais de 10% em peso de Levoglucosana (Jarboe et al., 2011). No presente trabalho, o rendimento de Levoglucosana encontrado para a biomassa não tratada foi de cerca de 4%, mas como pode ser observado na Fig. 4, para todas as temperaturas estudadas, a Levoglucosana formada a partir da biomassa tratada foi maior quando comparada à biomassa não tratada.

Quando a celulose pura, isolada dos outros componentes lignocelulósicos é utilizada, o rendimento de Levoglucosana obtido é cerca de 60% do peso. Porém, a pirólise de biomassa com teores de celulose em torno de 50% obtém cerca de apenas 5% de levoglucosana. Tal diferença no rendimento de levoglucosana entre o obtido a partir da celulose pura e a biomassa vegetal pode ser explicada pela interação da celulose com os demais componentes da biomassa como a hemicelulose, lignina e minerais presentes na biomassa. Desta forma, os pré-tratamentos buscam reduzir tal interação por meio da eliminação ou passivação dos demais componentes da biomassa (Worasuwannarak et al., 2007).

Wang et al., (2020b) estudaram a produção de levoglucosana a partir de diferentes biomassas: caule de milho, caule de arroz e casca de amendoim. Os pesquisadores utilizaram tratamento hidrotérmico como pré-tratamento. A fração sólida resultante deste tratamento (denominado hidrocarvão) foi submetida à pirólise. Dentre as biomassas avaliadas, a casca de amendoim obteve maior rendimento de levoglucosana, com teor pouco menor que o obtido neste trabalho, cerca de 30% do bio-óleo, (7,3% do peso da biomassa). Este resultado pode ser explicado pelo fato de que o tratamento hidrotérmico também remove os metais alcalinos e alcalinos terrosos na biomassa, resultando em significativo aumento nos rendimentos de bio-óleo nas condições avaliadas (Wang et al., 2020b).

O trabalho de Messina et al. (2017b) merece uma discussão mais detalhada porque avaliaram o efeito de pré-tratamento ácido e a temperatura da pirólise usando cascas de amendoim, mas principalmente visando a obtenção de bio-óleo e biocarvão. Embora o objetivo deste estudo não tenha sido obter Levoglucosana, os autores relatam um aumento de pouco mais de 4 vezes na produção de açúcar, após o tratamento da biomassa com HCl (10 wt.%) por pirólise lenta (30 minutos) à temperatura de 500 °C. No entanto, os autores não só obtiveram menos da metade do aumento do rendimento de Levoglucosana

comparado ao alcançado neste trabalho, mas não discutiram estratégias para intensificar a produção de Levoglucosana ou detalhes da grande diversidade de compostos pirolíticos que podem ser formados por esse processo.

Nosso grupo de pesquisa encontrou resultados semelhantes para a produção de Levoglucosana em torno de 9 vezes a partir do bagaço de cana tratado com ácido acético 10% (David et al., 2018). Outro estudo sobre a formação de Levoglucosana a partir de materiais lignocelulósicos, de madeiras de diferentes fontes, tem relatado aumentos na produção de Levoglucosana em mais de 50% em comparação com o controle após a lavagem de ácido de biomassa (Zhou et al., 2013a) enquanto outros autores praticamente dobraram o rendimento desse açúcar anidro (Zhou et al., 2013b) e até encontraram incrementos superiores a 100% em comparação com o controle (Dobele et al., 2003; Kumagai et al., 2015; Pecha et al., 2015). De qualquer forma, parece haver algumas inconsistências na forma de expressar os resultados pois a quantificação do rendimento Levoglucosana com Py-GC/MS é desafiadora, e os valores na literatura variam amplamente.

De acordo com Pecha et al., (2015) em geral, o tratamento ácido da biomassa aumenta a formação de Levoglucosana. No entanto, com o aumento da concentração de ácidos mais fortes, as reações de desidratação favorecem a formação de Levoglucosenona e, conseqüentemente, reduzem o teor de Levoglucosana. Esses autores também comentam que o ácido acético não contribui para a desidratação do Levoglucosana e aceita uma gama mais ampla de concentração (Pecha et al., 2015). Talvez esta seja mais uma razão para um rendimento de açúcar pirolítico menor por Messina et al. (2017a) em comparação com os resultados obtidos em neste estudo.

Além disso, destaca-se que o efeito do tratamento ácido da biomassa na produção de Levoglucosana tem sido associado à remoção ou passivação dos elementos terrestres alcalinos e alcalinos na biomassa após a lavagem ou pulverização (impregnação) com ácidos orgânicos e/ou inorgânicos, evitando por esta forma sua atividade catalítica durante a pirolise (David et al., 2018; David et al., 2017; Pecha et al., 2015.; Perez et al., 2020; Persson et al., 2017). Assim, a Tabela 6 mostra os resultados da ICP de elementos químicos em casca de amendoim in natura e tratado com lavagem ácida.

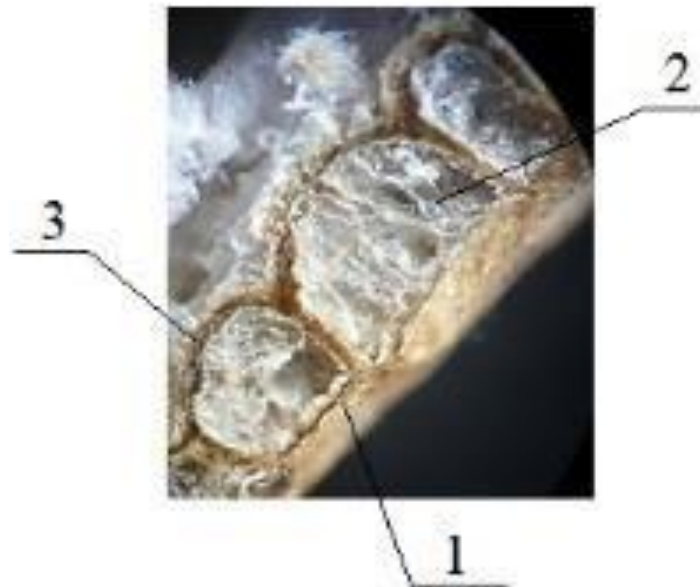
É difícil remover todo o conteúdo mineral da casca de amendoim porque esses elementos estão quimicamente ligados à matriz orgânica da biomassa

(Montoya et al., 2015). O tratamento ácido realizado neste trabalho promoveu uma redução em torno de 40 % para Ca e outros elementos. Enquanto, para Mg e K, por exemplo, essa redução atingiu cerca de 91 e 99 %, respectivamente, sugerindo que a lavagem de ácido pode ter favorecido a remoção de minerais devido a alterações morfológicas causadas pelo ácido na estrutura lignocelulósica da casca de amendoim conforme pode ser observado na Figura 6.

Tabela 6. Metais alcalinos e metais alcalinos terrosos presentes na casca de amendoim analisados por ICP.

Elemento químico	Quantidade do elemento presente na casca de amendoim	
	In natura	tratado
B (mg/kg)	11,66 ± 4,02	6,32 ± 1,28
Ca (g/kg)	2,22 ± 0,63	1,34 ± 0,02
Cu (mg/kg)	11,57 ± 0,2	13,63 ± 0,17
Fe (mg/kg)	412,25 ± 43,75	154,56 ± 5,94
K (g/kg)	8,30 ± 0,12	0,03 ± 0,00
Mg (g/kg)	1,29 ± 0,04	0,11 ± 0,00
Mn (mg/kg)	25,62 ± 0,67	15,81 ± 0,01
Mo (mg/kg)	0,73 ± 0,01	0,47 ± 0,03
Ni (mg/kg)	0,47 ± 0,07	0,69 ± 0,00
P (g/kg)	0,35 ± 0,00	0,06 ± 0,00
S (g/kg)	0,984 ± 0,00	0,28 ± 0,00
Zn (mg/kg)	14,88 ± 0,00	10,31 ± 3,01

Na Figura 6 é possível observar as estruturas do epicarpo, mesocarpo e endocarpo da casca de amendoim bem preservada para biomassa não tratada. Por outro lado, é bem conhecido que a celulose, hemicelulose e lignina estão intimamente associadas na estrutura lignocelulósica da biomassa, mas como a lignina está concentrada principalmente na lamela média e na parede celular primária da estrutura da planta, podemos inferir que houve uma remoção parcial de lignina solúvel na biomassa pré-tratada, uma vez que deformações apreciáveis foram observadas na morfologia da casca (Fig 6b), ou seja, o mesocarpo foi praticamente removido e também, uma ruptura da lamela média (que contém pectatos de cálcio, de magnésio, entre outros) é evidente.



b)

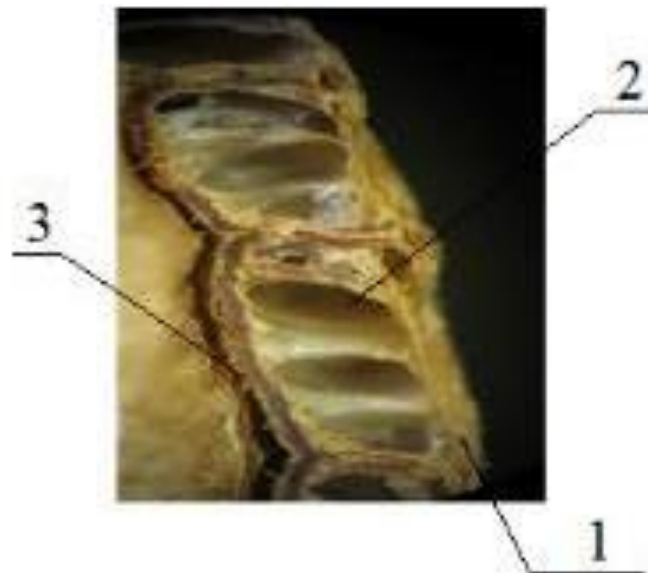
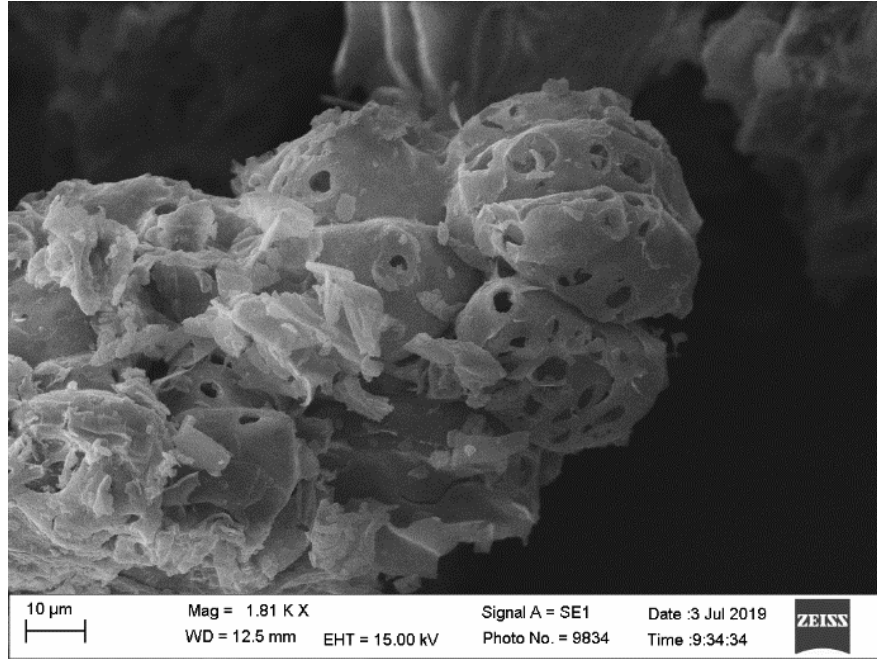


Figura 6. Imagens obtidas no microscópio Nikon E200 com ampliação de 40 × para casca de amendoim: a) não tratada e b) tratada com ácido acético. Símbolos: 1- epicarpo, 2- mesocarpo e 3- endocarpo.

Da mesma forma, isso também pode ser corroborado por uma análise mais detalhada da microestrutura da casca de amendoim através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 7. É possível notar que o tratamento ácido alterou as unidades celulares e o padrão de organização tecidual (Figura 7a versus 7b). As células do parênquima e do esclerênquima mostraram rompimento e associações de células soltas (Fig b). Nenhuma amostra tratada com ácido mostrou integridade da parede celular e melhor organização tecidual (Fig 7a). Diante disto, pode-se observar que a remoção de metais alcalinos e alcalinos terrosos (como pode ser observado na Tabela 6) juntamente com a extração parcial da fração de lignina solúvel a partir da biomassa, justifica as mudanças estruturais na matriz lignocelulósica descrita e aumentou o contato superficial que favorece o rendimento de alguns produtos pirolóticos, enquanto outros são reduzidos.

a)



b)

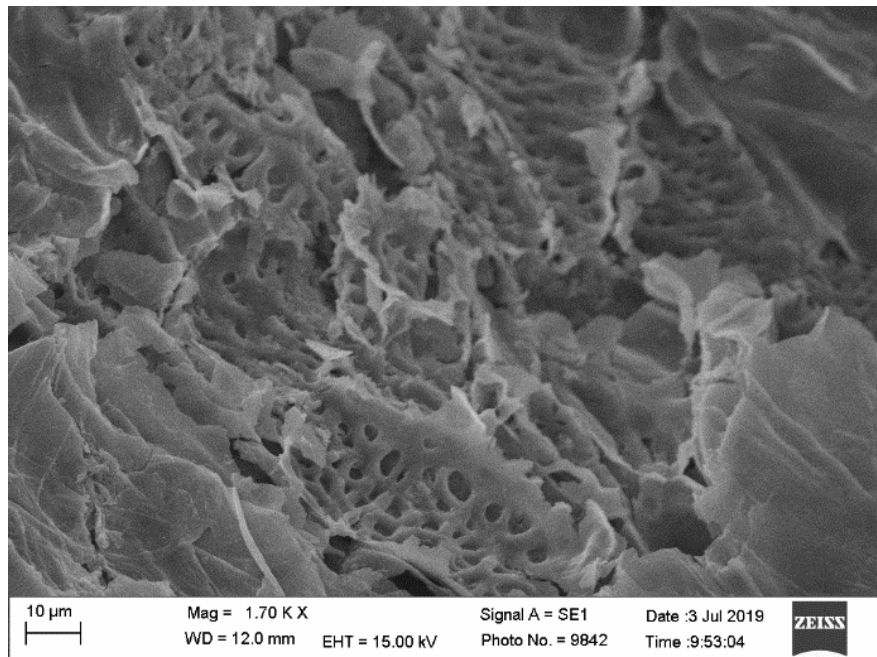


Figura 7. Imagem obtidos pela MEV com ampliação de 400x para casca de amendoim: a) biomassa não tratada e b) biomassa tratada com ácido acético.

Embora o trabalho tenha como objetivo mostrar o potencial da casca de amendoim para obter açúcar pirolítico (levoglucosana) e intensificar sua produção, detalhes sobre os diferentes compostos pirolíticos formados, bem como o efeito das condições de tratamento sobre esses produtos, serão discutidos abaixo.

4.4. Produtos pirolíticos relevantes derivados da lignina e hemicelulose

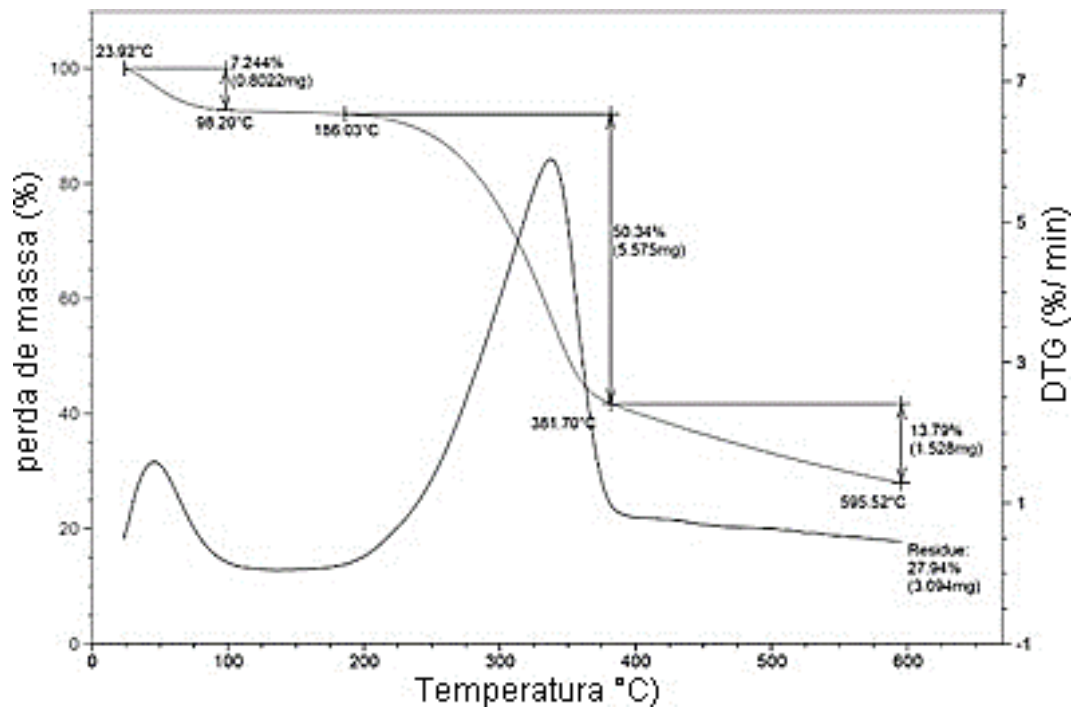
O efeito da lavagem ácida e da temperatura da pirólise foi avaliado não apenas no rendimento de açúcar anidro na fração volátil, mas também nos diferentes compostos pirolíticos formados, como gases não condensados, compostos fenólicos, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos, ésteres e furanos, entre outros, uma vez que alguns desses produtos podem interferir na purificação de açúcares anidro e suas aplicações. Durante a pirólise, podem ocorrer diferentes reações termoquímicas que favorecem ou reduzem o rendimento da Levoglucosana, bem como, dos outros compostos pirolíticos (Jakab, 2015). No entanto, devido à remoção de metais alcalinos resultantes da lavagem ácida da biomassa, a atividade catalítica desses elementos durante a pirólise é reduzida (David et al., 2018; Fahmi et al., 2007; Pecha et al., 2015) e nessa condição, além da Levoglucosana, o conteúdo e os perfis de outros compostos pirolíticos podem ser alterados conforme descrito acima. Esse comportamento também pode ser justificado através dos resultados observados na análise termogravimétrica (TG/DTA) da biomassa, na qual o tratamento ácido favoreceu maior estabilidade térmica após a remoção de substâncias alcalinas. Este comportamento fica evidenciado na Figura 8. em comparação com a biomassa não tratada. Neste caso, os dois picos observados na curva DTG para biomassa pré-tratada, com temperatura máxima a 292 °C e 362 °C, podem ser atribuídos à desconstrução de hemicelulose e celulose, respectivamente, cuja degradação térmica, mesmo na temperatura mais elevada, suportam os aumentos de rendimento de levoglucosana.

As figuras 9 e 10 mostram a formação dos outros derivados pirolíticos de lignina e hemicelulose. Por exemplo, Figura 9 mostra os perfis de formação de compostos de baixo peso molecular pirolíticas a partir de reações de fragmentação. Destaque pode ser dado à formação de ácido acético, que é um produto com valor comercial e cuja concentração aumenta substancialmente com o aumento da temperatura da pirólise para a biomassa pré-tratada. Assim, como o ácido acético

é um produto da degradação térmica de grupos de acetatos em hemicelulose, seu aumento na concentração durante a pirólise rápida sugere que o pré-tratamento ácido da biomassa, nas condições realizadas, não causa remoção parcial da hemicelulose. Enquanto isso, o acetaldeído, que é um produto indesejável na purificação e aplicações de Levoglucosana, aumenta a 550 °C.

Na Figura 10. está demonstrado os perfis de formação de alguns compostos de hemicelulose, como Furfural, que é produto de reações de desidratação hemicelulose e cujo conteúdo também aumentou em função da temperatura da pirólise para a biomassa pré-tratada. Alguns derivados de furano podem ser originados da desidratação da glucofuranose, enquanto outros produtos de menor peso molecular, principalmente aldeídos e cetonas, também podem ser formados pela fragmentação das unidades de açúcar (Jakab, 2015).

a)



b)

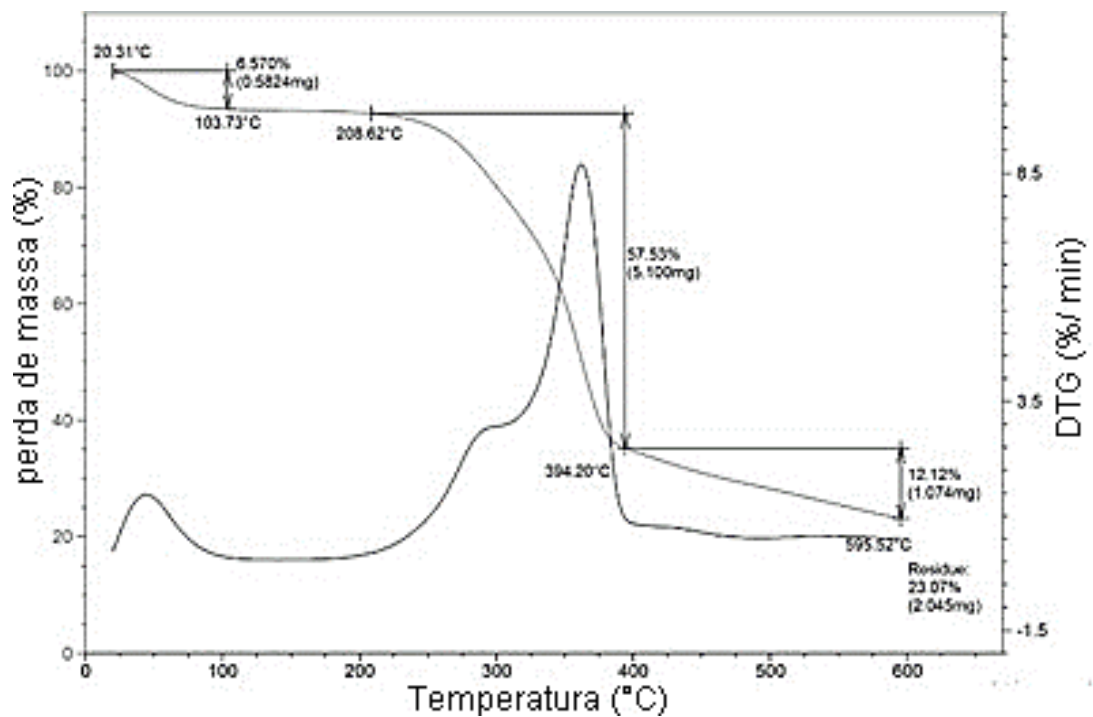


Figura 8. Análise TG/DTG para casca de amendoim: (a) biomassa não tratada e (b) biomassa tratada com ácido acético 10 wt.%.

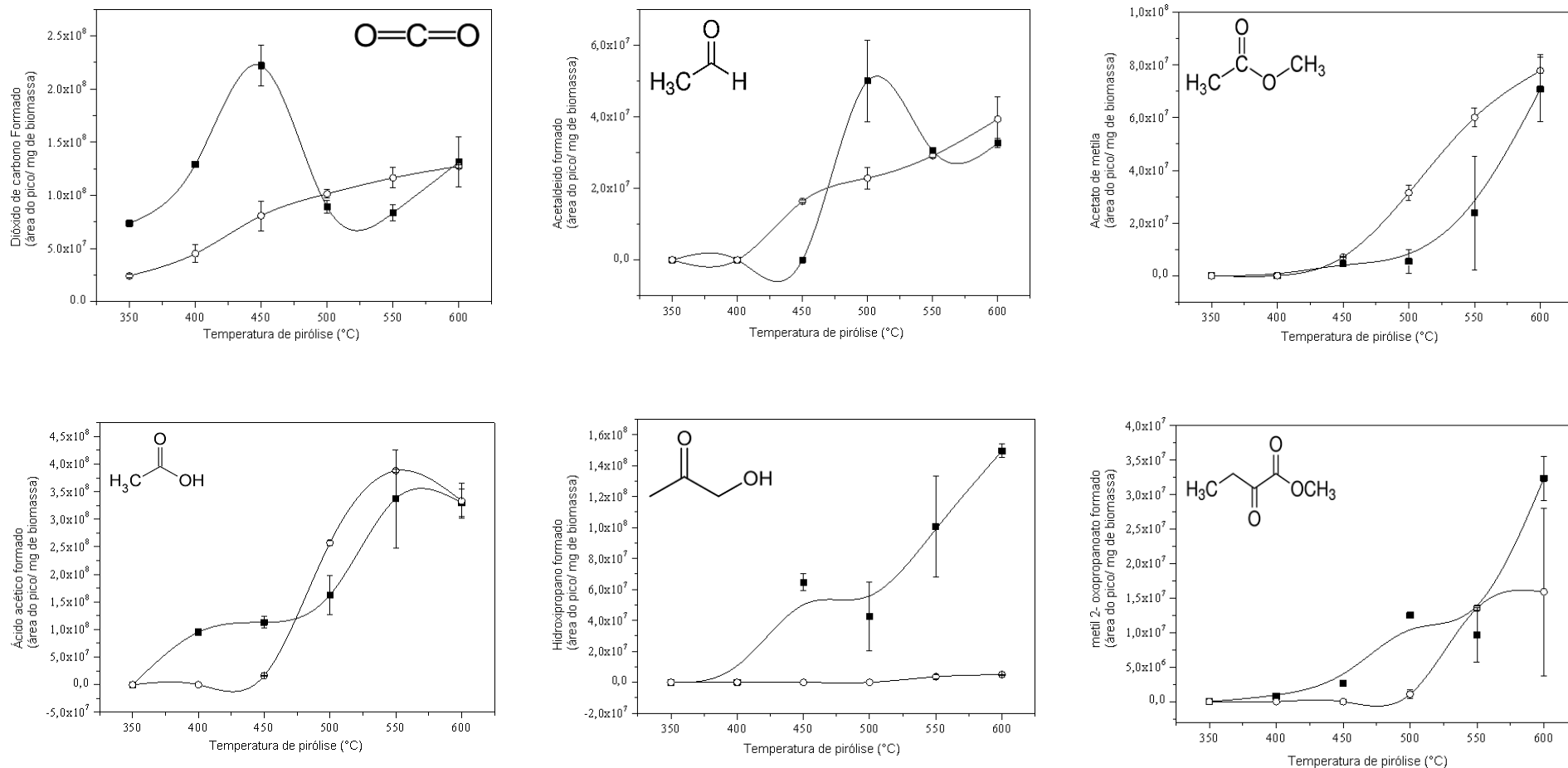


Figura 9. Produtos formados a partir da pirólise da casca de amendoim tratada e não tratada com ácido acético por Py-GC/ MS (Dióxido de carbono; Acetaldeído; Ácido acético; hidroxipropanona; Acetato de metila; Metil oxopropanoato). Símbolos: ■ in natura, ○ tratado por lavagem ácida.

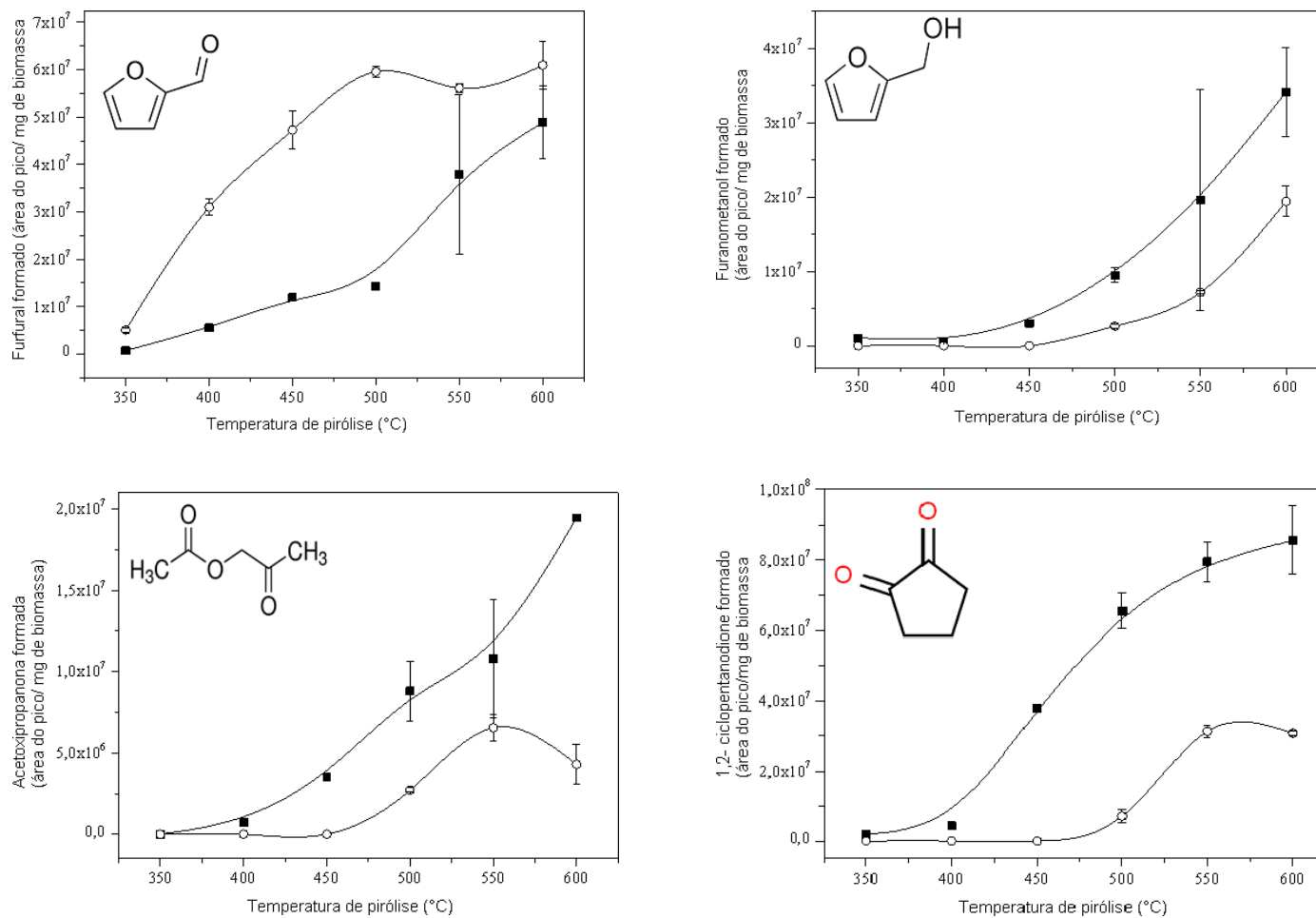


Figura 10. Produtos pirólíticos formados a partir da casca de amendoim tratada e não tratada com ácido acético por Py-GC / MS (Furfural; Furanometanol; Acetoxipropanona; 1,2-Ciclopentanodiona). Símbolos: ■ in natura, ○ tratado por lavagem ácida.

As figuras 11 e 12 mostram os fenóis formados para biomassa in natura e tratada como função de temperatura cujo rendimento apresentava diferentes perfis de formação. Por exemplo, fenol, guaiacol, seringol e Catecol diminuíram com o aumento da temperatura de pirólise (Figura 11) para casca de amendoim tratada. No entanto, Vanilina, eugenol, cresol e 4-Metilcyclohexanone aumentaram em relação ao controle (Figura 12).

Mamaeva et al., (2016) obtiveram alto rendimento de compostos fenólicos cerca de 61,19% do bio-óleo obtido através da pirólise catalítica de casca de amendoim com temperatura de 300°C. Os autores apontam a redução no teor de fenol conforme aumento na temperatura de pirólise.

Muitas substâncias presentes no bio-óleo como o hidroxiacetaldeído, furfural, compostos fenólicos e ácido acético impossibilitam a utilização de bio-óleo bruto pois estas substâncias atuam como inibidores do crescimento de microorganismos uma vez que são substâncias tóxicas. Sendo assim, a levoglucosana deve ser extraída do bio-óleo para sua respectiva aplicação. Sua extração pode ser realizada com uso de água ou outros solventes e uso de operações de separação como decantação e centrifugação. Além da aplicação energética, outra importante aplicação da levoglucosana é sua utilização em processos fermentativos para produção de outras substâncias como ácido cítrico, lipídeos entre outros. (Perez et al., 2020; Lian et al., 2010; Lian et al., 2013; Zhuang et al.; 2001). Nesse contexto, diferentes tecnologias têm sido utilizadas como uso de solventes, arraste de ar (Chan e Duff, 2010), filtração com carvão ativado (Lian et al., 2010) e oxidação de fenóis por ozonização (Liaw et al., 2016).

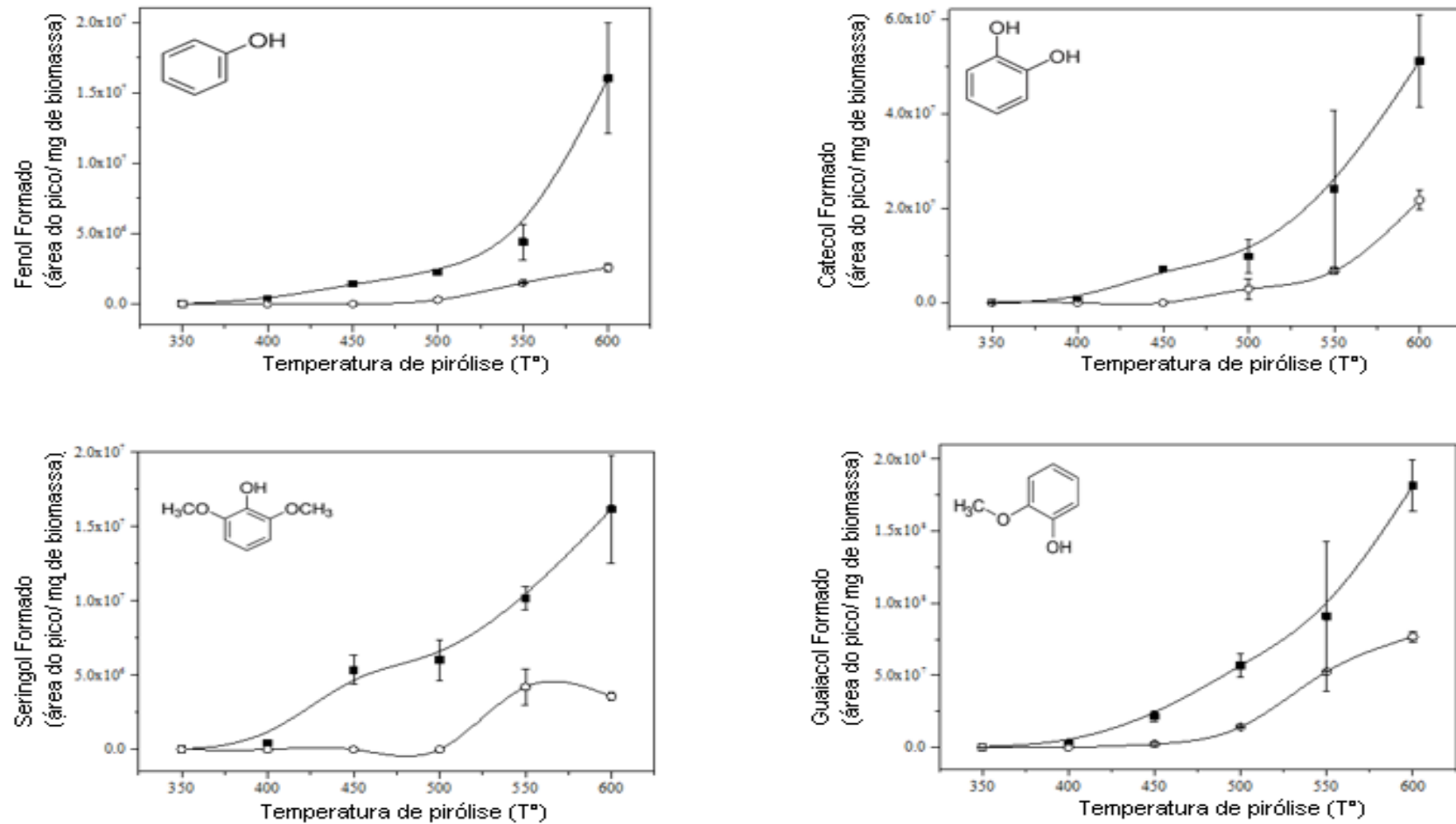


Figura 11. Produtos pirolíticos formados a partir de casca de amendoim tratada e não tratada com ácido acético por Py-GC / MS (Fenol; Seringol, Catecol e Guaiacol). Símbolos: ■ biomassa não tratada e ○ biomassa tratada com ácido acético 10% em peso. As experiências foram realizadas em duplicado; portanto, as barras de erro representam o desvio padrão.

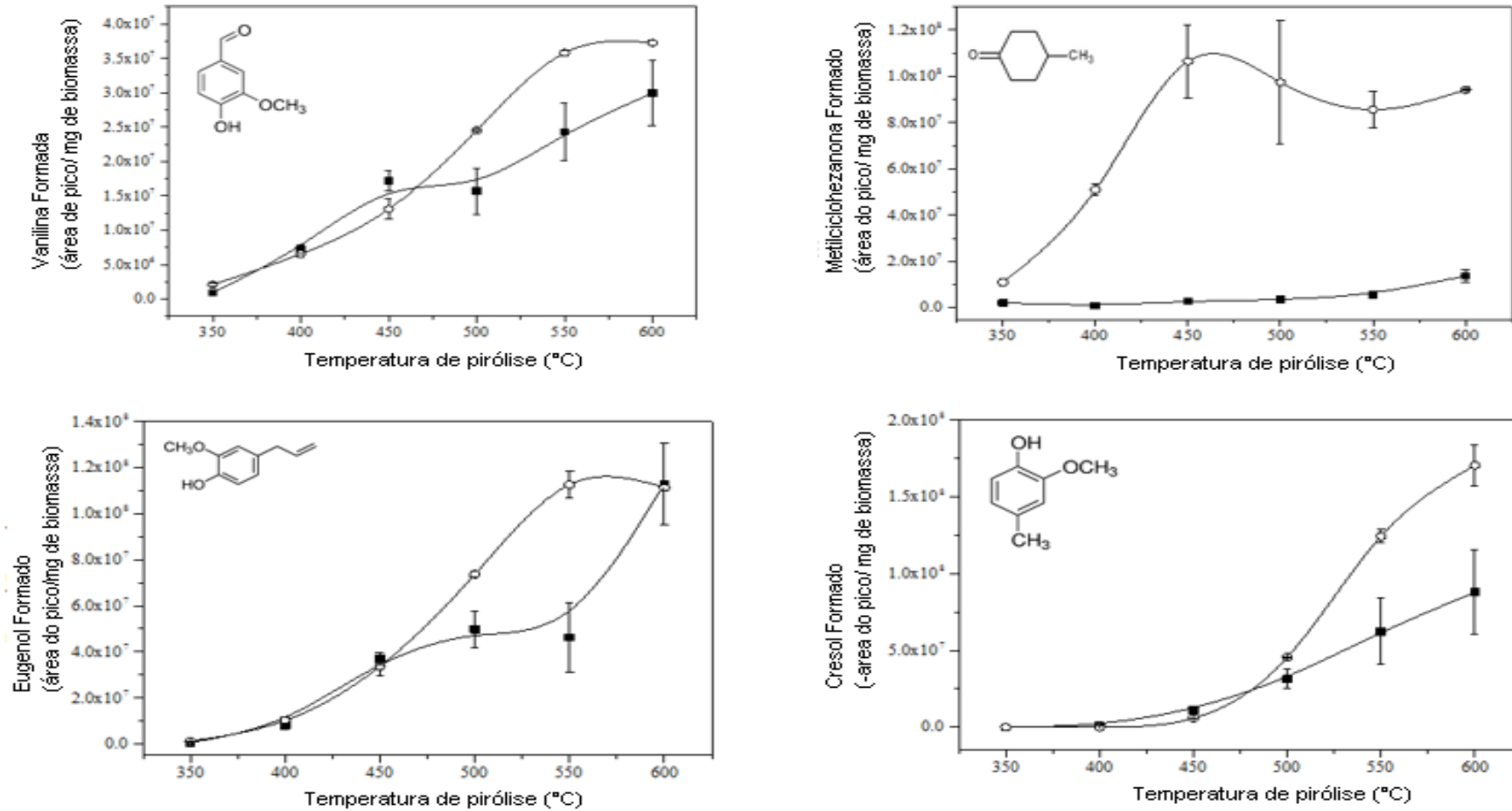


Figura 12. Produtos formados a partir da pirólise da casca de amendoim tratada e não tratada com ácido acético Py-GC/MS (Vanilina; Isoeugenol; Eugenol; Metoxieugenol). Símbolos: ■ biomassa não tratada; ○ biomassa tratada com ácido acético 10% em peso. As experiências foram realizadas em duplicata; assim, as barras de erro representam o desvio padrão.

A pirólise desconstrói a biomassa lignocelulósica gerando em uma série de compostos. Além dos açúcares pirolíticos, sobretudo levoglucosana que é uma importante alternativa na produção de energia. Contudo, estudos apontam a pirólise também como método alternativo para produção de uma série de co- produtos com diferentes aplicações com alto valor agregado. Deste modo, estudos usam metodologias que visam aumentar o rendimento destes co- produtos para diferentes aplicações (Murwanashyaka et al., 2001; Xue et al., 2019)

O ácido acético é um importante produto pirolítico, este é industrialmente produzido a partir da carbonilação do metanol, derivado do metano de gás natural, um combustível fóssil. Desta forma, alternativas de produção de ácido acético a partir de fontes renováveis têm sido consideradas, dentre elas a pirólise de biomassa lignocelulósica. O ácido acético apresenta diversas aplicações como um importante reagente, solvente e catalisador da indústria química (Oh et al., 2017; Kocal et al., 2014).

A pirólise das frações celulose e hemicelulose produzem compostos da classe dos furanos como o metil furfural, hidroximetilfurfural álcool furfurílico. Tais compostos são produtos formados a partir de reações secundárias que originam compostos de baixo peso molecular. O furfural é formado exclusivamente a partir de recursos de biomassa lignocelulósica, a partir das reações de hidrólise e desidratação da hemicelulose, podendo ser também formado a partir de reações secundárias da levoglucosana. Industrialmente o furfural é produzido por desidratação catalítica de pentoses. Esta substância apresenta diferentes aplicações como solvente orgânico, reagente para produção de medicamentos, resinas, aditivos de combustível. Além disso, o furfural pode ser convertido em biocombustíveis e bioquímicos de alto valor agregado. A hidrogenação do furfural pode formar: álcool tetrahidrofurfurílico, álcool furfurílico, 2-metiltetrahidrofurano, furano, tetrahidrofurano, pentano, butano e o 2-Metilfurano (2-MF). O 2- Metilfurano (2-MF) é um combustível e usado como aditivo da gasolina (Lu et al., 2011; Li et al., 2016; Li et al., 2020., Di Blasi et al., 2010)

Os fenóis são os principais produtos da pirólise da lignina. Estes são formados a partir da despolimerização da lignina seguido da decomposição de suas unidades monoméricas. O presente trabalho identificou uma série de fenóis no bio-óleo como: cresol, guaiacol, eugenol, siringol. Estes compostos podem ser utilizados como precursores para a síntese de produtos de alto valor agregado na

indústria química, alimentícia e farmacêutica como por exemplo a produção de resinas, biopolímeros, desinfetantes, produção de aromas (Murwanashyaka et al., 2001).

O amendoim é uma semente muito oleosa, contém cerca de 50% de óleo (Silveira Junior et al., 2016). Desta forma, espera-se que a casca de amendoim contenha óleo ou frações de sua respectiva composição de ácidos graxos. Neste contexto, Figura 3 mostra os ésteres metílicos de ácidos graxos característicos do amendoim que podem ter sido formados durante a pirólise conforme tabelas presentes nos apêndices. Neste caso, embora o tratamento ácido não tenha um efeito apreciável na formação desses ésteres, a temperatura da pirólise parece ter influenciado moderadamente as reações de esterificação. De qualquer forma, esses resultados são mais interessantes no sentido de que podem ser considerados como uma característica própria da pirólise deste tipo de resíduos agrícolas de origem oleaginosa.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Devido a mudanças climáticas relacionadas ao uso de recursos fósseis, torna urgente a busca por produção de energia e combustíveis a partir de recursos renováveis e que reduzem a emissão de gases efeito estufa na atmosfera. Diante disto o presente trabalho produziu levoglucosana a partir da pirólise da casca de amendoim considerando também o reaproveitamento de resíduos agroindustrias para a produção de alto valor agregado. A casca de amendoim foi tratada com ácido acético (10 wt.%) e submetida à conversão termoquímica por pirólise rápida como estratégia para explorar a intensificação da formação de Levoglucosana em diferentes temperaturas de pirólise. Os resultados comparados com a casca de amendoim não tratada mostraram maiores rendimentos deste açúcar pirolítico em todas as condições experimentais, atingindo um rendimento máximo de 35% (9 vezes mais do que biomassa não tratada) na fração volátil à temperatura da pirólise de 550 °C. A combinação do pré-tratamento ácido de biomassa em diferentes temperaturas de pirólise também influenciou o perfil de formação dos outros compostos pirolíticos que podem ter um impacto indesejável na extração e purificação da Levoglucosana do bio-óleo, como alguns fenóis, derivados de hemicelulose, entre outros. Diante disto, todo o tratamento e parâmetros adotados durante a pirólise deve ser direcionado para a otimização e produção do produto do interesse. Desta forma, mais estudos sobre impacto ambiental e análise tecnoeconômica devem ser realizados para mencionar objetivamente os benefícios dessa tecnologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2020a). Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 06/04/2020.
- Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2020b). Dados Estatísticos. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acesso em: 03/03/2020.
- Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E., Ok, Y. S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource technology*, 118:536-544.
- Akhtar, S., Khalid, N., Ahmed, I., Shahzad, A., Suleria, H. A. R. (2014). Physicochemical characteristics, functional properties, and nutritional benefits of peanut oil: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 54(12): 1562-1575.
- Amin, F. R., Huang, Y., He, Y., Zhang, R., Liu, G., Chen, C. (2016). Biochar applications and modern techniques for characterization. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(5):1457-1473.
- Amutio, M., Lopez, G., Alvarez, J., Moreira, R., Duarte, G., Nunes, J., Olazar, M., Bilbao, J. (2013). Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project. *Bioresource technology*, 129:512-518.
- Anwar, Z., Gulfrac, M., Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review. *Journal of radiation research and applied sciences*, 7(2):163-173.
- AOAC, A.O.C.S.: Official methods and recommended practices of the AOCS. In. American Oil Chemists' Society, Gaithersburg (1997)

- AOCS, A.O.C.S.: Official methods and recommended practices of the AOCS. In: American Oil Chemists' Society, Champaign, Ill, (1998)
- Arumugam, N., Biely, P., Puchart, V., Singh, S., Pillai, S. (2018). Structure of peanut shell xylan and its conversion to oligosaccharides. *Process Biochemistry*, 72:124-129.
- Bakar, M. S. A., Titiloye, J. O. (2013). Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 103:362-368.
- Bennett, N. M., Helle, S. S., Duff, S. J. (2009). Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil. *Bioresource technology*, 100(23):6059-6063.
- Biswas, A. K., Umeki, K., Yang, W., Blasiak, W. (2011). Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment. *Fuel processing technology*, 92(10):1849-1854.
- Bocken, N. M. P., Olivetti, E. A., Cullen, J. M., Potting, J., Lifset, R. (2017). Taking the Circularity to the Next Level: A Special Issue on the Circular Economy. *Journal of Industrial Ecology*, 21(3):476–482.
- Bonku, R., Yu, J. (2020). Health aspects of peanuts as an outcome of its chemical composition. *Food Science and Human Wellness*, 9(1):21-30.
- Braga, R. M., Melo, D. M., Sobrinho, E. V., Barros, J. M., Melo, M. A., Carvalho, A. F., Fontes, M.S.B; Freitas, J. C. (2017). Catalytic upgrading of Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) pyrolysis vapor using WO₃ supported on RHA and RHA-MCM-41. *Catalysis Today*, 279:224-232.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38:68-94.
- Bridgwater, A.V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3):87–102.
- Brigagão, G. V., de Queiroz Fernandes Araújo, O., de Medeiros, J. L., Mikulcic, H., Duic, N. (2019). A techno-economic analysis of thermochemical pathways for corncob-to-energy: Fast pyrolysis to bio-oil, gasification to methanol and combustion to electricity. *Fuel Processing Technology*, 193:102–113.
- Cardenas-Toro, F. P., Alcazar-Alay, S. C., Forster-Carneiro, T., Meireles, M. A. A. (2014). Obtaining oligo- and monosaccharides from agroindustrial and agricultural residues using hydrothermal treatments. *Food and Public Health*, 4(3):123-139.
- Chan, J. K., Duff, S. J. (2010). Methods for mitigation of bio-oil extract toxicity. *Bioresource technology*, 101(10):3755-3759.
- Chang, S., Zhao, Z., Zheng, A., Li, X., Wang, X., Huang, Z., He, F; Li, H. (2013). Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. *Bioresource technology*, 138:321-328.

- Chao, X., Qian, X., Han-hua, Z., Shuai, W., Qi-hong, Z., Dao-you, H., Yang-zhu, Z. (2018). Effect of biochar from peanut shell on speciation and availability of lead and zinc in an acidic paddy soil. *Ecotoxicology and environmental safety*, 164: 554-561.
- CONAB, (Companhia Nacional de Abastecimento). (2019). Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira: Grãos. v. 6 - Safra 2018/19, n. 8 - Oitavo levantamento. Brasília: CONAB,. Disponível em: https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos/item/download/26511_f71a37ff14e961c796e00cfb484126f3. Acesso em: 19/08/2020.
- CONAB, (Companhia Nacional de Abastecimento). (2020). Acompanhamento da Safra Brasileira - Grãos. In: SAFRA 2019/20 - N. 4 - Quarto levantamento, vol. V.7. CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), Brasília, Brazil, Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 08/09/2020.
- Crombie, K., Mašek, O. (2014). Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions. *Bioresource Technology*, 162:148-156.
- da Silva, AL e Castañeda-Ayarza, JA (2021). Análise macroambiental do desenvolvimento do etanol combustível de milho no Brasil. *Revisões de energia renovável e sustentável*, 135:110387.
- Dai, L., Wang, Y., Liu, Y., Ruan, R., He, C., Yu, Z., Jiang, L., Zeng, Z., Tian, X. (2019). Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107:20-36.
- David, G. F., Justo, O. R., Perez, V. H., Garcia-Perez, M. (2018). Thermochemical conversion of sugarcane bagasse by fast pyrolysis: High yield of Levoglucosana production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133:246-253.
- David, G. F., Perez, V. H., Justo, O. R., Garcia-Perez, M. (2017). Effect of acid additives on sugarcane bagasse pyrolysis: Production of high yields of sugars. *Bioresource technology*, 223:74-83.
- David, G.F., Roman, D.C.C., Lacerda Jr, V.L., Garcia-Perez, M. (2020). Integrated Process of Biomass Thermochemical Conversion to Obtain Pyrolytic Sugars for Biofuels and Bioproducts. In: Ingle, A.P., Chandel, A.K., da Silva, S.S. (eds.) *Lignocellulosic Biorefining Technologies*. pp. 285-311. John Wiley & Sons Ltd.
- Davis, J. P., Dean, L. L. (2016). Peanut composition, flavor and nutrition. In *Peanuts* (pp. 289-345). AOCS Press.
- de Moraes, S. L., Massola, C. P., Saccoccio, E. M., da Silva, D. P., Guimarães, Y. B. T. (2017). Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. *Revista IPT: Tecnologia e Inovação*, 1(4).
- Dhyani, V., Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*:129:695-716.

- Di Blasi, C., Branca, C., Galgano, A. (2010). Biomass screening for the production of furfural via thermal decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(6):2658-2671.
- Diedhiou, A., Ndiaye, L. G., Bensakhria, A., Sock, O. (2019). Thermochemical conversion of cashew nut shells, palm nut shells and peanut shells char with CO₂ and/or steam to aliment a clay brick firing unit. *Renewable Energy*, 142: 581-590.
- Dobele, G., Dizhbite, T., Rossinskaja, G., Telysheva, G., Meier, D., Radtke, S., Faix, O. (2003). Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: a promising method for obtaining 1, 6-anhydrosaccharides in high yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68:197-211.
- Dong, Q., Zhang, S., Zhang, L., Ding, K., Xiong, Y. (2015). Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py-GC/MS. *Bioresource technology*, 185:62-69.
- Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Darvell, L.I., Jones, J.M., Yates, N., Thain, S., Donnison, I.S (2007). The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel* 86(10):1560- 1569.
- Fermanelli, C.S., Córdoba, A., Pierella, L.B., Saux, C. (2020). Pyrolysis and copyrolysis of three lignocellulosic biomass residues from the agro-food industry: A comparative study. *Waste Management* 102:362-370.
- Fuad, M. A. H. M., Hasan, M. F., Ani, F. N. (2019). Microwave torrefaction for viable fuel production: A review on theory, affecting factors, potential and challenges. *Fuel*, 253:512-526.
- Han, Y., Gholizadeh, M., Tran, C. C., Kaliaguine, S., Li, C. Z., Olarte, M., Garcia-Perez, M. (2019). Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. *Fuel Processing Technology*, 195:106140.
- Helle, S., Bennett, N. M., Lau, K., Matsui, J. H., Duff, S. J. (2007). A kinetic model for production of glucose by hydrolysis of Levoglucosana and cellobiosan from pyrolysis oil. *Carbohydrate research*, 342(16):2365-2370.
- Hong, T., Wang, S. R. (2009). Experimental study of the effect of acid-washing pretreatment on biomass pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(6):668-672.
- Jakab, E (2015). Chapter 3 - Analytical Techniques as a Tool to Understand the Reaction Mechanism. In: Pandey, A., Bhaskar, T., Stöcker, M., Sukumaran, R.K. (eds.) *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*. pp. 75-108. Elsevier, Boston.
- Jarboe, L. R., Wen, Z., Choi, D., Brown, R. C. (2011). Hybrid thermochemical processing: fermentation of pyrolysis-derived bio-oil. *Applied microbiology and biotechnology*, 91(6):1519.
- Jaroenkhasemmesuk, C., Tippayawong, N. (2015). Technical and economic analysis of a biomass pyrolysis plant. *Energy Procedia*, 79:950-955.

- Jiang, L. Q., Fang, Z., Zhao, Z. L., Zheng, A. Q., Wang, X. B., Li, H. B. (2019). Levoglucosana and its hydrolysates via fast pyrolysis of lignocellulose for microbial biofuels: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105:215-229.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:1126-1140.
- Kersten, S., Garcia-Perez, M. (2013). Recent developments in fast pyrolysis of ligno-cellulosic materials. *Current opinion in biotechnology*, 24(3):414-420.
- Kocal, Joseph Anthony. (2014). Acetic acid production from biomass pyrolysis. U.S. Patent n. 8,716,522.
- Korhonen, J., Honkasalo, A., Seppälä, J. (2018). Circular economy: the concept and its limitations. *Ecological economics*, 143:37-46.
- Kris-Etherton, P. M., Hu, F. B., Ros, E., Sabaté, J. (2008). The role of tree nuts and peanuts in the prevention of coronary heart disease: multiple potential mechanisms. *The Journal of nutrition*, 138(9):1746-1751.
- Kumagai, S., Matsuno, R., Grause, G., Kameda, T., Yoshioka, T. (2015). Enhancement of bio-oil production via pyrolysis of wood biomass by pretreatment with H₂SO₄. *Bioresource technology*, 178:76-82.
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(8):3713-3729
- Kumar, R., Strezov, V., Weldekidan, H., He, J., Singh, S., Kan, T., Dastjerdi, B. (2020). Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 123, 109763.
- Li, Q., Steele, P. H., Yu, F., Mitchell, B., Hassan, E. B. M. (2013). Pyrolytic spray increases Levoglucosana production during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100:33-40.
- Li, W., Wang, D., Zhu, Y., Chen, J., Lu, Y., Li, S., Zheng, Y; Zheng, Z. (2020). Efficient ex-situ catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors to produce methylfurans and phenol over bio-based activated carbon. *Biomass and Bioenergy*, 142, 105794.
- Li, X., Jia, P., Wang, T. (2016). Furfural: a promising platform compound for sustainable production of C₄ and C₅ chemicals. *ACS catalysis*, 6(11):7621-7640.
- Lian, J., Chen, S., Zhou, S., Wang, Z., O'Fallon, J., Li, C.-Z., Garcia-Perez, M (2010). Separation, hydrolysis and fermentation of pyrolytic sugars to produce ethanol and lipids. *Bioresource Technology* 101(24):9688-9699.

- Lian, J., Garcia-Perez, M., Chen, S.: Fermentation of Levoglucosana with oleaginous yeasts for lipid production. *Bioresource Technology* 133:183-189 (2013).
- Liaw, S.-S., Haber Perez, V., Zhou, S., Rodriguez-Justo, O., Garcia-Perez, M. (2014). Py-GC/MS studies and principal component analysis to evaluate the impact of feedstock and temperature on the distribution of products during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 109:140-151.
- Liaw, S.-S., Justo, O.R., Perez, V.H., Zhou, S., Garcia-Perez, M.(2016). Ozonation of Pyrolytic Aqueous Phase: Changes in the Content of Fenolic Compounds and Color. *Chemical Engineering Technology*, 39(10):1828-1834.
- Lu, Q., Dong, CQ, Zhang, XM, Tian, HY, Yang, YP, Zhu, XF (2011). Pirólise rápida seletiva de biomassa impregnada com ZnCl₂ para produção de furfural: Estudo analítico Py-GC / MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 90 (2):204-212.
- Mamaeva, A., Tahmasebi, A., Tian, L., Yu, J. (2016). Microwave-assisted catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for production of phenolic-rich bio- oil. *Bioresource Technology*, 211:382-389.
- Mertens, D. R. (2002). Gravimetric determination of amylase-treated neutral detergent fiber in feeds with refluxing in beakers or crucibles: collaborative study. *Journal of AOAC international*, 85(6):1217-1240.
- Messina, L. G., Bonelli, P. R., Cukierman, A. L. (2017a). Effect of acid pretreatment and process temperature on characteristics and yields of pyrolysis products of peanut shells. *Renewable Energy*, 114:697-707.
- Messina, L. G., Bonelli, P. R., Cukierman, A. L. (2017b). casca. *Fuel Processing Technology*, 159:160-167.
- Ministério de Minas e Energia. (2007). Plano Nacional de Energia 2030. Brasília.
- Montoya, J.I., Chejne-Janna, F., Garcia-Pérez, M (2015). Fast pyrolysis of biomass: A review of relevant aspects.: Part I: Parametric study. *Dyna* 82:239-248.
- Mood, S. H., Golfeshan, A. H., Tabatabaei, M., Jouzani, G. S., Najafi, G. H., Gholami, M., Ardjmand, M. (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and sustainable energy reviews*, 27:77-93.
- Mourant, D., Wang, Z., He, M., Wang, X. S., Garcia-Perez, M., Ling, K., Li, C. Z. (2011). Mallee wood fast pyrolysis: effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil. *Fuel*, 90(9):2915-2922.
- Murali, G., Harish, S., Ponnusamy, S., Ragupathi, J., Therese, H. A., Navaneethan, M., Muthamizhchelvan, C. (2019). Hierarchically porous structured carbon derived from peanut shell as an enhanced high rate anode for lithium in batteries. *Applied Surface Science*, 492:464-472.

- Murwanashyaka, J. N., Pakdel, H., Roy, C. (2001). Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil. *Separation and Purification Technology*, 24(1-2):155-165.
- Mutsengerere, S., Chihobo, C. H., Musademba, D., Nhapi, I. (2019). A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 104: 328-336.
- Nautiyal, P. C. (2002). Groundnut: post-harvest operations. Research Centre for Groundnuts (ICAR). Disponível em: http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/inpho/docs/Post_Harvest_Compendium_-_Groundnut.pdf. Acesso em: 12 de agosto de 2020.
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., Gómez-Barea, A. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(5), 611-630.
- Nisamaneenate, J., Atong, D., Sornkade, P., Sricharoenchaikul, V. (2015). Fuel gas production from peanut shell waste using a modular downdraft gasifier with the thermal integrated unit. *Renewable energy*, 79:45-50.
- O'Byrne D. J., Knauft, D. A., Shireman, R. B. (1997). Low fat-monounsaturated rich diets containing high-oleic peanuts improve serum lipoprotein profiles. *Lipids*, 32(7):687-695.
- Oasmaa, A., Fonts, I., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M.E., Garcia-Perez, M., (2016). Pyrolysis Oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review. *Energy & Fuels* 30:6179–6200
- Oh, S. J., Choi, G. G., Kim, J. S. (2017). Production of acetic acid-rich bio-oils from the fast pyrolysis of biomass and synthesis of calcium magnesium acetate deicer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124:122-129.
- Patwardhan, P. R., Dalluge, D. L., Shanks, B. H., Brown, R. C. (2011). Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. *Bioresource technology*, 102(8):5265-5269.
- Patwardhan, P. R., Satrio, J. A., Brown, R. C., Shanks, B. H. (2010). Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource technology*, 101(12):4646-4655.
- Pecha, B., Arauzo, P., Garcia-Perez, M. (2015). Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114:127-137.
- Perea-Moreno, M. A., Manzano-Agugliaro, F., Hernandez-Escobedo, Q., Perea-Moreno, A. J. (2018). Peanut shell for energy: Properties and its potential to respect the environment. *Sustainability*, 10(9):3254.
- Perez, V.H., da Silva, N.R.F., Silveira Junior, E.G., Rocha, D.C., Justo, O.R., Persson, H., Kantarelis, E., Evangelopoulos, P., Yang, W. (2017). Wood-derived acid leaching of biomass for enhanced production of sugars and sugar

- derivatives during pyrolysis: Influence of acidity and treatment time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 127:329-334.
- Ramirez, J. A., Rainey, T. J. (2019). Comparative techno-economic analysis of biofuel production through gasification, thermal liquefaction and pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Cleaner Production*, 229:513-527.
- Requena, J. S., Guimaraes, A. C., Alpera, S. Q., Gangas, E. R., Hernandez-Navarro, S., Gracia, L. N., Martin-Gil, J., Cuesta, H. F. (2011). Life Cycle Assessment (LCA) of the biofuel production process from sunflower oil, rapeseed oil and soybean oil. *Fuel Processing Technology*, 92(2):190-199.
- Rico, X., Gullón, B., Alonso, J. L., Parajó, J. C., Yáñez, R. (2018). Valorization of peanut shells: manufacture of bioactive oligosaccharides. *Carbohydrate polymers*, 183:21-28.
- Rollag, S. A., Lindstrom, J. K., Brown, R. C. (2019). Pretreatments for the continuous production of pyrolytic sugar from lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal*, 123889.
- Sattar, H., Muzaffar, I., Munir, S. (2020). Thermal and kinetic study of rice husk, corn cobs, peanut crust and Khushab coal under inert (N₂) and oxidative (dry air) atmospheres. *Renewable Energy*, 149:794-805.
- Shan, R., Shi, Y., Gu, J., Wang, Y., Yuan, H. (2020). Single and competitive adsorption affinity of heavy metals toward peanut shell-derived biochar and its mechanisms in aqueous systems. *Chinese Journal of Chemical Engineering*.
- Silveira Junior, E.G., Simionatto, E., Perez, V.H., Justo, O.R., Zárata, N.A.H., Vieira, M.d.C.: (2016). Potential of Virginia-type peanut (*Arachis hypogaea* L.) as feedstock for biodiesel production. *Industrial Crops and Products* 89:448-454.
- Silveira-Junior, E. G., Perez, V. H., Justo, O. R., David, G. F., Simionatto, E., de Oliveira, L. C. S. (2020). Valorization of guava (*Psidium guajava* L.) seeds for levoglucosan production by fast pyrolysis. *Cellulose*:1-9.
- Stefanidis, S. D., Heracleous, E., Patiaka, D. T., Kalogiannis, K. G., Michailof, C. M., Lappas, A. A. (2015). Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass. *Biomass and Bioenergy*, 83:105-115.
- Sukhbaatar, B., Li, Q., Wan, C., Yu, F., Hassan, E.B., Steele, P., (2014). Inhibitors removal from bio-oil aqueous fraction for increased ethanol production. *Bioresource Technology* 161:379–384.
- Tao, X. U., Xiaoqin, L. (2008). Peanut shell activated carbon: characterization, surface modification and adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3):401-406.
- Toomer, O. T. (2017). Nutritional chemistry of the peanut (*Arachis hypogaea*). *Critical reviews in food science and nutrition*, 58(17):3042-3053.

- Tu, W. C., Hallett, J. P. (2019). Recent advances in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*.
- Ubando, A. T., Culaba, A. B., Aviso, K. B., Ng, D. K., Tan, R. R. (2014). Fuzzy mixed-integer linear programming model for optimizing a multi-functional bioenergy system with biochar production for negative carbon emissions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(8):1537-1549.
- UDOP- União Nacional da Bioenergia. Cana-de-açúcar do etanol ao açúcar. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2020/06/09/do-etanol-ao-acucar.html#:~:text=J%C3%A1%20o%20segmento%20do%20a%C3%A7%C3%BAcar,feito%20a%20partir%20do%20milho>. Acesso em 21/03/2021.
- UNICAMP- (Universidade Estadual de Campinas). (2011). Tabela brasileira de composição de alimentos-TACO.
- USDA, (United States Department of Agriculture Research Service). (2019) World Agricultural Production. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf> (2019). Acesso em: 07/01/ 2020.
- Vea, E. B., Romeo, D., Thomsen, M. (2018). Biowaste valorisation in a future circular bioeconomy. *Procedia Cirp*, 69:591-596.
- Wang, J., Wei, Q., Zheng, J., Zhu, M. (2016). Effect of pyrolysis conditions on Levoglucosana yield from cotton straw and optimization of Levoglucosana extraction from bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122:294-303.
- Wang, S., Nam, H., Nam, H. (2020a). Preparation of activated carbon from peanut shell with KOH activation and its application for H₂S adsorption in confined space. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(2):103683.
- Wang, X., Liu, Y., Cui, X., Xiao, J., Lin, G., Chen, Y., Yang, H., Chen, H. (2020b). Production of furfural and levoglucosan from typical agricultural wastes via pyrolysis coupled with hydrothermal conversion: Influence of temperature and raw materials. *Waste Management*, 114:43-52.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, 265(1-3):126-134.
- Worasuwannarak, N., Sonobe, T., Tanthapanichakoon, W. (2007). Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2):265-271.
- Xue, X., Liu, Y., Wu, L., Pan, X., Liang, J., Sun, Y. (2019). Catalytic fast pyrolysis of maize straw with a core-shell ZSM-5@ SBA-15 catalyst for producing phenols and hydrocarbons. *Bioresource technology*, 289:121691.
- Yang, J., Ji, G., Gao, Y., Fu, W., Irfan, M., Mu, L., Xhang, Y., Li, A. (2020a). High-yield and high-performance porous biochar produced from pyrolysis of peanut

- shell with low-dose ammonium polyphosphate for chloramphenicol adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 121516.
- Yang, X., Fu, Z., Han, D., Zhao, Y., Li, R., Wu, Y. (2020b). Unveiling the pyrolysis mechanisms of cellulose: Experimental and theoretical studies. *Renewable Energy*, 147:1120-1130.
- Yu, Z., Zhang, H., (2003). Pretreatments of cellulose pyrolysate for ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia* sp. YZ-1 and *Zymomonas mobilis*. *Biomass and Bioenergy* 24:257–262.
- Zabaniotou, A. (2018). Redesigning a bioenergy sector in EU in the transition to circular waste-based Bioeconomy-A multidisciplinary review. *Journal of cleaner production*, 177:197-206.
- Zhang, P., Sun, Y., Zhang, Q., Guo, Y., Song, D. (2018). Upgrading of pyrolysis biofuel via esterification of acetic acid with benzyl alcohol catalyzed by Brønsted acidic ionic liquid functionalized ethyl-bridged organosilica hollow nanospheres. *Fuel*, 228:175-186.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y. (2006). Atualizando bio-óleo sobre diferentes catalisadores sólidos. *Energy & Fuels*, 20 (6):2717-2720.
- Zhang, X., Yang, W., Dong, C. (2013). Levoglucosana formation mechanisms during cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:19-27.
- Zhou, J., Guo, Y., Liang, C., Yang, J., Wang, J., Nuli, Y. (2018). Confining small sulfur molecules in peanut shell-derived microporous graphitic carbon for advanced lithium sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 273:127-135.
- Zhou, L., Ma, J., Zhang, H., Shao, Y., Li, Y. (2015). Fabrication of magnetic carbon composites from peanut shells and its application as a heterogeneous Fenton catalyst in removal of methylene blue. *Applied Surface Science*, 324:490-498.
- Zhou, S., Mourant, D., Lievens, C., Wang, Y., Li, C.-Z., Garcia-Perez, M. (2013b). Effect of sulfuric acid concentration on the yield and properties of the bio-oils obtained from the auger and fast pyrolysis of Douglas Fir. *Fuel* 104:536-546.
- Zhou, S., Wang, Z., Liaw, S. S., Li, C. Z., Garcia-Perez, M. (2013a). Effect of sulfuric acid on the pyrolysis of Douglas fir and hybrid poplar wood: Py-GC/MS and TG studies. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 104:117-130.
- Zhuang, X.L., Zhang, H.X., Yang, J.Z., Qi, H.Y. (2001). Preparation of levoglucosan by pyrolysis of cellulose and its citric acid fermentation. *Bioresource Technology* 79: 63–66.

APÊNDICES

Apêndice A- Pirogramas das amostras não tratadas

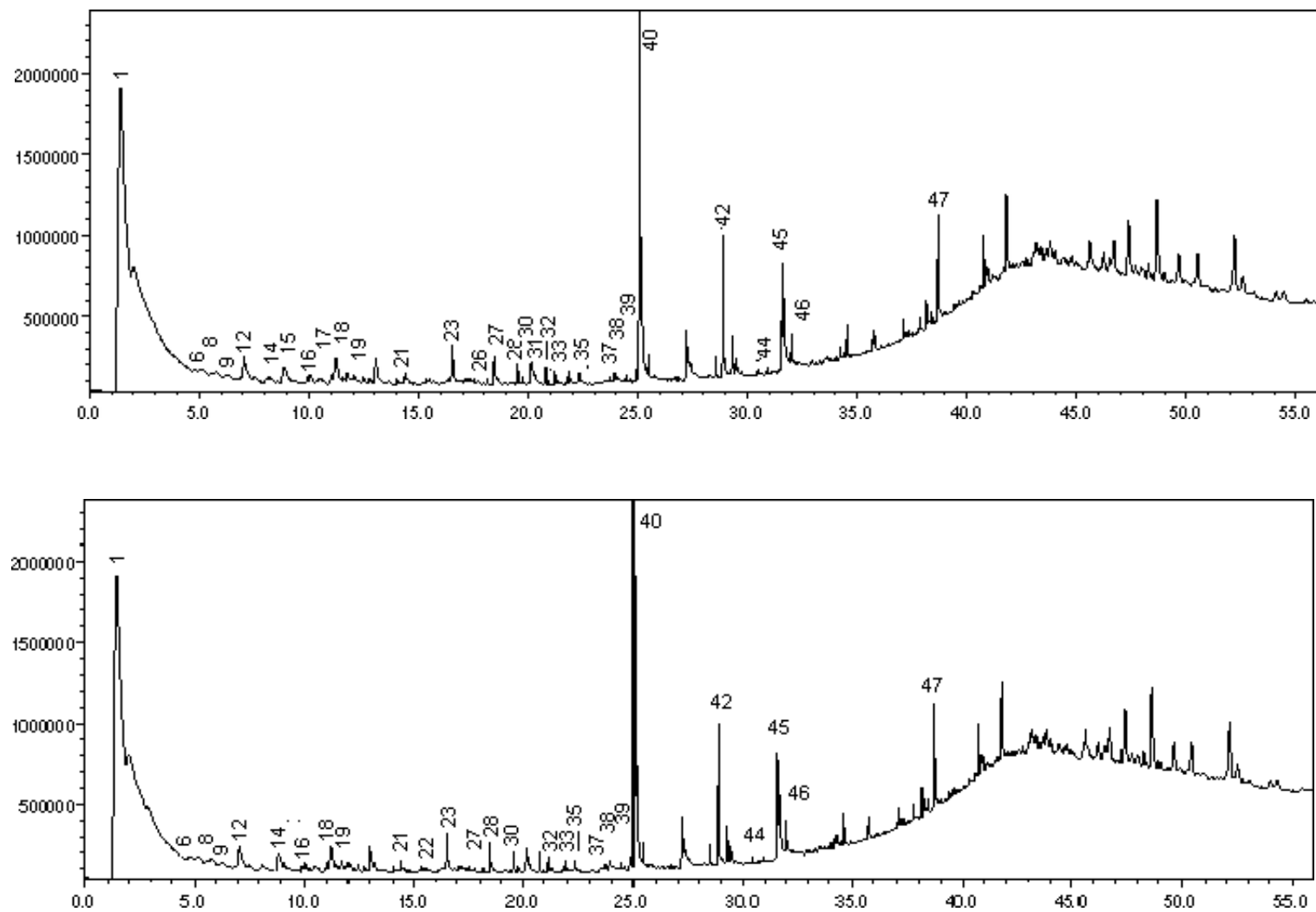


Figura 1A. Pirogramas de casca de amendoim não tratado à 350 °C.

Tabela 1A. Compostos detectados da casca de amendoim não tratada por Py- GC/MS a 350°.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	75468189	71689461	73578825	1889364
Succinaldehyde	274522,2	147381,6	210951,9	63570,29
Methyl 2-oxopropanoate	0	0	0	0
Furfural	883924,4	551904,1	717914,3	166010,2
2-Furanmethanol	1309762	846073,5	1077918	231844,4
Acetoxypuranone	0	0	0	0
Ethyl vinyl ketone	0	0	0	0
1,2-Cyclopentanedione	2164211	1724135	1944173	220038,2
Phenol	0	0	0	0
4-Methylcyclohexanone	2291253	2266029	2278641	12612,38
ni	337106,7	0	168553,3	168553,3
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	267775,6	204338,8	236057,2	31718,39
p-Cresol	131048,9	0	65524,44	65524,44
o-Guaiacol	372066,7	276173,5	324120,1	47946,6
ni	1986704	1595367	1791036	195668,5
Catechol	79653,33	25326,53	52489,93	27163,4
p-Ethylguaicol	0	60222,45	30111,22	30111,22
2-Methoxy-4-vinylphenol	1688584	1279847	1484216	204368,8
p-Propylguaicol	251768,9	0	125884,4	125884,4
4-Ethyl resorcinol	134646,7	79532,65	107089,7	27557,01
Vanillin	1192758	654367,3	923562,6	269195,2
Eugenol	674206,7	642891,8	658549,3	15657,41
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	301637,8	0	150818,9	150818,9
Levoglucozan	1601842	5036902	3319372	1717530
Guaiaicylacetone	542253,3	405563,3	473908,3	68345,03
Acetovanillone	301637,8	164124,5	232881,1	68756,64
2-ethoxy-5-methoxy-Benzaldehyde	376786,7	147840,8	262313,7	114472,9
Methoxyeugenol	187948,9	111475,5	149712,2	38236,69
ni	13545791	8725069	11135430	2410361
Coniferyl alcohol	7707822	5598188	6653005	1054817
Methyl palmitate	4675971	9142706	6909339	2233368
Methyl linoleate	4128702	413706,1	2271204	1857498
Methyl oleate	1930151	1815545	1872848	57303,11
Methyl stearate	875991,1	804718,4	840354,7	35636,37
ni	4296431	1838518	3067475	1228956
ni	0	0	0	0
ni	0	0	0	0

*área do pico/ massa da amostra das repetições.

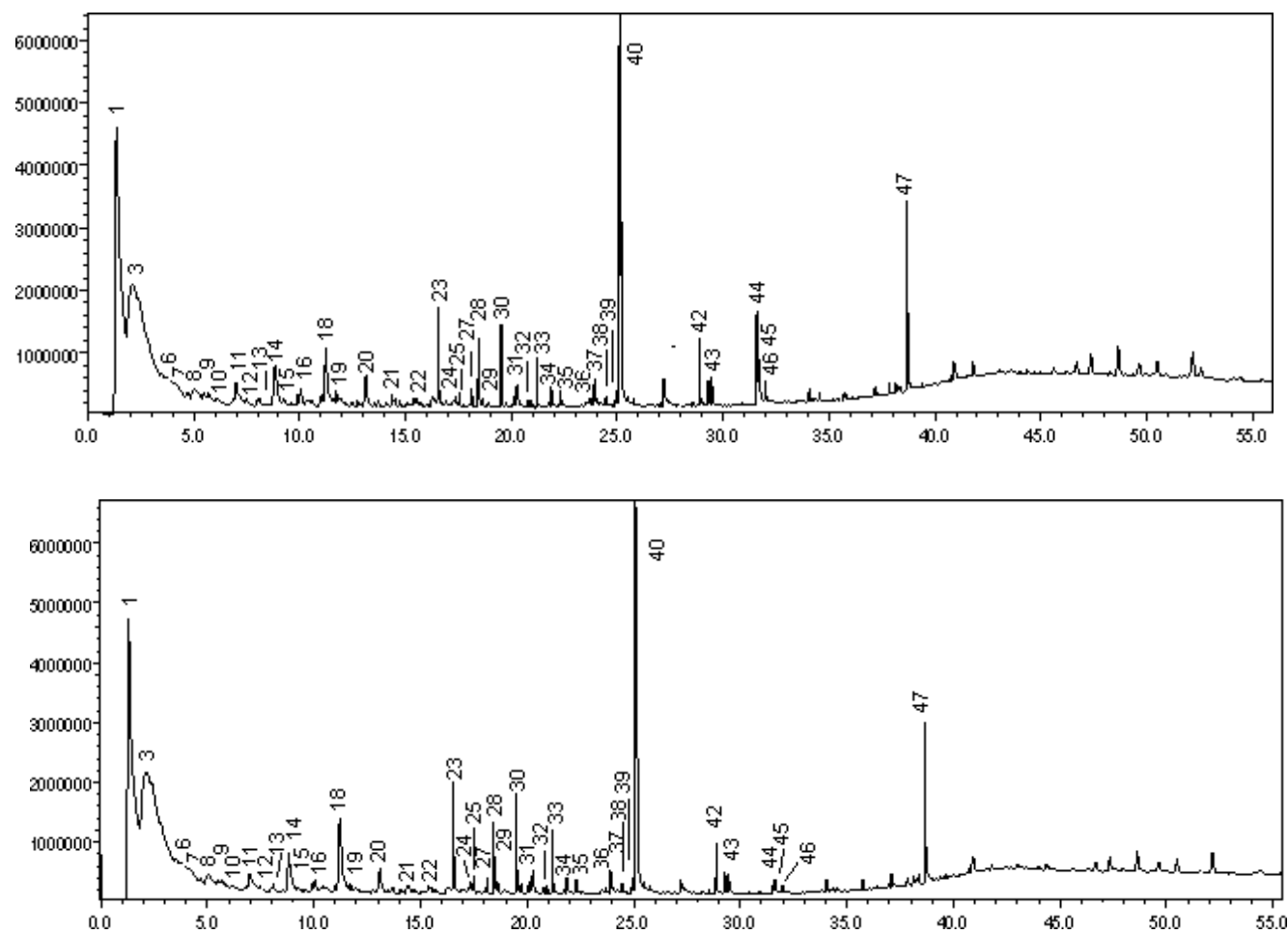


Figura 2A. Pirograma de casca de amendoim não tratada à 400 °C in natura

Tabela 2A. Compostos pirolíticos da casca de amendoim não tratada por Py- GC/MS à 400°C.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	129820683,7	128160637,8	128990660,7	830022,9478
Acetic acid	90551830,6	99737155,6	95144493,1	4592662,472
Succinaldehyde	134361,2	1403493,3	768927,39	634566,0544
Methyl 2-oxopropanoate	912371,4	609375,6	760873,5	151497,9365
Furfural	5609963,3	5406528,9	5508246,1	101717,1882
2-Furanmethanol	558869,4	662986,7	610928,0	52058,63946
Acetoxipropanone	798304,1	683062,2	740683,1	57620,92971
Ethyl vinyl ketone	27479,6	80795,6	54137,6	26657,98186
1,2-Cyclopentanedione	4387402,0	4266748,9	4327075,5	60326,57596
Phenol	281846,9	340680	311263,5	29416,53061
4-Methylcyclohexanone	1107802,0	711757,8	909779,9	198022,1315
ni	10822432,6	12103237,8	11462835,2	640402,5624
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	1274830,6	507277,8	891054,2	383776,4172
o-Guaiacol	2269204,1	3558864,4	2914034,3	644830,1814
ni	10242728,6	20277284,4	15260006,5	5017277,937
Cresol	1017042,9	1133182,2	1075112,5	58069,68254
Catechol	383810,2	522973,3	453391,8	69581,56463
p-Ethylguaicol	198463,3	229928,9	214196,1	15732,81179
2-Methoxy-4-vinylphenol	9476383,6	12281886,7	10879135,2	1402751,497
Syringol	369763,3	511544,4	440653,9	70890,58957
2-methoxy-5-(1propenyl)-Phenol	1048222,4	1496620	1272421,2	224198,7755
4-Ethyl resorcinol	1325171,4	1350744,4	1337957,9	12786,50794
Vanillin	6569985,7	7922586,7	7246286,2	676300,4762
Isoeugenol	449524,5	704571,1	577047,8	127523,3107
Eugenol	7003044,9	9118595,6	8060820,2	1057775,329
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	846871,4	886260	866565,7	19694,28571
Levoglucosan	4201900	1083528,9	2642714,4	1559185,556
Guaiacylacetone	3996753,0	6092151,1	5044452,086	1047699,025
3,5-Dimethoxyacetophenone	2055881,6	1537295,6	1796588,594	259293,0385
Acetovanillone	1076181,6	1086060	1081120,816	4939,183673
4-O- -D-□				
Glucopyranosyl- D-Glucose	59130,6	94362,2	76746,41723	17615,80499
2-ethoxy-5-methoxy-Benzaldehyde	2703704,1	2798468,9	2751086,485	47382,40363
Methoxyeugenol	662538,8	798780	730659,3878	68120,61224
ni	39101551,0	47533631,1	43317591,07	4216040,045
Coniferyl alcohol	36153302,0	29734373,3	32943837,69	3209464,354
ni				
Methyl palmitate	5284453,061	4429733,333	4857093,197	427359,8639
Desaspidinol	3643548,98	2497602,222	3070575,601	572973,3787
Methyl linoleate	9094965,306	558364,4444	4826664,875	4268300,431
Methyl oleate	2830581,633	800513,3333	1815547,483	1015034,15
Methyl stearate	1491430,612	606537,7778	1048984,195	442446,4172
ni	17080391,84	17353346,67	17216869,25	136477,415
ni	0	0	0	0
ni	0	0	0	0

*área do pico/ massa da amostra das repetições.

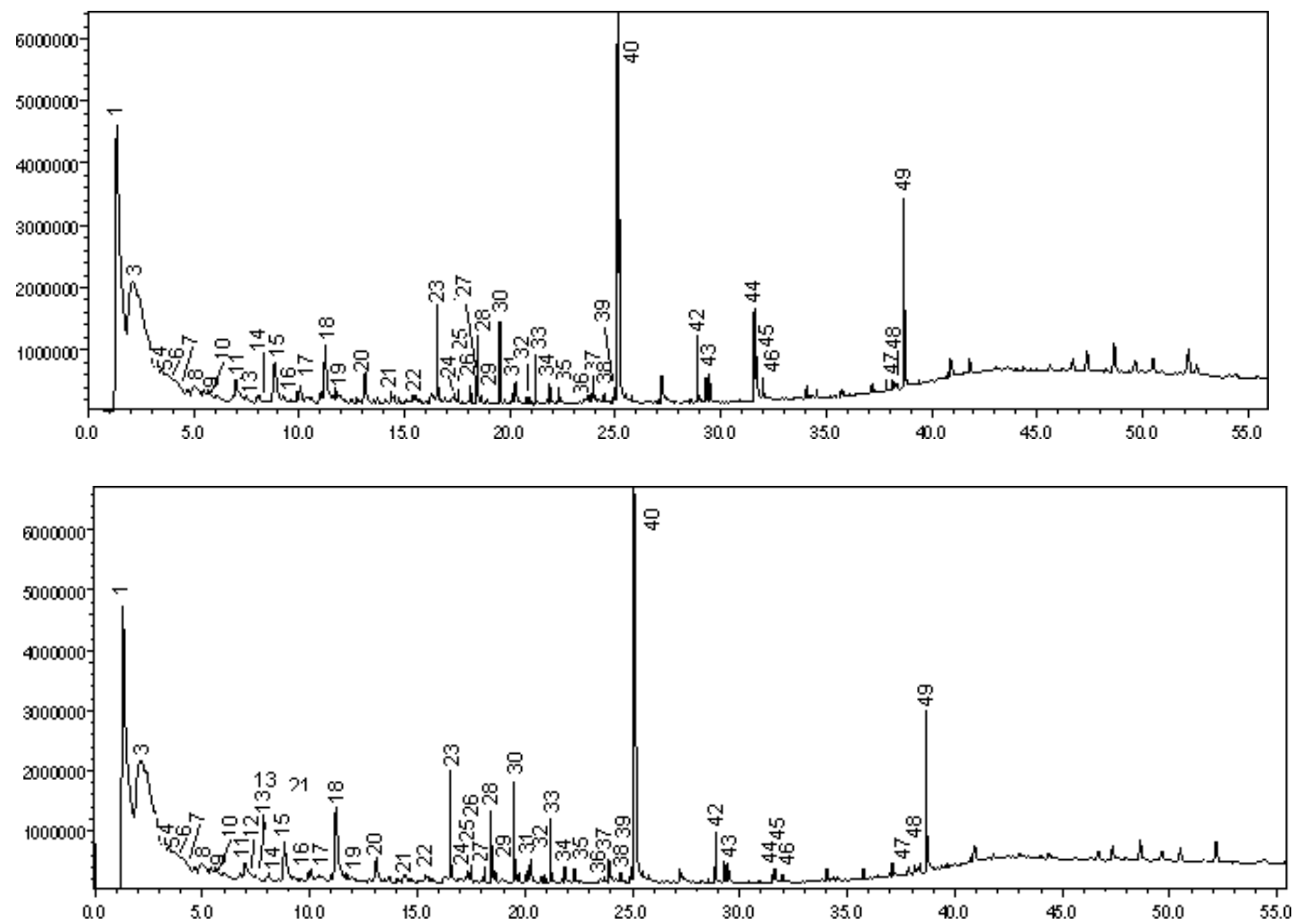


Figura 3A. Pirograma de casca de amendoim não tratado à 450°C

Tabela 3A. Compostos detectados da casca de amendoim não tratada por Py- GC/MS a 450°C.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	202597469,0	241353095,7	221975282,1	19377813,5
Acetic acid	102663231,0	123517382,6	113090307,0	10427075,6
Hydroxypropanone	59186060,8	70057139,1	64621600,0	5435539,2
Methyl acetate	4840756,9	4600341,3	4720549,1	120207,8
Succinaldehyde	6873435,3	9482021,7	8177728,5	1304293,2
Methyl 2-oxopropanoate	2502756,8	2863541,3	2683149,1	180392,2
Furfural	12109792,2	11706508,7	11908150,4	201641,7
2-Furanmethanol	2660096,1	3392187,0	3026141,5	366045,4
Acetoxipropanone	3369109,8	3670308,7	3519709,2	150599,4
Ethyl vinyl ketone	3239529,4	7519884,8	5379707,1	2140177,7
1,2-Cyclopentanedione	0	37794539,1	18897269,6	18897269,6
Phenol	1243096,1	1588521,7	1415808,9	172712,8
4-Methylcyclohexanone	3226435,3	2799108,7	3012772,0	213663,3
ni	22426896,1	19147384,8	20787140,4	1639755,6
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	5327576,5	6644869,6	5986223,1	658646,5
p-Cresol	1875796,1	1872532,6	1874164,3	1631,7
o-Guaiacol	17862415,7	25460506,5	21661461,1	3799045,4
ni	79130372,5	101089147,8	90109760,2	10979387,6
Cresol	11109545,1	11191719,6	11150632,3	41087,2
Catechol	7581366,7	6616621,7	7098994,2	482372,5
p-Ethylguaicol	4527727,5	5707400	5117563,7	589836,3
2-Methoxy-4-vinylphenol	53364776,5	62306517,4	57835646,9	4470870,5
Syringol	4363735,3	6329476,1	5346605,7	982870,4
2-methoxy-5-(1propenyl)-Phenol	5708396,1	6459947,8	6084171,9	375775,9
p-Propylguaiacol	672205,9	885369,6	778787,7	106581,8
4-Ethyl resorcinol	1294047,06	416363,0	855205,1	438842,0
Vanillin	15764519,6	18644171,7	17204345,7	1439826,1
Isoeugenol	3759356,8	4379058,7	4069207,8	309850,9
Eugenol	34156652,9	39751023,9	36953838,4	2797185,5
Ethanone, 1-(4-hydroxy- 3-methoxyphenyl)-	6284066,7	7241380,4	6762723,5	478656,9
Levoglucozan	6191982,4	5871980,4	6031981,4	160001,0
Guaiacylacetone	16548117,6	20981078,3	18764598,0	2216480,3
3,5-Dimethoxyacetophenone	5421935,3	6603582,6	6012759,0	590823,6
Acetovanillone	1588492,2	1430073,9	1509283,0	79209,1
4-O- -D	1083139,2	861080,4	972109,8	111029,4
Glucopyranosyl-D- Glucose				
2-ethoxy-5-methoxy-Benzaldehyde	8221631,4	9157993,5	8689812,4	468181,0
Methoxyeugenol	2503949,0	3441334,8	2972641,9	468692,9
ni	47794552,9	46505232,6	47149892,7	644660,2
Coniferyl alcohol	76971560,8	92018578,3	84495069,5	7523508,7
ni				
Methyl palmitate	8949625,5	14566621,7	11758123,6	2808498,1
Desaspidinol	6759458,8	8011250	7385354,4	625895,6
Methyl linoleate	10012090,2	1913282,6	5962686,4	4049403,8
Methyl oleate	3079554,9	3153706,5	3116630,7	37075,8
Methyl stearate	2061135,3	1661900	1861517,6	199617,6
ni	37848537,3	40934852,2	39391694,7	1543157,5
ni	1296339,2	1584658,7	1440499,0	144159,7
ni	658807,843	644910,9	651859,4	6948,5

*área do pico/ massa da amostra da repetições.

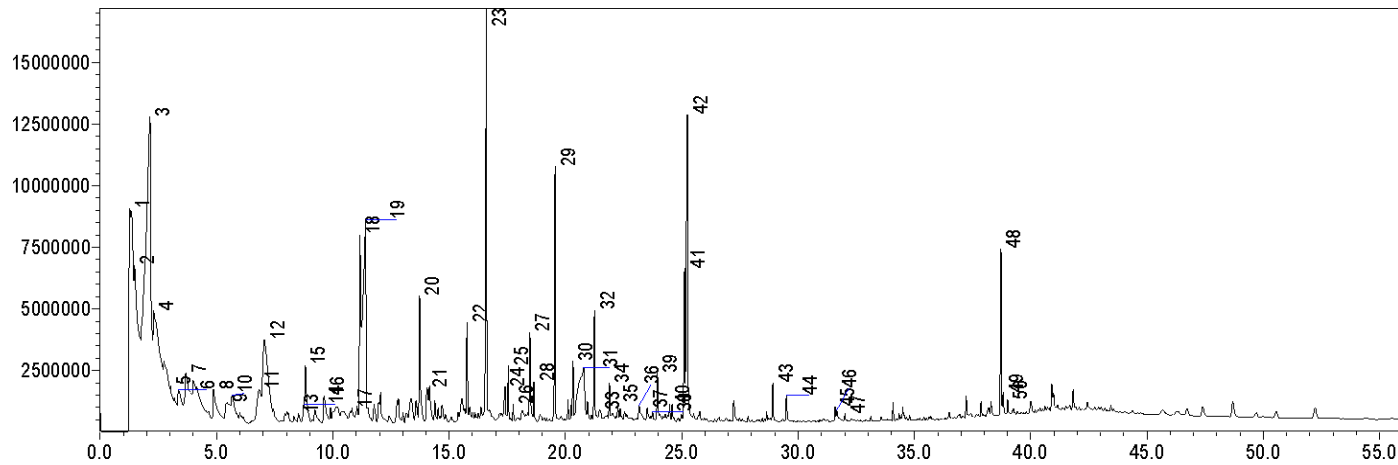
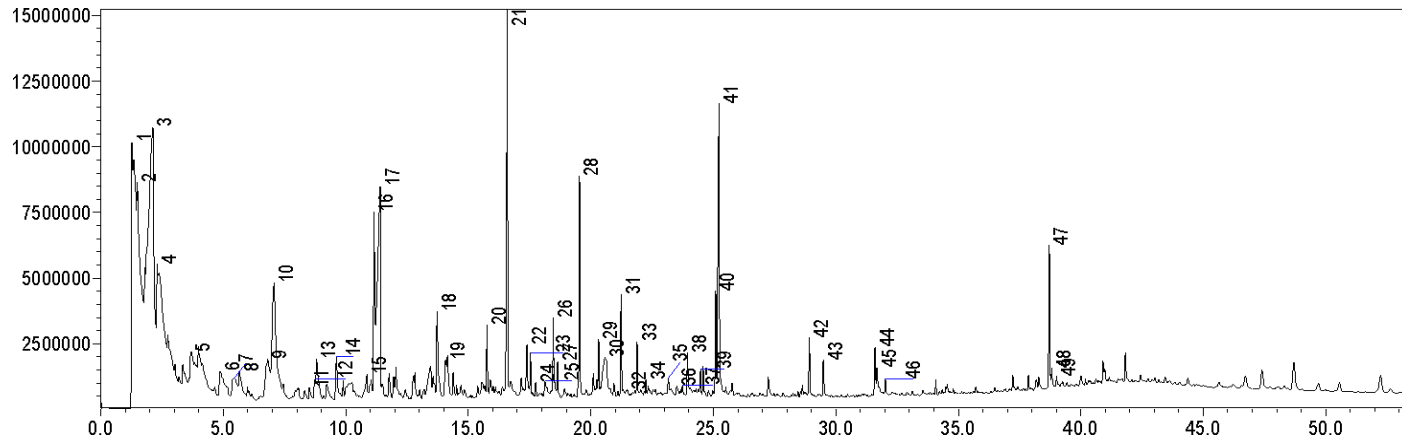


Figura 4A. Pirograma de casca de amendoim não tratado à 500 °C.

Tabela 4A. Compostos detectados da casca de amendoim não tratada por Py- GC/MS a 500°C

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	83207724	94825490	89016606,56	5808883
Acetaldehyde	61403837	38536144	49969990,5	11433847
Acetic acid	1,28E+08	1,98E+08	162603620	34980826
Hydroxypropanone	64577996	20601488	42589741,79	21988254
Methyl acetate	10051208	769406,3	5410307,047	4640901
Succinaldehyde	0	0	0	0
Methyl 2-oxopropanoate	0	0	0	0
Furfural	13681345	14975656	14328500,67	647155,6
2-Furanmethanol	10470127	8513975	9492051,225	978076,2
Acetoxipropanone	6953978	10652717	8803347,549	1849369
Ethyl vinyl ketone	14221971	11561183	12891576,96	1330394
1,2-Cyclopentanedione	60332524	70576233	65454378,43	5121855
Phenol	2428524	2076752	2252637,806	175885,7
4-Methylcyclohexanone	2016010	4946796	3481402,819	1465393
ni	10472043	19955835	15213939,28	4741896
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	13413375	12248306	12830840,38	582534,1
p-Cresol	4946149	1274190	3110169,301	1835980
o-Guaiacol	49064471	64608673	56836571,75	7772101
ni	1,19E+08	1,29E+08	124073172	5197809
Cresol	25172627	37702690	31437658,52	6265031
Catechol	13225769	6375504	9800636,397	3425132
p-Ethylguaicol	13365792	19438744	16402267,95	3036476
2-Methoxy-4-vinylphenol	84389924	1,05E+08	94468819,06	10078896
Syringol	7391704	4653550	6022626,961	1369077
2-methoxy-5-(1propenyl)-Phenol	6351418	9747763	8049590,074	1698172
p-Propylguaicol	2592449	3574658	3083553,676	491104,7
	0	0	0	0
Vanillin	12324594	19065552	15695073,1	3370479
Isoeugenol	4967753	6770983	5869368,137	901615,2
Eugenol	41950576	57585633	49768104,9	7817528
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	8502898	10749688	9626292,77	1123395
Levoglucozan	25610375	67491650	46551012,25	20940638
Guaiacylacetone	17982724	22629817	20306270,1	2323547
3,5-Dimethoxyacetophenone	8767290	6507669	7637479,473	1129811
Acetovanillone	2379729	2799448	2589588,664	209859,3
4-O- -D-Glucopyranosyl- D-Glucose	3619971	3624421	3622195,711	2225,123
2-ethoxy-5-methoxy-Benzaldehyde	8632424	11298583	9965503,431	1333080
Methoxyeugenol	4277727	2884440	3581083,517	696643,9
ni	17064408	39815248	28439827,88	11375420
Coniferyl alcohol	78043725	1,02E+08	90204481,5	12160756
	0	0	0	0
Methyl palmitate	11826635	8388915	10107774,94	1718860
Desaspidinol	8268212	6792523	7530367,341	737844,4
Methyl linoleate	8241488	2502117	5371802,451	2869686
Methyl oleate	3161973	1369298	2265635,233	896337,3
Methyl stearate	2571194	1224696	1897944,975	673249,1
ni	29316720	39081167	34198943,14	4882224
ni	2699722	3475400	3087560,784	387839,2
ni	1669388	3062023	2365705,576	696317,3

*área do pico/ massa da amostra das repetições

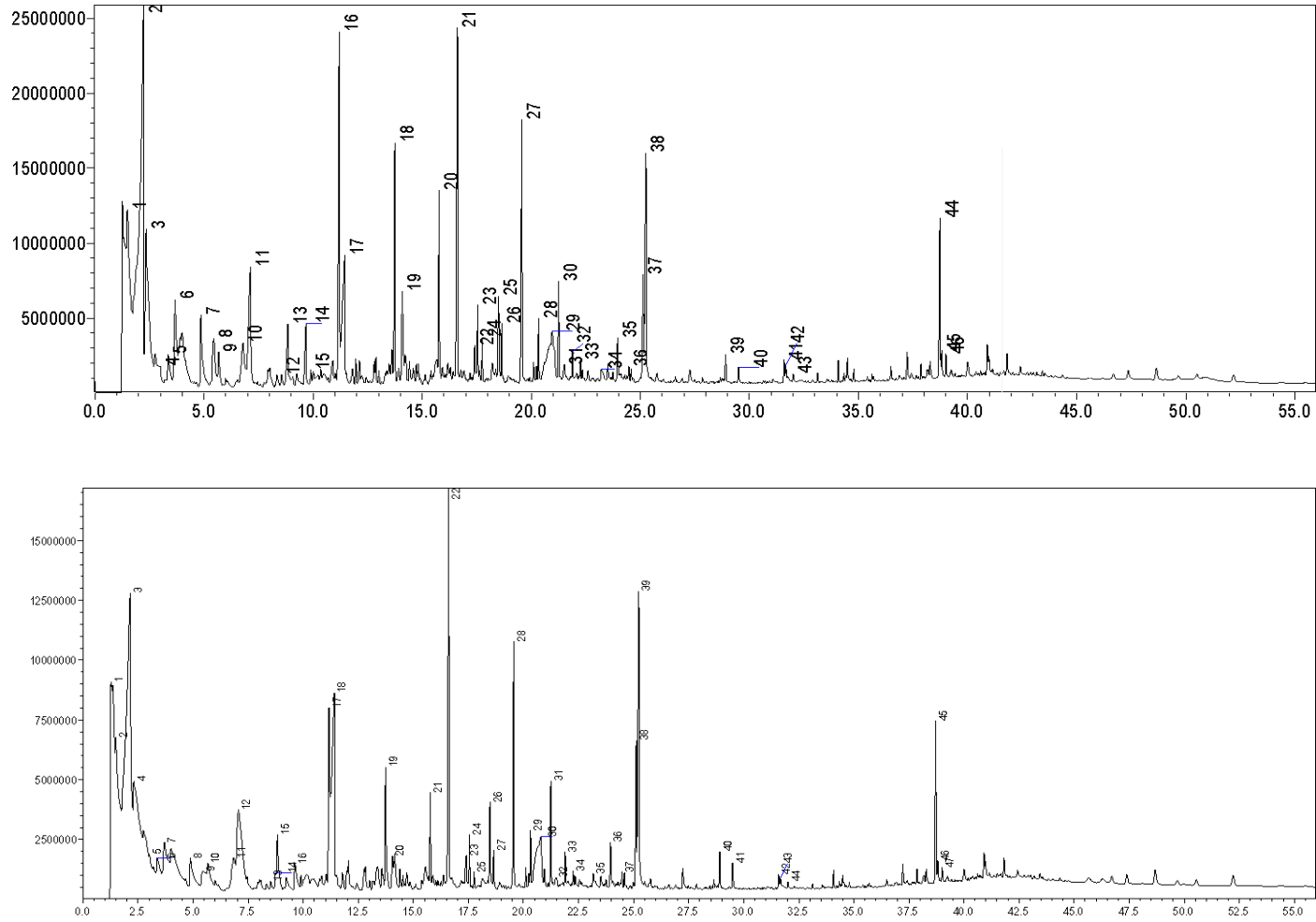


Figura 5A. Pirograma de casca de amendoim não tratado à 550°C.

Tabela 5A. Compostos detectados da casca de amendoim in natura por Py- GC/MS a 550°C.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	75778463	91340991	83559727	7781264
Acetaldehyde	30183918	30809702	30496810	312892,2
Acetic acid	4,26E+08	2,48E+08	337092819	88703943
Hydroxypropanone	1,33E+08	67813749	100475686	32661937
Methyl acetate	45482061	2057089	23769575	21712486
Succinaldehyde	5220957	10796873	8008915,2	2787958
Methyl 2-oxopropanoate	5689679	13644507	9667092,6	3977414
Furfural	54755057	21126031	37940544	16814513
2-Furanmethanol	34391038	4781438	19586238	14804800
Acetoxipropanone	14428105	7184724	10806415	3621690
Ethyl vinyl ketone	31972475	10990416	21481445	10491030
1,2-Cyclopentanedione	85308504	73851958	79580231	5728273
Phenol	5652138	3128431	4390284,3	1261853
4-Methylcyclohexanone	0	5609716	2804857,8	2804858
	0	0	0	0
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	30402900	15951091	23176996	7225904
	0	0	0	0
o-Guaiacol	1,43E+08	39104709	91048806	51944097
ni	85169209	1,38E+08	111529128	26359919
Cresol	83910323	40987291	62448807	21461516
Catechol	40667716	7392353	24030035	16637681
p-Ethylguaicol	56485020	20541191	38513105	17971914
2-Methoxy-4-vinylphenol	1,57E+08	1,12E+08	134356609	22624534
Syringol	10939704	9392562	10166133	773570,7
2-methoxy-5-(1propenyl)-Phenol	18708164	10316287	14512225	4195939
p-Propylguaicol	12045541	3819718	7932629,4	4112912
	0	0	0	0
Vanillin	28476438	20145731	24311084	4165353
Isoeugenol	13970159	7220813	10595486	3374673
Eugenol	30978373	61590913	46284643	15306270
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	7188764	11322649	9255706,6	2066942
Levogluconan	5517680	72209216	38863448	33345768
Guaiacylacetone	30437723	24249667	27343695	3094028
3,5-Dimethoxyacetophenone	7118048	6913767	7015907,4	102140,8
Acetovanillone	4853346	2882362	3867854,3	985492,1
4-O- -D-Glucopyranosyl-D-Glucose	10349311	7753073	9051192	1298119
	0	0	0	0
Methoxyeugenol	3639595	3268031	3453812,9	185781,8
ni	30687746	42469598	36578672	5890926
Coniferyl alcohol	25057414	1,11E+08	68242868	43185454
	0	0	0	0
Methyl palmitate	7901538	8558480	8230008,8	328471,3
Desaspidinol	5461895	7210660	6336277,3	874382,7
Methyl linoleate	5776500	2668924	4222712,2	1553788
Methyl oleate	3004136	1562753	2283444,5	720691,2
Methyl stearate	2044964	904226,7	1474595,5	570368,8
ni	58823429	41906671	50365050	8458379
ni	5262916	3707093	4485004,7	777911,4
ni	6401132	3014900	4708016,1	1693116

*área do pico/ massa da amostra das repetições

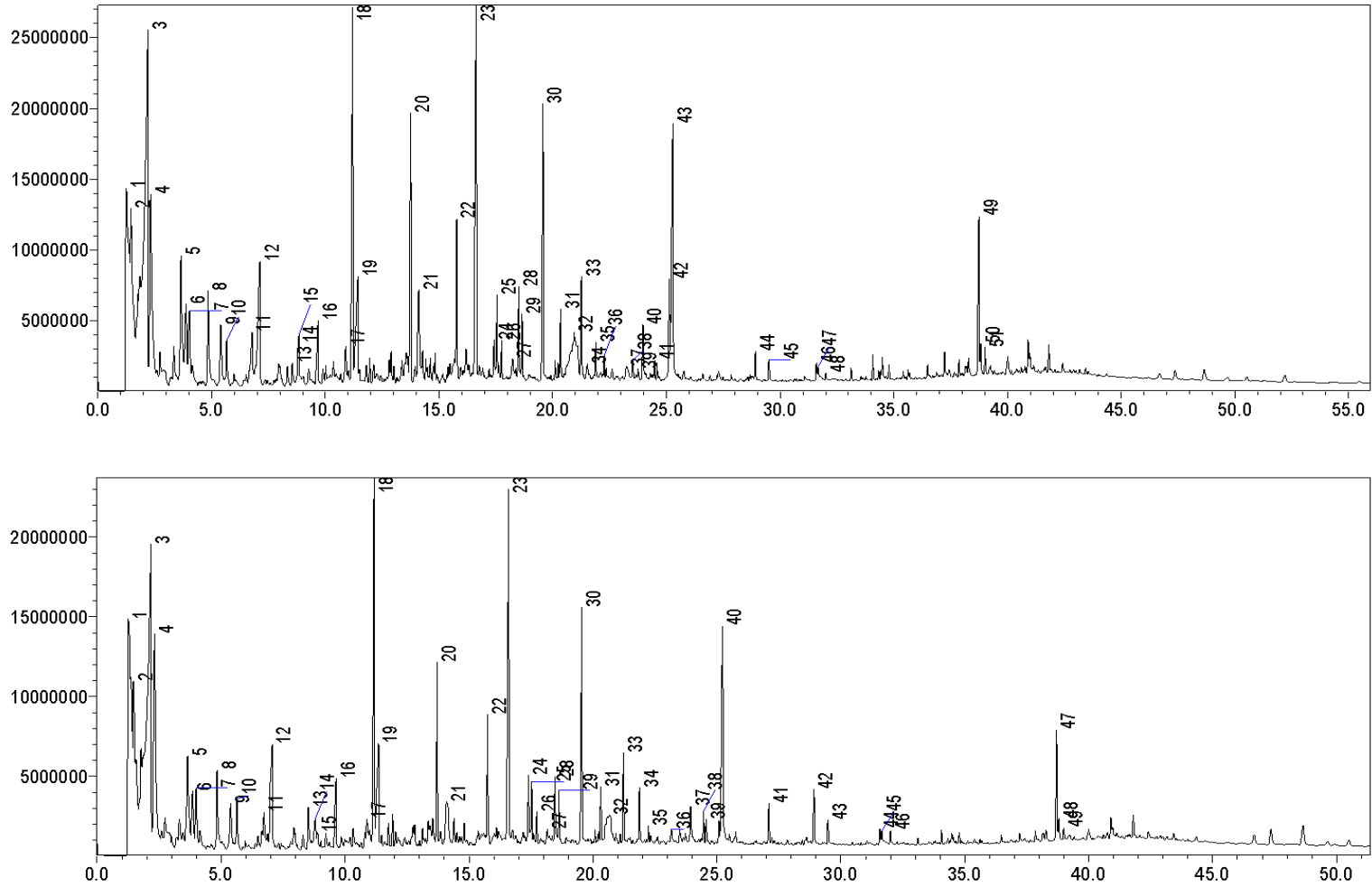


Figura 6A. Pirograma de casca de amendoim não tratada à 600 °C.

Tabela 6A. Compostos detectados da casca de amendoim não tratada por Py-GC/MS a 600 ° C.

Compostos	RT	Formula	m/z	MW
Dióxido de carbono	1.246	CO ₂	44	44
Acetaldeído	1.444	C ₂ H ₄ O	43	58
Acetic acid	2.188	C ₂ H ₄ O	43	60
Hydroxypropanone	2.312	C ₃ H ₆ O ₂	43	74
Methyl acetate	3.649	C ₃ H ₆ O ₂	43	74
Succinaldeído	3.870	C ₄ H ₆ O ₂	58	86
Methyl 2-oxopropanoate	4.011	C ₄ H ₆ O ₃	43	102
Furfural	4.838	C ₅ H ₄ O ₂	96	96
2-Furanmethanol	5.403	C ₅ H ₆ O ₂	43	98
Acetoxypropanone	5.655	C ₅ H ₈ O ₃	43	86
Ethyl vinyl ketone	6.774	C ₄ H ₄ O ₂	55	84
1,2-Cyclopentanedione	7.113	C ₅ H ₆ O ₂	98	98
Phenol	8.542	C ₆ H ₆ O	94	94
4-Methylcyclohexanone	8.808	C ₇ H ₁₂ O	55	112
ni	8.839	--	--	--
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	9.672	C ₆ H ₈ O ₂	112	112
p-Cresol	10.887	C ₇ H ₈ O	107	108
o-Guaiacol	11.198	C ₇ H ₈ O ₂	109	124
ni	11.427	--	--	--
Cresol	13.749	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138
Catechol	14.100	C ₆ H ₆ O ₂	110	110
p-Ethylguaicol	15.771	C ₉ H ₁₂ O ₂	137	152
2-Methoxy-4-vinylphenol	16.630	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150
Syringol	17.413	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154
2-methoxy-5-(1propenyl)-Phenol	17.546	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164
p-Propylguaicol	17.751	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	137	166
4-Ethyl resorcinol	18.234	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138
Vanillin	18.507	C ₈ H ₈ O ₃	151	152
Isoeugenol	18.649	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	164	164
Eugenol	19.573	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	20.341	C ₉ H ₁₀ O ₃	151	151
Levoglucozan	20.942	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162
Guaiacylacetone	21.259	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
3,5-Dimethoxyacetophenone	21.891	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	165	180
Acetovanillone	22.253	C ₉ H ₁₀ O ₃	151	166
4-O-β-D-Glucopyranosyl- D-Glucose	23.163	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	73	342
2-ethoxy-5-methoxy-Benzaldehyde	23.941	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
Methoxyeugenol	24.464	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194
ni	24.571	--	--	--
Coniferyl alcohol	25.229	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
ni	27.096	--	--	--
Methyl palmitate	28.920	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	73	256
Desaspidinol	29.478	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	168	210
Methyl linoleate	31.575	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	67	280
Methyl oleate	31.655	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	55	282
Methyl stearate	32.002	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	43	284
ni	38.703	--	--	--
ni	38.798	--	--	--
ni	38.993	--	--	--

Rt – tempo de retenção (min); m/z – razão massa carga no espectro de massas ; MW- massa molecular (kg/kmol); ni – composto não identificado

Apêndice B- Pirogramas das amostras tratadas

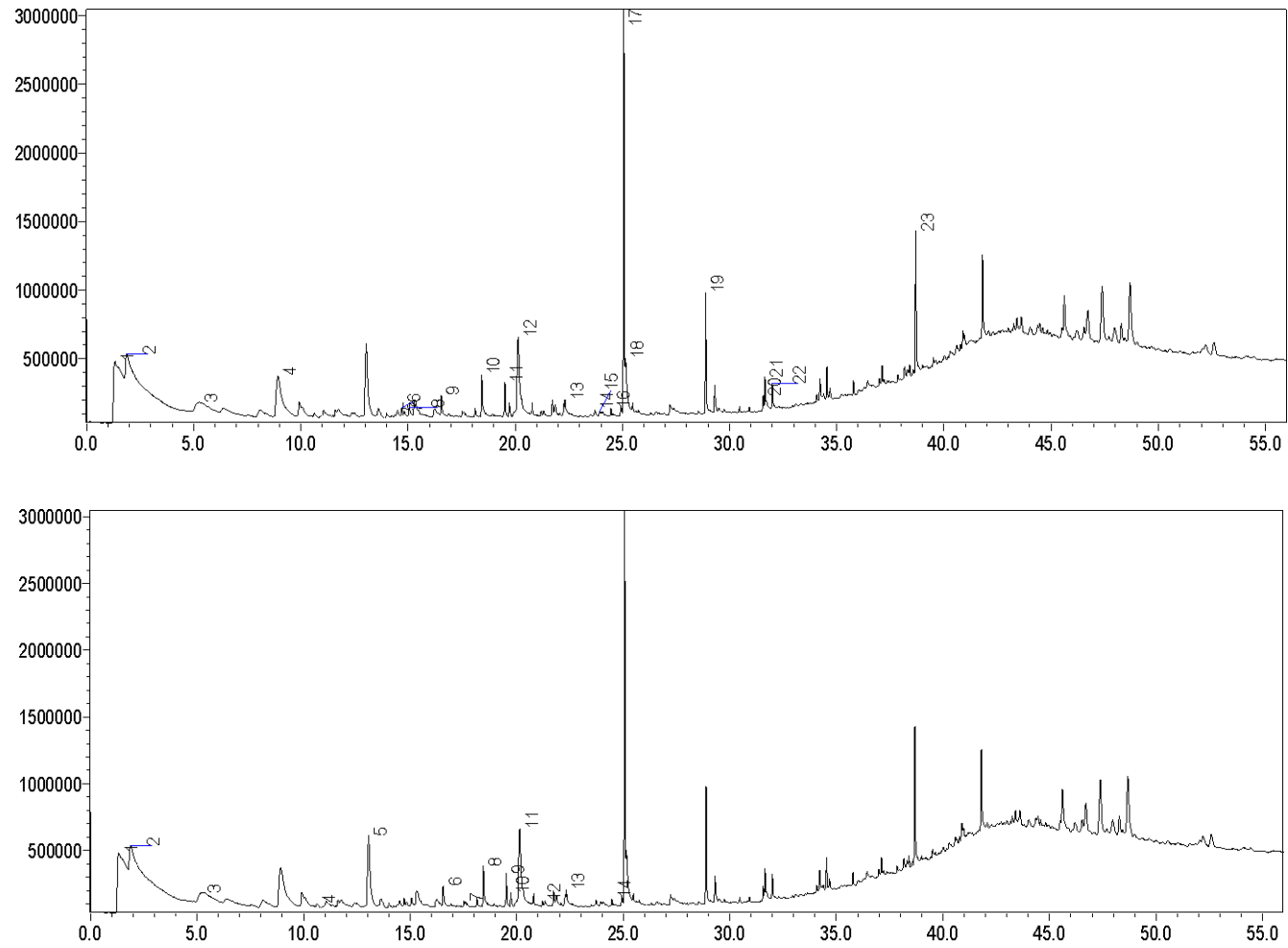


Figura 1B. Pirograma de casca de amendoim tratada à 350°C.

Tabela 1B. Compostos detectados da casca de amendoim tratada por Py-GC/MS a 350°C.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	26052662 0	22372091 0	24212377 0	1840286 0
Acetic acid	37805206 0 0 0	30128755 0 0 0	33966981 0 0 0	3838225 0 0 0
Furfural	5507800 0 0 0	4604089 0 0 0	5055945 0 0 0	451855,4 0 0 0
ni	1399468 0	869314,3 0	1134391 0	265076,8 0
4-Methylcyclohexanone	12772425 0	9470991 0	11121708 0	1650717 0
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	0	0	0	0
p-Cresol	0	0	0	0
o-Guaiacol	0	0	0	0
n-Valeraldehyde	0	0	0	0
Cresol	0	0	0	0
Catechol	0	0	0	0
ni	178632,1 0	136800 0	157716 0	20916,04 0
ni	321515,1 0	323450 0	322482,5 0	967,4528 0
2-Methoxy-4-vinylphenol	1091217 0	886607,1 0	988912,1 0	102304,9 0
Isochavibetol	0	0	0	0
p-Propylguaiacol	170881,1	0	85440,57	85440,57
4-Ethyl resorcinol	0	0	0	0
Vanillin	2323870	1831271	2077571	246299,2
Isoeugenol	0	0	0	0
Eugenol	1339087	1097380	1218234	120853,2
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0	0	0	0
Guaiacylacetone	0	0	0	0
Levoglucosan	10430334	7659777	9045055	1385279
ni	0	0	0	0
4-O- β -D-Glucopyranosyl- D-Glucose	0	0	0	0
1,6-Anhydro- β -D-Glucofuranose	0	0	0	0
Methoxyeugenol	217784,9	217376,8	217580,8	204,06
ni	18048391	14692586	16370488	1677902
Coniferyl alcohol	3778145	3392384	3585265	192880,7
Methyl palmitate	6299162	4264175	5281669	1017494
Methyl linoleate	669300	364300	516800	152500
Methyl oleate	1338174	876292,9	1107233	230940,4
Methyl stearate	1267074	863089,3	1065081	201992,1
ni	7372936	5095518	6234227	1138709

*área do pico/ massa da amostra das repetições

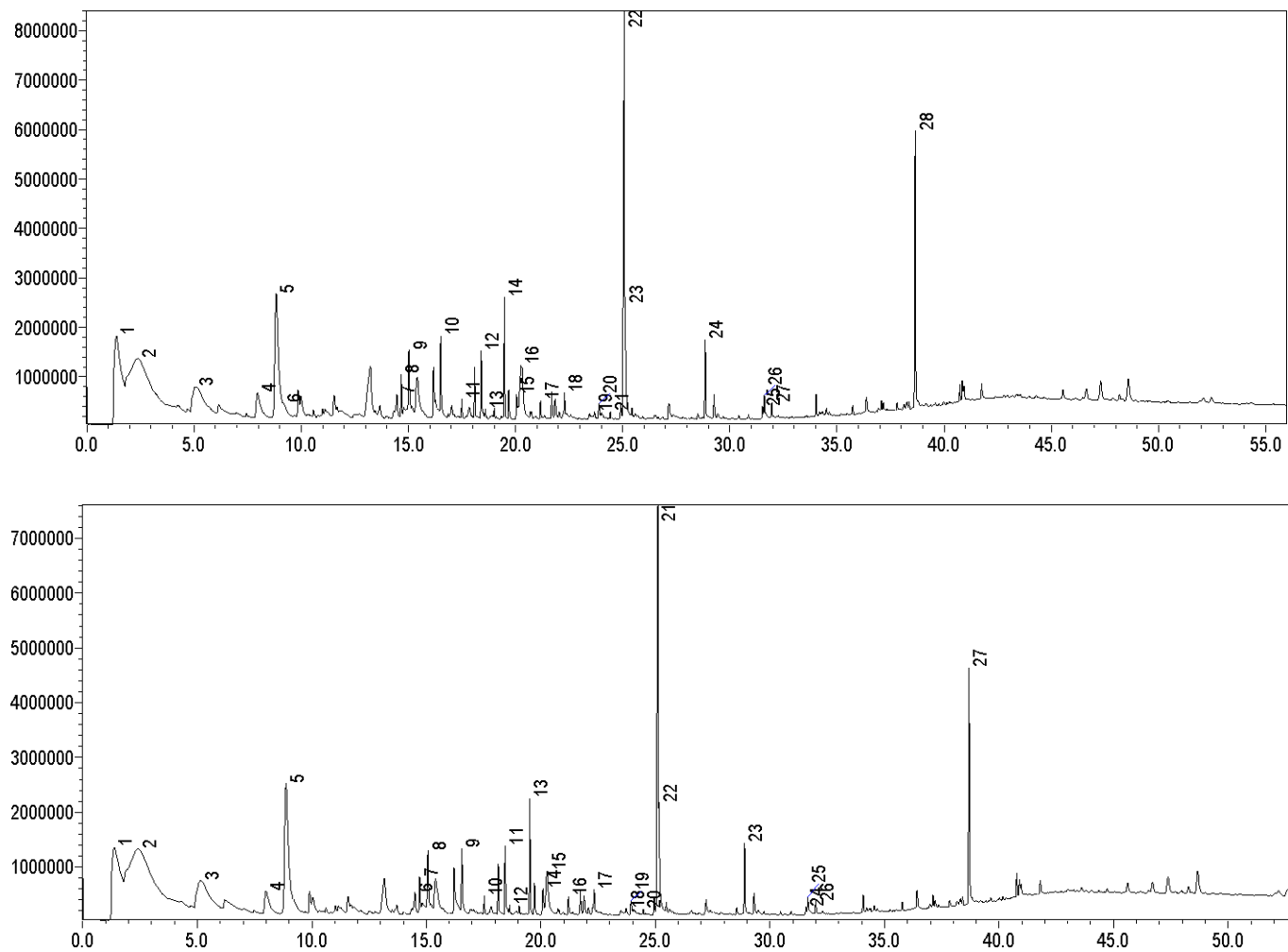


Figura 2B. Piograma de casca de amendoim tratada à 400°C

Tabela 2B. Compostos detectados da casca de amendoim tratada por Py-GC/MS a 400 °C .

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	53397476,9	36931291	45164384	8233093
	0	0	0	0
Acetic acid	64296709,6	65228728	64762719	466009,2
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
Furfural	32643103,8	29341046	30992075	1651029
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
ni	9526259,6	7906711	8716485	809774,5
	0	0	0	0
4-Methylcyclohexanone	48736182,7	53470735	51103459	2367276
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
ni	4539253,8	2979123	3759188	780065,5
ni	0	0	0	0
ni	8017865,4	6087109	7052487	965378,3
	0	0	0	0
2-Methoxy-4-vinylphenol	8720313,5	6072072	7396193	1324121
	0	0	0	0
Isochavibetol	1814815,4	0	907407,7	907407,7
	0	0	0	0
	0	0	0	0
Vanillin	7063442,3	6020414	6541928	521514,1
Isoeugenol	681167,3	547791,2	614479,3	66688,04
Eugenol	11608007,7	8874389	10241199	1366809
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1729698,1	1959104	1844401	114702,7
Guaiacylacetone	1883269,2	1419982	1651626	231643,4
Levoglucosan	16320240,4	8815547	12567894	3752347
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
Methoxyeugenol	664055,8	328610,5	496333,1	167722,6
ni	56419094,2	45484639	50951866	5467228
Coniferyl alcohol	11840140,4	9961396	10900768	939371,9
Methyl palmitate	8055836,5	5792693	6924265	1131572
Methyl linoleate	859673,1	457005,3	658339,2	201333,9
Methyl oleate	1670973,1	1084156	1377565	293408,5
Methyl stearate	1326034,6	929326,3	1127680	198354,1
ni	30505657,7	20338407	25422032	5083625

*área do pico/ massa da amostra das repetições.

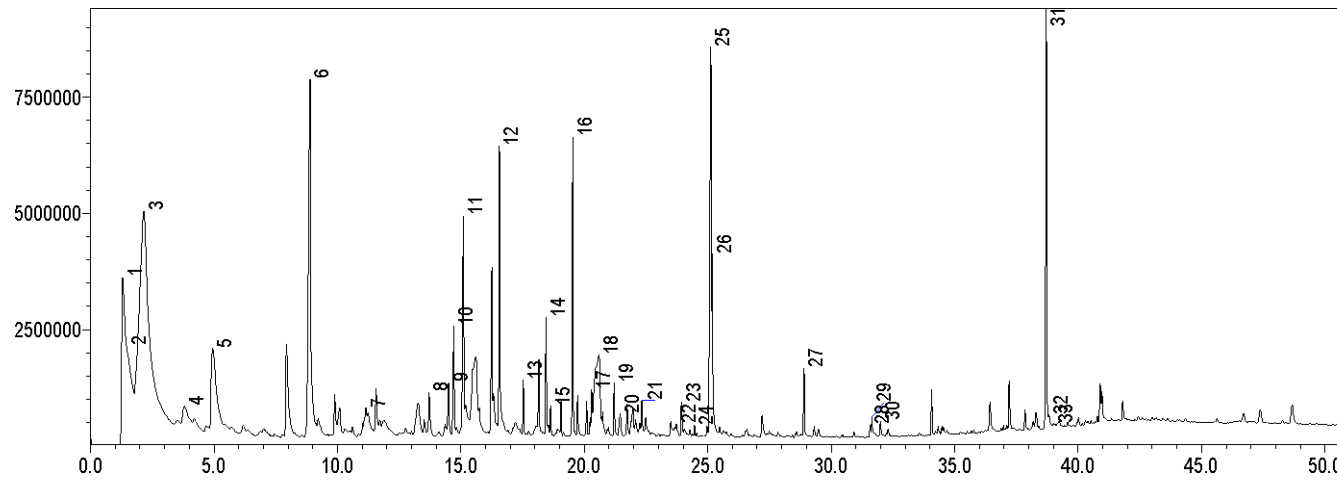
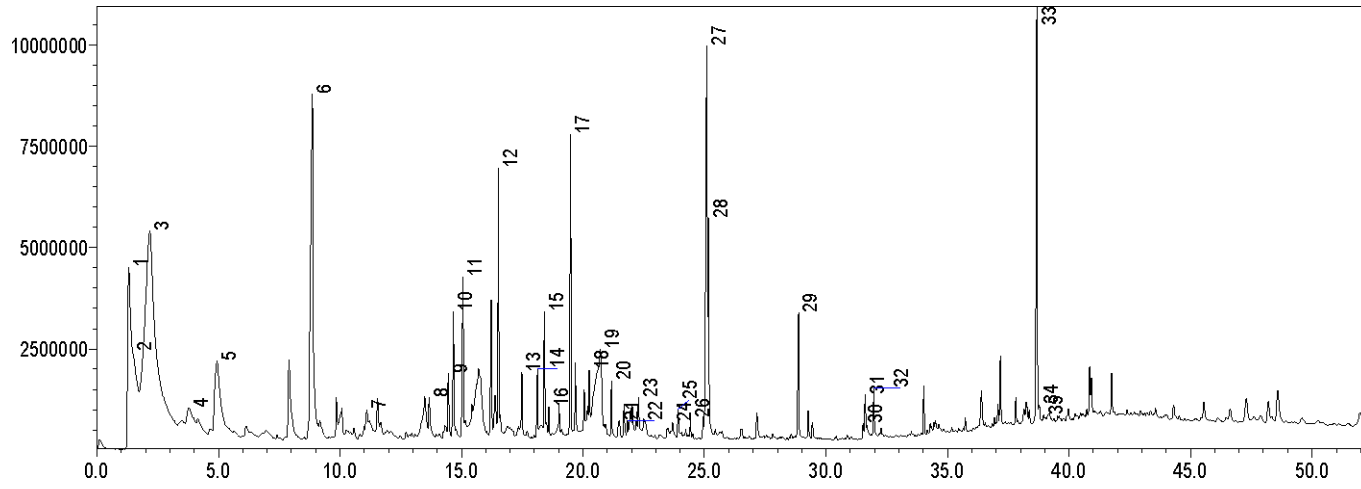


Figura 3B. Pirograma de casca de amendoim tratada à 450°C .

Tabela 3B. Compostos detectados da casca de amendoim tratada por Py-GC/MS a 450 °C.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	94648013	66720524	80684268	13963744
Acetaldehyde	15989138	16735628	16362383	373244,7
Acetic acid	2,36E+08	1,84E+08	2,1E+08	26177141
	0	0	0	0
Methyl acetate	7007896	7275989	7141942	134046,6
	0	0	0	0
Furfural	51253945	43319569	47286757	3967188
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
ni	27683455	22985619	25334537	2348918
	0	0	0	0
4-Methylcyclohexanone	1,22E+08	90722024	1,06E+08	15771135
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
o-Guaiacol	3231328	1472963	2352145	879182,3
	0	0	0	0
Cresol	5890634	6032098	5961366	70732,05
	0	0	0	0
ni	19891834	12066444	15979139	3912695
	0	0	0	0
ni	26509909	26301633	26405771	104137,6
	0	0	0	0
2-Methoxy-4-vinylphenol	32617694	30589557	31603626	1014068
Syringol	0	0	0	0
Isochavibetol	6819057	5094170	5956614	862443,5
	0	0	0	0
4-Ethyl resorcinol		0	0	0
Vanillin	14580815	11560057	13070436	1510379
Isoeugenol	3017306	2418835	2718071	299235,6
Eugenol	37774998	29852057	33813528	3961470
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	5486687	3545561	4516124	970563,1
Guaiacylacetone	6564836	4872844	5718840	845995,9
Levoglucosan	60042094	32083450	46062772	13979322
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	0	0	0	0
Methoxyeugenol	2151911	935950	1543930	607980,3
ni	84109962	58259537	71184749	12925212
Coniferyl alcohol	32058379	19791331	25924855	6133524
Methyl palmitate	19802070	6980122	13391096	6410974
Methyl linoleate	1299149	829951,9	1064550	234598,5
Methyl oleate	4718338	1241656	2979997	1738341
Methyl stearate	5879119	1169619	3524369	2354750
ni	71260306	51650007	61455157	9805149

*área do pico/ massa da amostra das repetições.

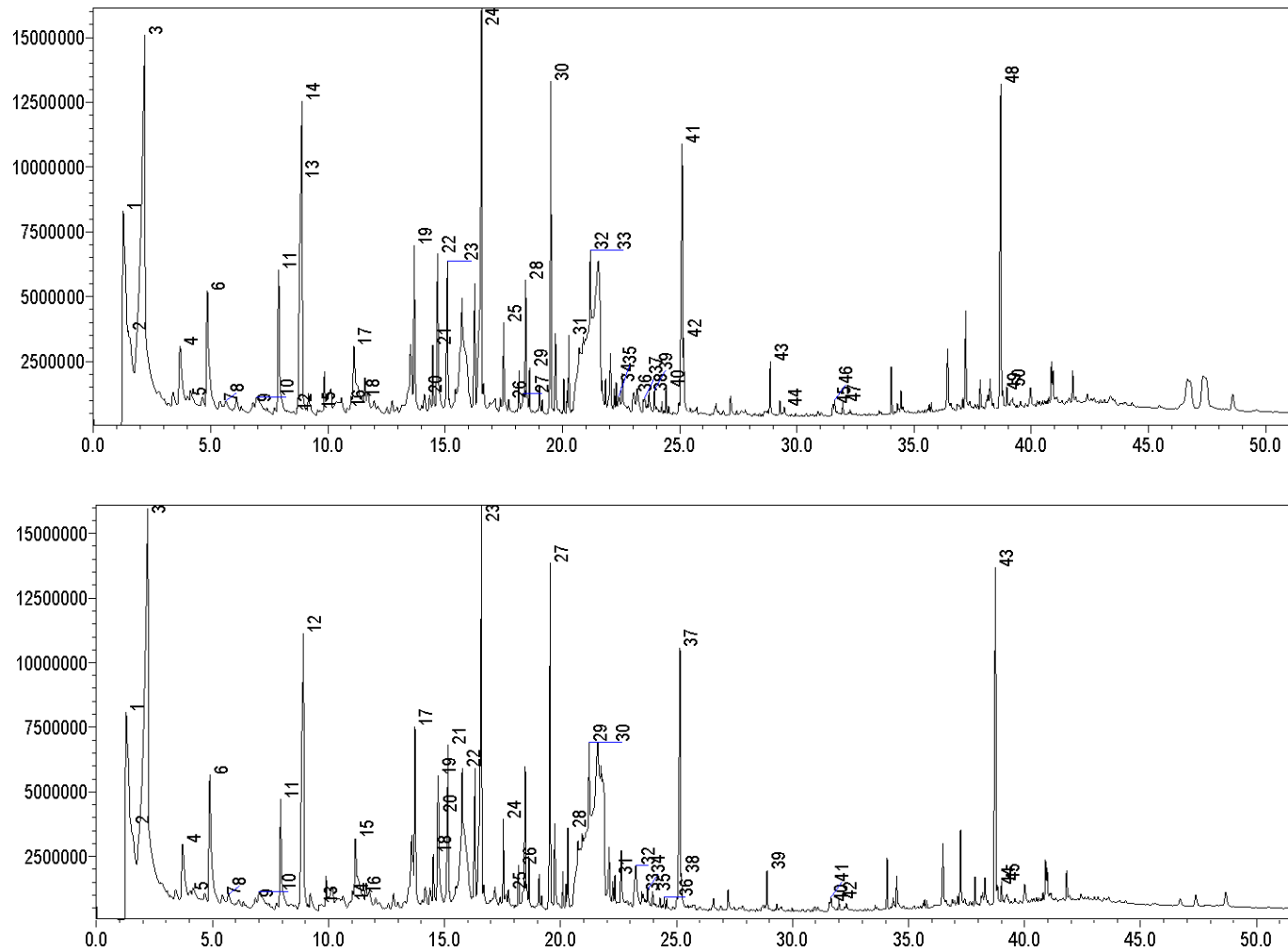


Figura 4B. Piograma de casca de amendoim tratada a 500°C

Tabela 4B. Compostos detectados da casca de amendoim tratada por Py-GC/MS a 500°C.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	105628508,2	97197304	101412906	4215602
Acetaldehyde	25810595,92	19861566	22836081	2974515
Acetic acid	261797134,7	2,53E+08	257229978	4567157
	0	0	0	0
Methyl acetate	34466587,8	28610966	31538777	2927811
Methyl 2-oxopropanoate	1641008,2	461390,6	1051199,4	589808,8
Furfural	58350351,0	60827436	59588893	1238542
2-Furanmethanol	2968698,0	2333355	2651026,3	317671,6
Acetoxipropanone	2577206,1	2844066	2710636,1	133430
1,2-Cyclopentanedione	9030310,2	5283438	7156874	1873436
ni	49853944,9	35088385	42471165	7382780
Phenol	289918,4	0	144959,18	144959,2
4-Methylcyclohexanone	70779038,8	1,24E+08	97409589	26630550
ni	89458836,7	2111121	45784979	43673858
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	827204,0	1936823	1382013,4	554809,3
p-Cresol	2661144,9	2802442	2731793,2	70648,31
o-Guaiacol	13913438,8	14365564	14139501	226062,7
n-Valeraldehyde	1533926,5	1202253	1368089,7	165836,9
Cresol	45092765,3	46031481	45562123	469357,9
Catechol	5104514,3	740894,3	2922704,3	2181810
ni	40793318,4	32533285	36663302	4130017
ni	0	11185279	5592639,6	5592640
ni	37736689,8	37772191	37754440	17750,39
p-Ethylguaicol	11153885,7	13878234	12516060	1362174
2-Methoxy-4-vinylphenol	103919681,6	1,06E+08	104975927	1056245
	0	0	0	0
Isochavibetol	14812175,5	14022670	14417423	394752,8
p-Propylguaicol	2099763,3	2436194	2267978,8	168215,5
4-Ethyl resorcinol	8388695,9	8147911	8268303,6	120392,3
Vanillin	24710985,7	24326725	24518855	192130,6
Isoeugenol	7064569,4	7317958	7191263,9	126694,6
Eugenol	74894706,1	72441270	73667988	1226718
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	13353718,4	13413200	13383459	29740,82
Guaiacylacetone	13512251,0	14133891	13823071	310819,8
Levoglucosan	390182810,2	5E+08	445046394	54863584
ni	3030951,02	21392528	12211740	9180789
	0	0	0	0
1,6-Anhydro- -D-β-Glucofuranose	7209693,9	21392528	14301111	7091417
Methoxyeugenol	4206981,6	1700621	2953801,2	1253180
ni	85072185,7	74707608	79889897	5182289
Coniferyl alcohol	15761318,4	6049542	10905430	4855888
Methyl palmitate	11048338,8	7298517	9173427,9	1874911
Methyl linoleate	1558106,1	806479,2	1182292,7	375813,4
Methyl oleate	1813920,4	1349543	1581731,9	232188,5
Methyl stearate	2251698,0	1790243	2020970,7	230727,3
ni	86792806,1	544723	86168764	624041,7

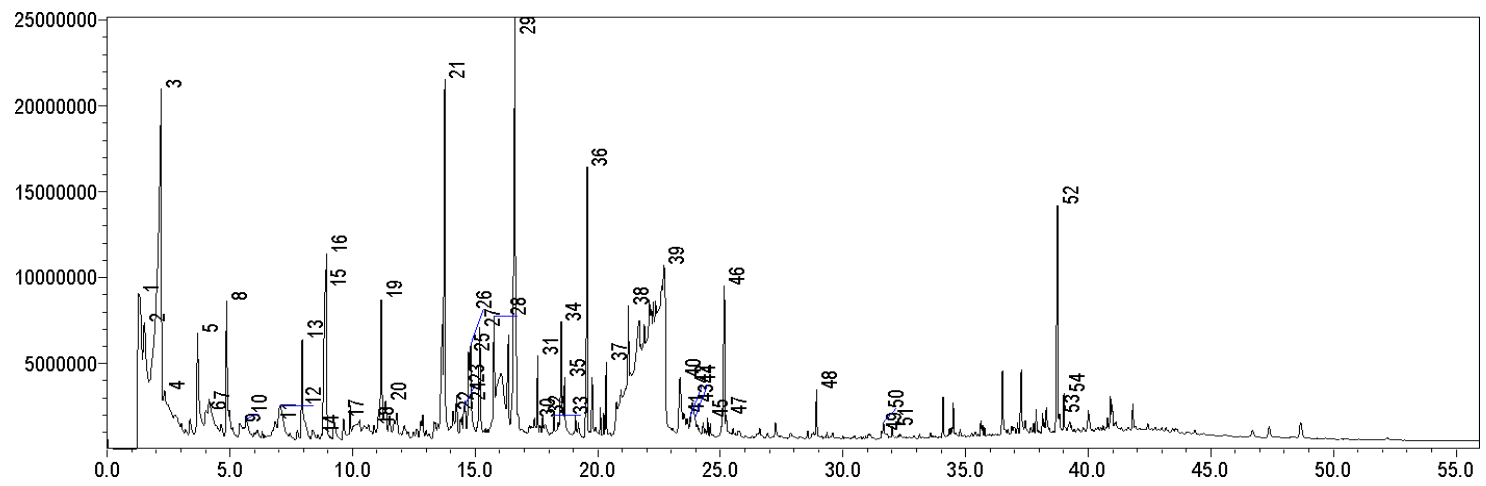
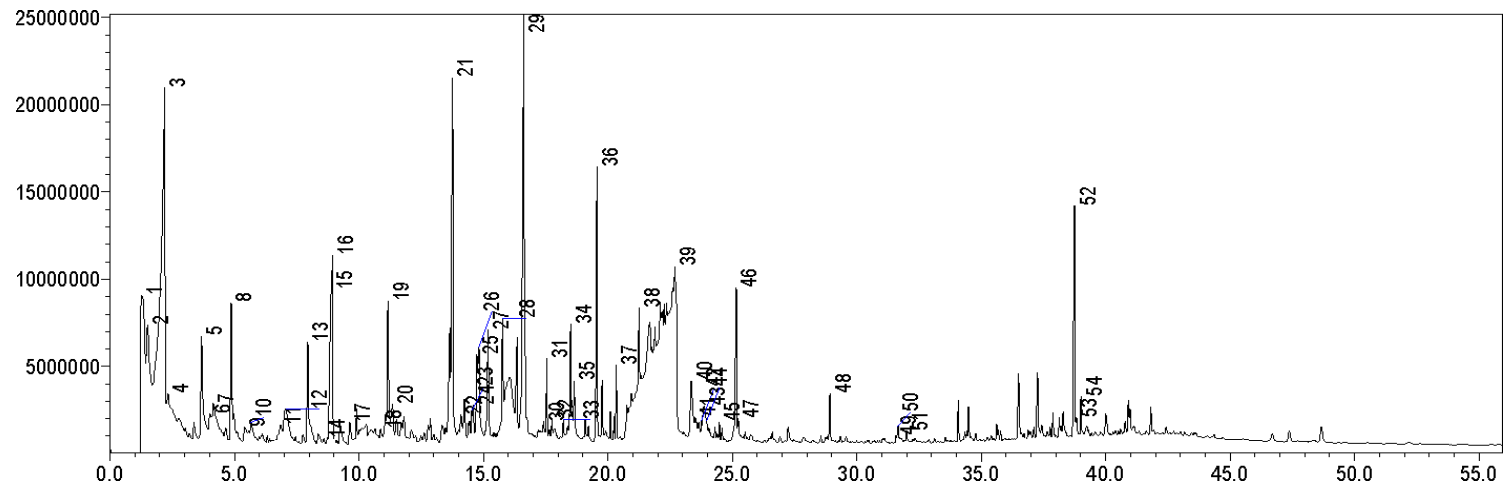


Figura 5B. Pirograma de casca de amendoim tratado à 550°C.

Tabela 5B. Compostos detectados da casca de amendoim tratada por Py-GC/MS a 550 °C.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Carbon dioxide	106928676	125871835	116400255	9471579
Acetaldehyde	28565077,8	29652696	29108887	543808,9
Acetic acid	384957606	390819420	387888513	2930907
Hydroxypropanone	2233335,2	5044984,8	3639160	1405825
Methyl acetate	56464822,2	63754467	60109645	3644823
Methyl 2-oxopropanoate	13854825,9	13242022	13548424	306402,1
Furfural	55284144,4	56988717	56136431	852286,5
2-Furanmethanol	7475457,4	6925310,9	7200384,1	275073,3
Acetoxypropanone	5723953,7	7376023,9	6549988,8	826035,1
1,2-Cyclopentanedione	29455520,4	32869113	31162317	1706796
ni	49768451,9	39320865	44544659	5223793
Phenol	1522577,8	1472371,7	1497474,8	25103,02
4-Methylcyclohexanone	93414372,2	77955354	85684863	7729509
ni	75601496,3	76059907	75830701	229205,1
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	8681553,7	13728559	11205056	2523502
p-Cresol	3185125,9	4363632,6	3774379,3	589253,3
o-Guaiacol	52669694,4	52335887	52502791	166903,7
n-Valeraldehyde	9012318,5	13052796	11032557	2020239
Cresol	128551330,0	120147978	124349654	4201676
Catechol	6430092,59,0	6894702,2	6662397,4	232304,8
ni	34424433,3	30332620	32378526	2045907
ni	48069046,3	41737661	44903354	3165693
ni	45479961,1	42437733,0	43958847	1521114,0
p-Ethylguaicol	30760738,9	29329696	30045217	715521,6
2-Methoxy-4-vinylphenol	161752806,0	155828350	158790578	2962228
Syringol	5425535,2	2975369,6	4200452,4	1225083
Isochavibetol	23573472,2	20953426	22263449	1310023
p-Propylguaiacol	4626425,93,0	4249182,6	4437804,3	188621,7
4-Ethyl resorcinol	4616107,41,0	5553708,7	5084908,1	468800,6
Vanillin	36216544,4	35353502	35785023	431521,1
Isoeugenol	11825557,4	11438485	11632021	193536,3
Eugenol	118225976	106991670	112608823	5617153
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	24668968,5	23182333	23925651	743318
Guaiacylacetone	22881066,7	22938333	22909700	28632,97
Levoglucozan	1404401544,0	1,349E+09	1,377E+09	27873921
ni	13932898,1	36065520	24999209	11066311
4-O- -D-Glucopyranosyl- D-Glucose	2177588,9	2087445,7	2132517,3	45071,62
1,6-Anhydro- -D-Glucofuranose	14518864,8	14956165	14737515	218650,2
Methoxyeugenol	3538063,0	5077828,3	4307945,6	769882,6
ni	71567322,2	65458780	68513051	3054271
Coniferyl alcohol	1813461,1	6762737	4288099	2474638
Methyl palmitate	14245305,6	16084261	15164783	919477,7
Methyl linoleate	936300,0	2032582,6	1484441,3	548141,3
Methyl oleate	3012120,4	4157000	3584560,2	572439,8
Methyl stearate	2833168,5	2982582,6	2907875,6	74707,05
ni	101599622,0	108963178	105281400	3681778

*área do pico/ massa da amostra das repetições.

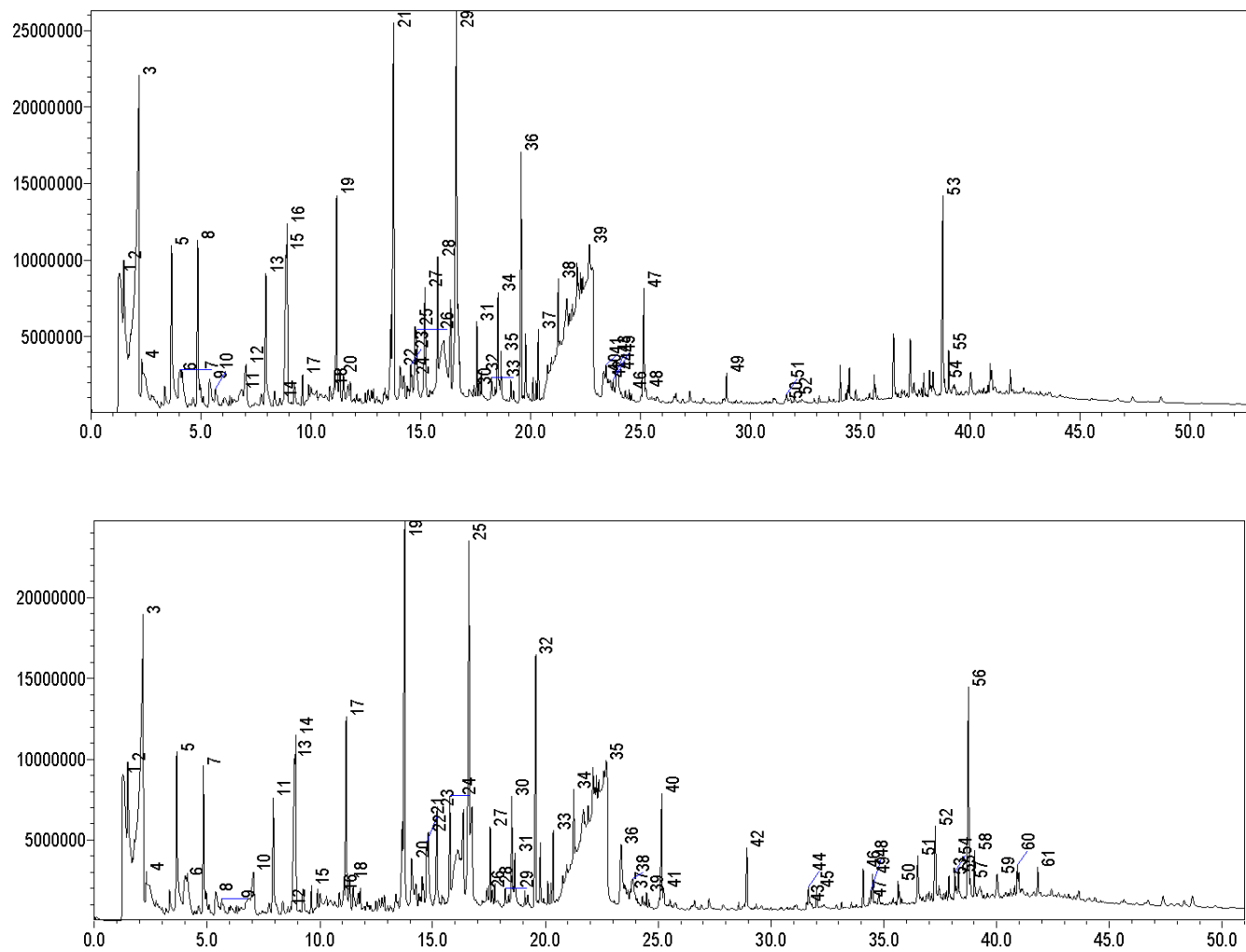


Figura 6B. Pirograma de casca de amendoim à 600°C

Tabela 6B. Compostos detectados da casca de amendoim tratada por Py-GC/MS a 600 °C.

Compostos	1*	2*	Média	DESVPD
Dióxido de carbono	125786004,3	128771728,3	127278866,3	1492862
Acetaldeído	33138697,87	45522963,04	39330830,46	6192132,6
Acetic acid	364521463,8	301747006,5	333134235,2	31387229
Hydroxypropanone	5175782,979	4726795,652	4951289,315	224493,66
Methyl acetate	84058382,98	71724330,43	77891356,71	6167026,3
Methyl 2-oxopropanoate	3750114,894	28044519,57	15897317,23	12147202
Furfural	65952840,43	56006813,04	60979826,73	4973013,7
2-Furanmethanol	21476204,26	17349813,04	19413008,65	2063195,6
Acetoxipropanone	5541187,234	3059602,174	4300394,704	1240792,5
1,2-Cyclopentanedione	31438187,23	29862384,78	30650286,01	787901,23
ni	62129531,91	56647115,22	59388323,57	2741208,3
Phenol	2853402,128	2286817,391	2570109,759	283292,37
4-Methylcyclohexanone	94479517,02	93932352,17	94205934,6	273582,42
ni	73706785,11	69554276,09	71630530,6	2076254,5
3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	12333995,74	10059602,17	11196798,96	1137196,8
p-Cresol	6814721,277	5846382,609	6330551,943	484169,33
o-Guaiacol	80673227,66	72740065,22	76706646,44	3966581,2
n-Valeraldehyde	10524200	12401600	11462900	938700
Cresol	183805095,7	157249830,4	170527463,1	13277633
Catechol	19590321,28	23802117,39	21696219,33	2105898,1
ni	34004182,98	27280652,17	30642417,58	3361765,4
ni	35251821,28	31856886,96	33554354,12	1697467,2
ni	57846306,38	41655350	49750828,19	8095478,2
p-Ethylguaicol	42532257,45	34335504,35	38433880,9	4098376,5
2-Methoxy-4-vinylphenol	159732561,7	153589882,6	156661222,2	3071339,5
Syringol	3288640,426	3831647,826	3560144,126	271503,7
Isochavibetol	24013927,66	22935139,13	23474533,4	539394,26
p-Propylguaicol	6647570,213	5872734,783	6260152,498	387417,72
4-Ethyl resorcinol	7112691,489	5910780,435	6511735,962	600955,53
Vanillin	37654263,83	36873217,39	37263740,61	390523,22
Isoeugenol	11844878,72	11906447,83	11875663,27	30784,551
Eugenol	112738306,4	109956845,7	111347576	1390730,4
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	25307393,62	25914580,43	25610987,03	303593,41
Guaiacylacetone	23644619,15	22044756,52	22844687,84	799931,31
Levoglucosan	1470138902	1241845509	1355992205	114146697
ni	21692040,43	40423313,04	31057676,73	9365636,3
4-O- -D-Glucopyranosyl- D-Glucose	3056908,511	1864871,739	2460890,125	596018,39
1,6-Anhydro- -D-Glucofuranose	15309334,04	11839286,96	13574310,5	1735023,5
Methoxyeugenol	3152293,617	4154873,913	3653583,765	501290,15
ni	48766061,7	47651989,13	48209025,42	557036,29
Coniferyl alcohol	1767704,255	4060221,739	2913962,997	1146258,7
Methyl palmitate	9576970,213	23859269,57	16718119,89	7141149,7
Methyl linoleate	1379127,66	1167241,304	1273184,482	105943,18
Methyl oleate	2970106,383	6136630,435	4553368,409	1583262
Methyl stearate	2369023,404	6579228,261	4474125,833	2105102,4
ni	95201489,36	97188015,22	96194752,29	993262,93

Apêndice C- Capítulo de livro publicado

Integrated process from biomass thermochemical conversion to attain pyrolytic sugars for biofuels and bioproducts

Victor Haber Perez¹, Nathalia Ribeiro Ferreira da Silva¹, Euripedes Garcia Silveira Junior¹, Diego Cunha Rocha¹, Oselys Rodriguez Justo², Geraldo Ferreira David³, Diana Catalina Cubides Roman³, Valdemar Lacerda Jr.³

¹State University of Northern of Rio de Janeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

²Estácio de Sá University, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

³Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitoria, ES, Brazil

*Corresponding Author:

Dr. Victor Haber Perez Associate Professor
State University of Northern of Rio de Janeiro (UENF) (CCTA/ LTA -
Processes Engineering Sector)
Av Alberto Lamego 2000
Pq California. Campos dos Goytacazes - RJ Zip code: 28013-602. Brazil.
Phone.: +55 (22) 27486085
Cell.: +55 (22) 997929553
E-mail: victorhaberperez@gmail.com

Introduction

The sugar and alcohol industries use traditionally cogeneration systems in which sugarcane bagasse is burned in boilers to produce steam and electricity, but there is still a large surplus of bagasse available, and this excess has become an economic and environmental problem. An alternative use of this by-product is the production of second-generation ethanol and nowadays, there is intense research activity in the development and/or improvement of the several stages involved in the process and by this way, it is possible increase the bioethanol production without expanding the cultivation areas.

In Brazil the technology adopted for the bioethanol production of second-generation is based on the hydrolysis of biomass, however, this process presents many drawbacks encountered in the pretreatment methods for total delignification of lignocellulosic biomass (Sarkar et al., 2012; Shahsavarani et al., 2013; Tran et al., 2013) to obtain the sugars present in its structure. Thus, basically the main technological challenges are focused on the pretreatment of the biomass, its hydrolysis to obtain the sugars of cellulose and the hemicellulose and in the stage of fermentation, searching microorganisms for the conversion of sugars, mainly pentoses, into bioethanol.

On the hand, another technology to make these sugars available for fermentation is through biomass thermochemical conversion in which biomass decomposes into three main products, bio-oil, bio-carbon and non-condensable gases and depending on the process parameters, can get different proportions of these products. Table 1 shows the different types of thermochemical processes as well as the percentage of formation of their principal products. Among the most used thermochemical processes, we can highlight the combustion, roasting, pyrolysis and gasification. These processes represent more than 95% of the biomass energy valorization (Mores et al., 2013, Ortiz et al., 2013). However, among these technologies, pyrolysis and gasification are the most advantageous since it is possible to achieve a greater conversion of energy when compared to the combustion process (Garcia- Perez et al., 2002). In addition, as can be seen (Table 1), rapid pyrolysis optimizes the production of liquid product (bio-oil), gasification maximizes gas formation (syngas) and roasting maximizes the formation of solids, biochar.

Table 1. Products formation during the different biomass thermochemical conversion processes (Bridgwater, 2003; Bridgwater, 2012).

Thermochemical process	Process parameters	Bio-char (%)	Condensable and non-condensable gases	
			Liquid fraction (%)	Non-condensable gases (%)
Torrefaction	200-300 °C, low heating rate, long residence time of vapors.	80	0	20
Fast pyrolysis	350-600 °C, high heating rate, short residence time of vapors (< 2 s).	12	75	13
Gasification	800-900 °C, high heating rate, long residence time of vapors.	10	5	85

Pyrolysis is a thermal decomposition process that occurs at moderate temperatures with a high heat transfer rate to the biomass particles and a short hot vapor residence time in the reaction zone (Czernik and Bridgwater, 2004). The pyrolysis process can be slow and fast. These processes are promising for converting biomass into several compounds of industrial interest. The reactor type to be used in the pyrolysis depends on the product desired, i.e. bio-oil or bio-char. Reactors for fast pyrolysis system can be fluidized bed, rotating cones, entrained flow, vacuum and ablative (Perkins et al., 2018; Roy and Dias, 2017). Various types of biomasses such as agricultural residues, forestry and city wastes are abundantly available in the world and can be used for energy production in several ways (Asadullah et al., 2007). With this technology, large volumes of bio-oil are produced, approximately 80% on a biomass in dry basis (Czernik and Bridgwater, 2004; Montoya et al., 2015; Wang et al., 2018b). The yield and quality of products obtained by pyrolysis depends of several factors, as the pyrolysis technology used, the equipment configurations, operating conditions, type of sample, pre-treatment

conditions, among other factors (Roy and Dias, 2017).

Pyrolytic sugars production from biomass and applications

The lignocellulose biomass is mainly composed of cellulose (38–50%), hemicellulose (23–32%), lignin (15–25%) and small amounts of ash content (Hameed et al., 2019; Neto et al., 2019). The polysaccharides, i.e., cellulose and hemicellulose form anhydrosugars, furans, aldehydes, ketones and carboxylic acids are their primary volatile products. The lignin pyrolysis forms low molecular weight and aromatic compounds (Shen et al., 2015).

Cellulose is usually the most abundant component of lignocellulosic biomass, when major the content, can provide much higher yield of anhydrosugars (Lu et al., 2018). An important product of cellulose pyrolysis is the 1,6-anhydro- β -D-glucopyranoside (levoglucosan). These anhydrosugar exhibit a cyclic 1,6-anhydro ring structure in addition to the canonical pyranose ring of six-membered carbohydrates containing five carbons and one oxygen atom (Bacik and Jarboe, 2016).

The understanding of the mechanisms of levoglucosan formation during fast pyrolysis is essential for the development of efficient pyrolysis techniques. There are four mechanistic proposals for the pyrolysis of biomass reaction, the free-radical mechanism, glucose intermediate mechanism, levoglucosan chain-end mechanism and degradation of cellulose (Meier and Faix, 1999; Zhang et al., 2013).

However, the fast pyrolysis of raw biomass produces much lower amount of levoglucosan as compared to the yield from pure cellulose (Li et al., 2013). Then, to maximize the conversion of cellulose from biomass to levoglucosan, it is essential to perform a previous pretreatment in the lignocellulose material, seeking to favorable the levoglucosan yield during pyrolysis. The Fig. 1 is a typical chromatogram of sugarcane bagasse under fast pyrolysis at 500°C, previously treated by acetic acid, attained from Py-GC/MS which shows the levoglucosan formation and several pyrolytic compounds (David et al., 2019).

Influence of main components from biomass to levoglucosan formation The understanding of the relationship between the changes of physico-chemical characteristics and the levoglucosan formation is essential for the

development of new techniques and biomass pretreatment strategies. Factors as the biomass composition, the interactions between the constituents of biomass during pyrolysis, the structure, degree of polymerization and crystallinity of cellulose, and the presence of alkaline and alkaline earth metals (AAEMs) need to be more extensively studied.

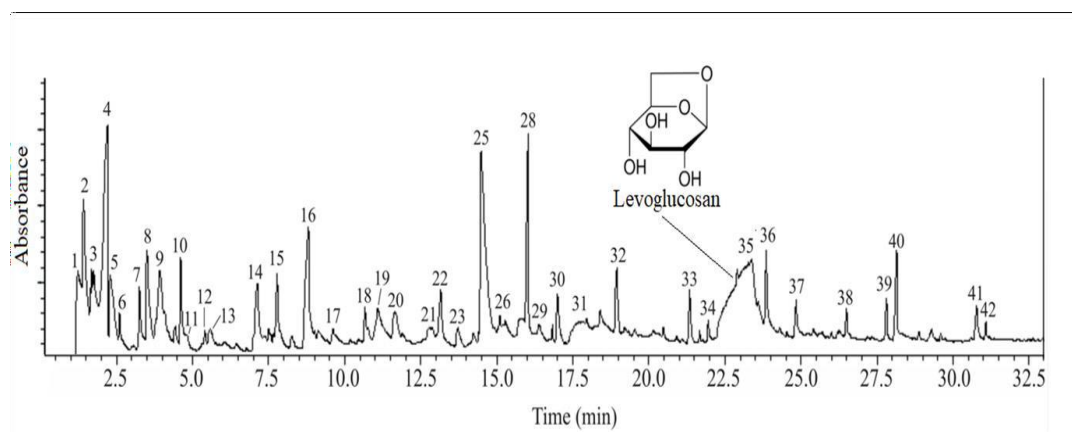


Fig. 1. Pyrolysis-GC/MS chromatogram of condensable compounds at 500 °C for sugarcane bagasse. The identified compounds were: (1) Carbon dioxide, (2) Acetaldehyde, (3) 2-Oxopropanoic acid, (4) Acetic acid, (5) 2-Oxopropanal, (6) not identified, (7) Prop-2-enoic acid, methyl ester, (8) 1-Hydroxypropan-2-one, (9) Methyl pyruvate, (10) 2-methylpentano, (11) Furfural, (12) 2-methylbutyl acetate, (13) 2-Furanmethanol, (14) Cyclohexanone, (15) Propanoic acid, 3-hydroxy-, hydrazide, (16) Not identified, (17) 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-one, (18) 2-Methoxyphenol, (19) 4-methylphenol, (20) Pentanal, (21) Levoglucosenone, (22) 4-Hydroxycyclohexanone, (23) 2-Methoxy-4-methylphenol, (24) 4-Ethoxycyclohexanone, (25) 3-Hydroxycyclohexanone, (26) 2,3-Dihydrobenzofuran, (27) beta-d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate, (28) 2-Methoxy-4-vinylphenol, (29) 3,4-Anhydro-d-galactosan, (30) 2,6-Dimethoxyphenol, (31) D-Glucose, 4-O-alpha-D- glucopyranosyl, (32) 1,2,4-Trimethoxybenzene, (33) 3',5'-Dimethoxyacetophenone, (34) 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) phenol, (35) Levoglucosan, (36) Benzaldehyde, 4- hydroxy-3,5-dimethoxy, (37) 1,5-Anhydro-d-mannitol, (38) Pentadecanoic acid, (39) 2-hydroxycyclopentadecanone, (40) Hexadecanoic acid, (41) Not identified, (42) Desaspidinol, (43) not identified, (44) not identified.

The minerals (AAEMs) present in the structure of lignocellulose biomass strongly influence the bio-oil and levoglucosan production during the fast pyrolysis. In some species of biomass are more common to find the following elements: Na, K, Mg, Ca, Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, and Ba and the total mineral content in most of biomasses can be in the 10% range or higher for straws, grasses, and leaves (Pecha et al., 2015). Several strategies of pretreatment of biomass seeking removal or passivation of these minerals before fast pyrolysis process have been reported

(David et al., 2018; Dobele et al., 2001; Dong et al., 2015; Eom et al., 2012; Oudenhoven et al., 2013; Tan and Wang, 2009; Wang et al., 2011; Zhou et al., 2013). The presence of inorganic metals can be responsible for secondary reactions (cracking and/or condensation) of pyrolytic compounds initially produced by primary pyrolysis reactions, which results in changes in chemical distributions in bio-oil and its yield (Eom et al., 2012; Mourant et al., 2011).

During the pyrolysis of biomass, the AAEMs alter the structure of the carbohydrate by interacting with the oxygen atoms, affecting the stereochemistry of the molecules during the reactions, where rearrangement and dehydration reactions are intensified, followed by the fragmentation reaction. In consequence, bio-oil and levoglucosan yields decrease (Hameed et al., 2019). Haddad et al. studied pyrolysis mechanism of lignocellulosic biomass decomposition with and without the AAEMs presence. These authors observed that potassium and sodium accelerated the thermal degradation of hemicellulose and modified the catalytic effects on cellulose degradation followed by condensation of low molecular weight compounds and consequently an increase in the yield of biochar was observed (Haddad et al., 2017). In this sense, the pretreatment with Bronsted acid, for instance, acetic acid, is able to remove this negative interferes leading to a 9-fold improvement of levoglucosan production when compared with the non-treated biomass (David et al., 2018).

Pretreatments of biomass for levoglucosan production

For levoglucosan production from biomass, the use of pretreatments into feedstock is essential for process success. Thus, several strategies have been performed to improve levoglucosan yield, such as, acid washing (Mourant et al., 2011; Oudenhoven et al., 2016), acid impregnation (Patwardhan et al., 2010), calcium hydroxide pretreatment (Hassan et al., 2009), hot-water (Liang et al., 2015; Zhuang et al., 2016), microwave (Zheng et al., 2018), and the use of microorganism (Yang et al., 2011). The aim of these processes is to remove the alkaline and alkaline earth (AAEMs) compounds from the biomass during the biomass pretreatment. The acid

washing of lignocellulose material is employed for demineralization, i.e., remove the AAEMs from biomass (David et al., 2018). While, the acids impregnation, are used to passivate the catalytic influence of AAEMs to form thermally stable salts (Pecha et al., 2015; Zhou et al., 2013). Nevertheless, in a work using sugarcane bagasse demonstrated that the combination of acid-washing and acid-impregnation was the best method to increase levoglucosan yield. In this work, was used HNO₃ washing followed by H₂SO₄ (0.2 wt.%) impregnation and were achieved yields between 5 and 7 times higher than untreated biomass (David et al., 2017).

The alkaline pretreatment (calcium hydroxide, Ca(OH)₂, NH₄OH, among other catalysts) are used for neutralize the effects of acids presented within the cellulose particle (Hassan et al., 2009; Shaik et al., 2013). The hot-water process, also is used as biomass pretreatment. In this case, the water penetrates into the plant cell structure, releasing hemicellulose and part of lignin, and hydrating cellulose (Johnson et al., 2009; Zhuang et al., 2016). Other strategy used is the bio-pretreatment, which it consists in use a microorganism to alter the structure or chemical composition of feedstock, facilitating the accessible to liberate sugars (Madadi and Hin, 2017). However, this bio-pretreatment method it's not considered efficient when compared to chemical or other pretreatment, because it has low yield of levoglucosan when compared to the control experiments, and required long pretreatment time.

An efficient pretreatment is able to promote a improve levoglucosan formation during the fast pyrolysis, reducing the formation of inhibitors in the condensed products of pyrolysis, be economically viable, i.e., low cost of equipment and of process, be more friendly-environmentally, reducing the demand for waste disposal. Yet, more investigation is essential to develop new and low-cost pretreatments suitable for levoglucosan from lignocellulose biomass by fast pyrolysis (Jiang et al., 2019).

Levoglucosan extraction from bio-oil

Water and several organic solvents as ethanol, methanol, isopropanol, ether and ethyl acetate have been used for sugar extraction from bio-oil (Oasmaa et al., 2016; Wang et al., 2016) and the extraction conditions, such as solvent

volume, temperature and time of extraction can may affect the recovery of levoglucosan. Lian et al. used blends of fatty acid methyl esters (FAMES) and ethyl acetate to extraction levoglucosan from bio-oil. These extraction studies aimed to identify the optimal conditions to selectively remove phenols, furans, and carboxylic acids from the dissolved oil, without extracting sugars. The mix was shaken for 10 min at 30°C and the fractions were separated by decantation. The anhydrosugars concentrated in the aqueous phase were used in the step of fermentation and the undesirable compounds separated (Lian et al., 2010). In another study, Lian et al. carry out the levoglucosan extraction with water. The procedure occurred in two steps, the first with hot water extraction step and a cold-water separation step. In the first step (at 60 °C) the hydrogen bonds between lignin structures present in the bio-oil, breaks and bound levoglucosan is released into the aqueous phase. After mixing, the solution was stored at 4°C overnight to precipitate non-polar lignin oligomeric material in the suspension and a rich phase with levoglucosan was obtained (Lian et al., 2013).

Bennett et al. optimized the extraction levoglucosan from bio-oil using just water as solvent. The optimal extraction conditions were 41 wt% water at 34 °C, the concentration of up to 88 g/L of levoglucosan was attained (Bennett et al., 2009). Wang et al. used the response surface technique to optimize parameters to extract levoglucosan. The authors found conditions to quickly and easily extraction of levoglucosan from bio-oil using a Soxhlet system for extraction and followed by precipitation. NaOH and Ca(OH)₂ powders were used to remove organic colloid compounds and pigments; a mix of ethyl acetate and water (2:1, v/v) was used as solvents to levoglucosan extraction of others compounds into bio-oil and was obtained 78% levoglucosan with purity of 95.56% using the Ca(OH)₂ (Wang et al., 2016).

Hydrolysis of levoglucosan

Bennett et al. (2009) find the best conditions for levoglucosan hydrolysis (125 °C, for 44 min using H₂SO₄ (0.5 M) that resulted in a maximum glucose yield of 216%. The authors observed that the temperature was the parameter most significant in this reaction since that increasing the reaction temperature to 130 °C increased the reaction rate, while further increases resulted in sugar degradation.

In addition, two options of reactions determined as: shorter exposure times at higher temperatures or longer reactions at lower temperatures (Bennett et al., 2009).

The levoglucosan hydrolysis reaction is a reaction stoichiometrically equimolar, i.e., one mol levoglucosan yields one mol of glucose (Sukhbaatar et al., 2014), however, the glucose concentration is greater than the initial concentration levoglucosan. This fact is attributed to the hydrolysis of cellobiosan or other oligomeric forms of anhydrosugars present on bio-oil (Yu and Zhang, 2003).

Detoxification of levoglucosan

One of the challenges by conversion of levoglucosan by fermentation process is the presence of inhibitory compounds from bio-oil (Shen et al., 2015). These inhibitors must be removed or inactivated in order to detoxify the sugar containing aqueous fraction enough to be fermented. Compounds such as 5-hydroxymethylfurfural, furfural, acetic acid, phenolic compounds and others inhibit the microbial fermentation process (Lian et al., 2010). Many of these undesirable compounds are lignin-derived (Sukhbaatar et al., 2014). The removal of the inhibitory compounds is essential for successful fermentative process. Then, is very important, to identify the main inhibitors presented in the aqueous phase or hydrolysate to choose an adequate strategy to remove these compounds (Jarboe et al., 2011).

Several detoxification strategies have been used to remove undesirable chemical, such as: activated carbon, air stripping, over-liming, solvent extraction, microbial digestion and development of microorganism resistance to inhibitory compounds (Chan and Duff, 2010; Wang et al., 2012). Some methods studied are specific to certain types of compounds, and can be necessary combine two or more methods (Lian et al., 2010). However, there is needs to develop methods with the ability to remove inhibitors in a selective way and inexpensive and with minimal loss of fermentable sugars (Jiang et al., 2019).

Studies of metabolic evolution has been utilized in the development of biocatalysts capable of fermenting bio-oil. The yeasts have been adapted to bio-oil previously detoxified by solvent extraction and then hydrolyzed to convert anhydrosugars to glucose (Jarboe et al., 2011). However, more research should focus on the development of more efficient detoxification methods for less toxic

substrate and robust strains highly tolerant to toxicity. In addition, can be interesting to understand the interaction mechanisms of these undesirable compounds with the microorganisms to improve the detoxification procedures (Shen et al., 2015).

Levoglucosan fermentation in biofuels and chemicals

The levoglucosan can be directly fermented or further hydrolyzed to glucose before fermentation process (Shen et al., 2015). Levoglucosan can be converted to glucose by acid hydrolysis or catalysis, but these additional processing steps represent additional cost. The development of microorganism that can directly metabolize levoglucosan is desirable (Jarboe et al., 2011). Some microorganisms can utilize levoglucosan naturally as the sole carbon and energy source, but for most microorganisms is difficult to utilize levoglucosan because, this sugar is in anhydrous form (Rover et al., 2014). Some industrial workhorse strains, such as *Escherichia coli*, can be engineered for direct utilization of levoglucosan. The levoglucosan kinase (lgk) is the key enzyme for these microorganisms to convert levoglucosan into glucose-6-phosphate, which then enters the glycolysis pathway. The modularity of this pathway has been demonstrated by its functional expression in bacteria such as

E. coli (Bacik and Jarboe, 2016; Dai et al., 2009; Layton et al., 2011).

Other distinct biological pathways have been identified during levoglucosan degradation. A bacterial levoglucosan dehydrogenase pathway that converts levoglucosan to 3-keto-levoglucosan in an NAD⁺-dependent reaction, but levoglucosan membrane transporters remain unknown (Bacik et al., 2015; Ning et al., 2007).

Some works have been published (Table 2) show that the levoglucosan and the hydrolysate glucose have been efficiently fermented to ethanol. Sometimes, yields product/substrate are similar to attained using glucose (Nakagawa et al., 1984; Zhuang et al., 2001). In addition, Table 3 shows several works about levoglucosan fermentation to attain other products, as Styrene, lipids and citric acid by several microorganism. Nevertheless, the potential applications of these sugars are interesting from the perspective of bioengineering. Knowledge of the existing biological pathways related to these sugars must be expanded if they are to be used effectively as carbon and energy sources for the fermentative production of

renewable fuels and chemicals (Bacik et al., 2015; Zhuang and Zhang, 2002).

Integrated process for thermochemical biomass conversion from the technological point of view, an attractive alternative for Brazil would be the integration of processes considering as a starting point an Autonomous first-generation ethanol production plant, generically represented by Fig. 2 and whose technology is well established. In this process, the excess sugar cane bagasse can be used as raw material for a thermochemical biomass conversion subprocess (Fig. 3). In this subprocess, the rapid pyrolysis for biomass conversion is adopted and basically, the sugarcane bagasse is pre-treated for the removal of alkaline and alkaline earth metals, its moisture content is reduced and then it is subjected to milling before the pyrolysis step. The considered pyrolysis reactor uses a technology developed in Canada (Pyrovac Process, from Pyrovac inc., Canada) and operates under vacuum conditions, using molten salts (HITEC) as a form of indirect heating of the biomass inside it. However, different prototypes are under intensive development seeking scale up for industrial application. Thereafter, the produced bio-coal can be used to generate synthesis gas (syngas), which is required as a fuel to maintain the salts in their molten form. In addition, two streams are also generated in the condensation steps of the pyrolytic vapors, the bio-oil stream in the first condenser and an aqueous fraction containing the short chain organic C1 - C4, very rich in acetic acid in the second condenser (Westerhof et al. 2011; Shen et al. 2009). The following steps relate to bio-oil refining processes and the production of bioproducts that add value to this technology. Fig. 4 shows the refining steps of the bio-oil, from which the pyrolytic sugars are initially separated and then bioethanol is obtained. At this point, ethanol fermentation and distillation steps can be conducted at the Autonomous ethanol plant without any technological change, thus reducing the investment costs.

Table 2. Fermentation processes using levoglucosan as carbon source for bioethanol production.

Feedstock	Pretreatment	Pyrolysis conditions	Treatment	Strain	Fermentation process	Product yield	References
Pine wood particles	H ₃ PO ₄ solution (0.1wt%) and heating to 100°C for 1 h	Pyrolysis vapor stream and	Extraction with n- butanol + hydrolyzed with H ₂ SO ₄ (0.5M) autoclaved at 125 °C for 44 min + neutralization with NaOH (5 M) and CaCO ₃ + filtered by reverse osmosis	<i>S. pastorianus</i>	Fermentation flask	0.5 g of ethanol/g of glucose; 98% of the theoretical yield.	(Sukhbaatar et al., 2014)
Poplar wood	Acid wash	Pyrolysis at 500°C in fluidized bed reactor	LGA extracted with ethyl acetate/biodiesel blends + hydrolysis with H ₂ SO ₄ (0.5M) at 120°C/240 min + neutralization Ba(OH) ₂ + detoxification with	<i>S.cerevisiae</i> ATCC 00062	Erlenmeyer Flask	0.473 g ethanol/g glucose	(Lian et al., 2010)

activated carbon									
Bio-oil	None	None	LGA hydrolysis at 120 °C with H ₂ SO ₄ (0.5 M) + over liming with Ca(OH) ₂		<i>S. cerevisiae</i> T2	Flask shaker	n	0.19 g ethanol/ g glucose at 50% volume hydrolysate and 0.45 (g ethanol/ g glucose) at 40% volume hydrolysate.	(Chan and Duff, 2010)
Loblolly pine	Acid pretreatment	Pyrolysis at 450 °C in an auger reactor	Water extraction + hydrolysis at 120 °C with H ₂ SO ₄ (0.5 M) for 240 min + activated carbon		<i>S. pastorianus</i> ATCC 2345	Erlenmeyer Flasks	4	0. g f ethanol/ glucose; 9% yield	(Wang et al., 2012)
Waste cotton	None	Pyrolysis at 388°C in stainless	H ₂ SO ₄ (0.2M) hydrolysis + Ba(OH) ₂ neutralization+ ethyl		<i>S. cerevisiae</i> 2.399	Stirred fermenter	l	89% yield; 14.78	(Islam et al., 2018)

		steel tube	acetate	extraction					g/L of ethanol		
		furnace	+ activated carbon								
Cotton	None	Pyrolysis	Water	extraction	+	<i>S. cerevisiae</i>	Flask	0.44g	ethanol	Yu	nd

cellulose			at 388°C in stainless steel furnace	H ₂ SO ₄ hydrolysis + Ca(OH) ₂ neutralization + filtration (0.45 micron membrane) + Different nitrogen sources	2.399		/g glucose.	Zhang, 2004)
Waste cotton	None	Pyrolysis	in a tubular furnace reactor	H ₂ SO ₄ hydrolysis neutralization + ethyl acetate extraction	<i>E. coli</i> ACCC 11177	Fermenter	0.41g ethanol	(Chang et al., 2015
Red oak wood	None	Pyrolysis	at 50-500°C in a fluidized-bed reactor	Water extraction + over liming with NaOH	<i>E. coli</i>	Flask	0.9 g/L ethanol	(Rover et al., 2014
Pure levoglucosan	None	None	None	None	Engineered <i>E. coli</i> KO11	Flask	0.35 g ethanol produced/g LGA	(Layton et al., 2011)

Red wood	oak	None	Pyrolysis at 500	450–	fractionating bio-oil water extraction	Engineered <i>E. coli</i> KO11	Flask	0.24 g ethanol / g LGA	Chi t l., 013)
-------------	-----	------	------------------------	------	--	-----------------------------------	-------	---------------------------	-------------------------

C in
fluidized bed
reactor

Ca(OH)₂ treatment

Table 3. Fermentation processes using levoglucosan as carbon source to attain several bioproducts.

Feedstock	Pretreatment	Pyrolysis conditions	Treatments	Strain	Fermentation process	Fermentation product	Product yield	References
Cotton cellulose	None	Pyrolysis at 388°C in stainless steel tube furnace	None	<i>Aspergillus niger</i> CBX-209	Flask	Citric acid	87.5% of citric acid	(Zhuang et al., 2001)
Levoglucosan	None	None	None	Engineered <i>E.coli</i>	dFlask	Styrene	0.24g/L styrene; 0.021g/g LG	(Xiong et al., 2016)
Pure levoglucosan	None	None	None	<i>R. glutinis</i>	Flask	Lipid	<i>R. glutinis</i> : 2.7 g lipid/L medium (20 g/L)	(Lian et al., 2013)

Douglas fir	Acid wash	Pyrolysis at 500 °C in a fluidized	LGA extracted with ethyl acetate/biodiesel blends + hydrolysis	<i>R. glutinis</i> Flask	Lipid	0.78 g lipid/ L (Lian et al., medium (2013) g/L)
-------------	-----------	------------------------------------	--	--------------------------	-------	--

			bed reactor with H ₂ SO ₄ (0.5M) at 120°C/240 min + neutralization with Ba(OH) ₂ + detoxification with activated carbon					
Poplar wood	Acid wash	Pyrolysis at 500 °C in a fluidized bed reactor	LGA extracted with ethyl acetate + hydrolysis with H ₂ SO ₄ (0.5M)at 120°C/240 min + neutralizationwith Ba(OH) ₂ + detoxification with activated carbon	<i>C. curvatus</i> Or <i>R. glutinis</i>	Flask	Lipid	<i>C. curvatus</i> : 68% lipid mass/cell mass (0.167 g lipids/g sugar); <i>R. glutinis</i> 46% lipid mass/cell mass (8.9 g lipid/ 100 g glucose)	(Lian et al., 2010)

Oligosaccharides production from biomass

Oligosaccharides are carbohydrates composed of 2 to 10 monomeric units of sugars bound by glycosidic linkages (BeMiller, Hubber, 2010). Some oligosaccharides are called nondigestible because they act in the body as prebiotics, ie substances that are not digested by digestive enzymes, and are metabolized in the small intestine and colon by beneficial bacteria such as lactobacilli and bifidobacteria. In addition, oligosaccharides contribute to sensory characteristics, such as taste and texture, as well as to stabilize foams and emulsions. In contrast to the biomass oligosaccharides, fructooligosaccharides, inulin, isomaltooligosaccharides, polydextrose, lactulose, galactooligosaccharides and glycooligosaccharides are well known (Panesar et al., 2018; Zambelli et al., 2016; Otieno, Ahring, 2012; Al-Sheraji et al., 2007 , Grajek et al., 2005).

More recently, great interest has been observed in the production of oligosaccharides from biomasses from various sources. For example, several authors reported the oligosaccharides production from olive-pruning residues, rice straw, corn cob, sugarcane bagasse, peanut bark (Ruiz et al., 2017; Chen et al., 2018, Teng et al., 2010, Carvalho et al., 2018, Rico et al., 2018). In general, the basic principle of obtaining these products consists of the depolymerization of lignocellulosic materials, in which the hemicellulosic fraction is used because it is more easily hydrolyzed than cellulose (Otieno, Ahring, 2012). In addition, depending on the source, they can be classified as: xylooligosaccharides, arabino oligosaccharides and mannoooligosaccharides, since they are formed from xylans, arabinans and mannan, respectively.

Xylooligosaccharides have great importance since xylose is present in greater quantity in several biomasses. Thus, raw materials with more than 20% of xylan have great potential for the xylooligosaccharides production (Otieno, Ahring, 2012). These compounds have several applications, among them, in foods has aroused great interest due to their properties and health benefits, in some cases in a similar way to oligosaccharides available in the market (Vásquez et al., 2000).

The xylooligosaccharides present sweet taste, low caloric value, odorless. Some of its benefits are related to its stability in a wide range of pH and temperatures, selective metabolism by bifidobacteria, increased production of volatile fatty acids, contribution to the reduction of stomach ulcer lesions (Parajó et

al., 2004), reduction of glucose and blood cholesterol levels, and pro-carcinogenic enzymes. In the gastrointestinal tract, increasing the absorption of minerals by the large intestine (Samanta et al., 2015).

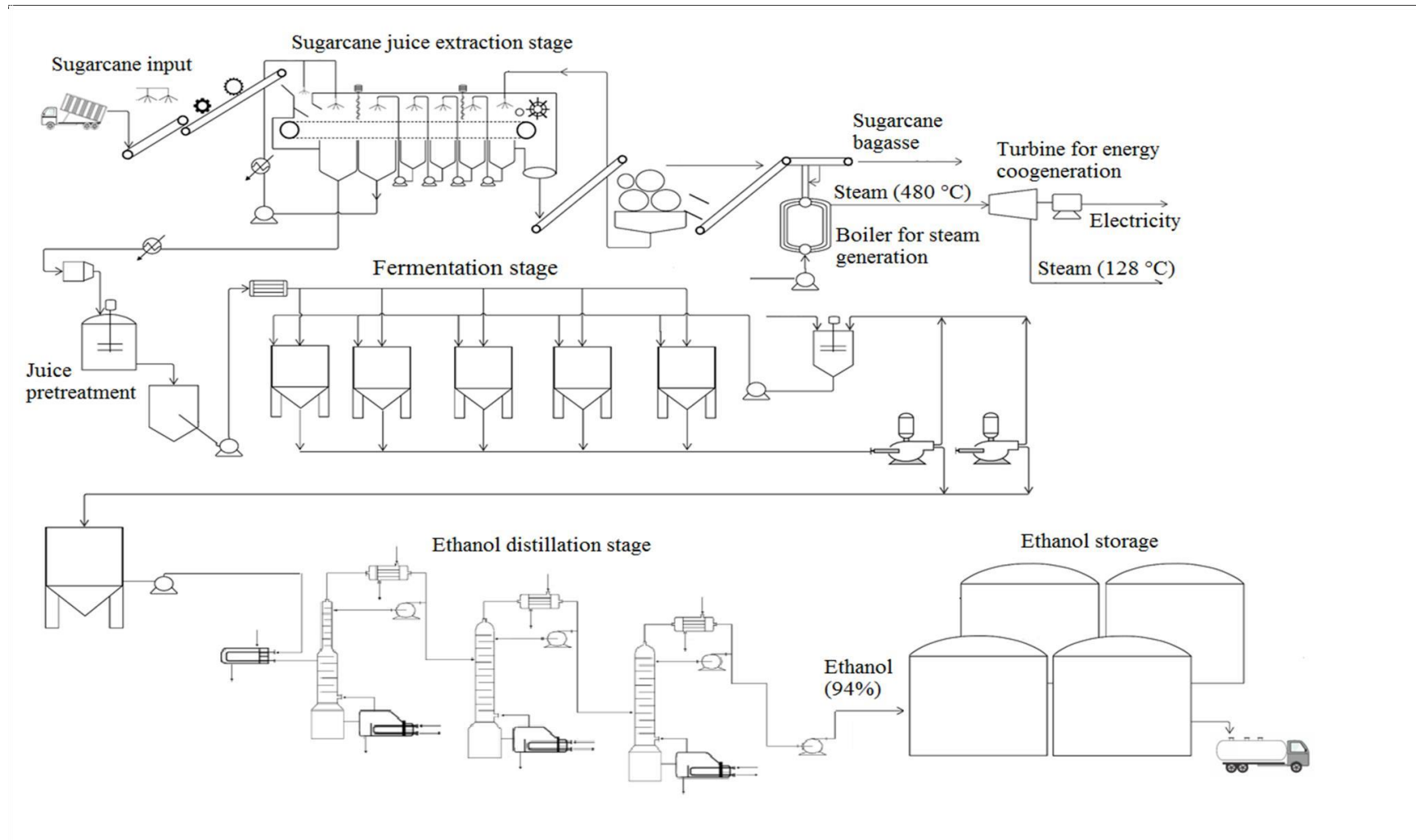


Fig.2. Conventional process for ethanol production from sugarcane (Autonomous bioethanol plant).

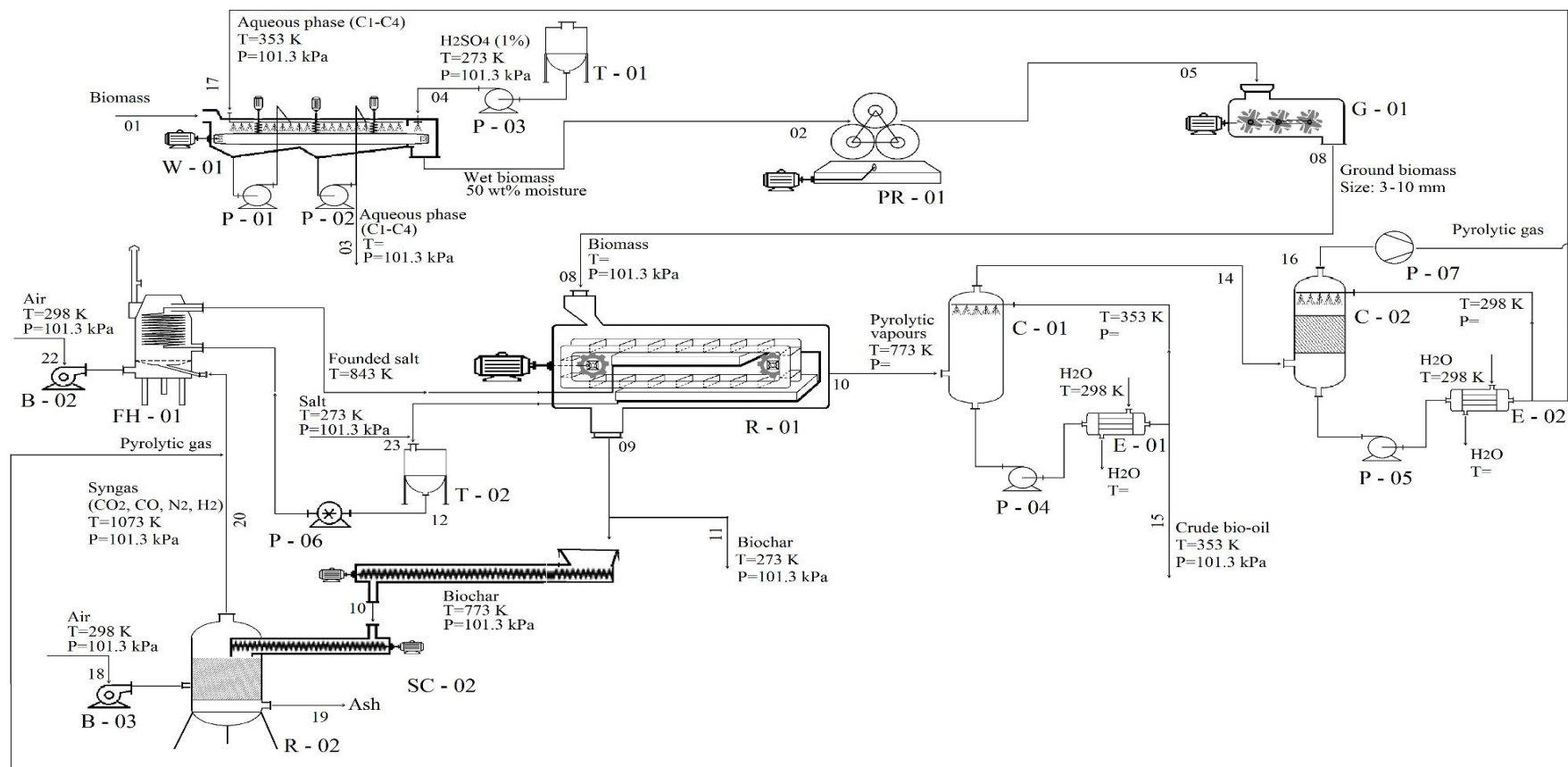


Fig. 3. Flow diagram for biomass fast pyrolysis process under vacuum operation. Symbols: B 01-03 Blowers; C 01-02 Condensers; E 01-02 Heat exchangers for bio-oil and aqueous phase; E 03-04 Heat exchangers for air; FH 01 Firer heater; G 01 Grinder; P 01- 05 Centrifugal pumps; P 06 Positive displacement pump; P 07 Vacuum pump; PR 01 Presser; R 01 Vacuum pyrolysis reactor; R 02 Gasification reactor; SC 02 Screw conveyor; T 01-03 Tanks; W 01 Biomass washer.

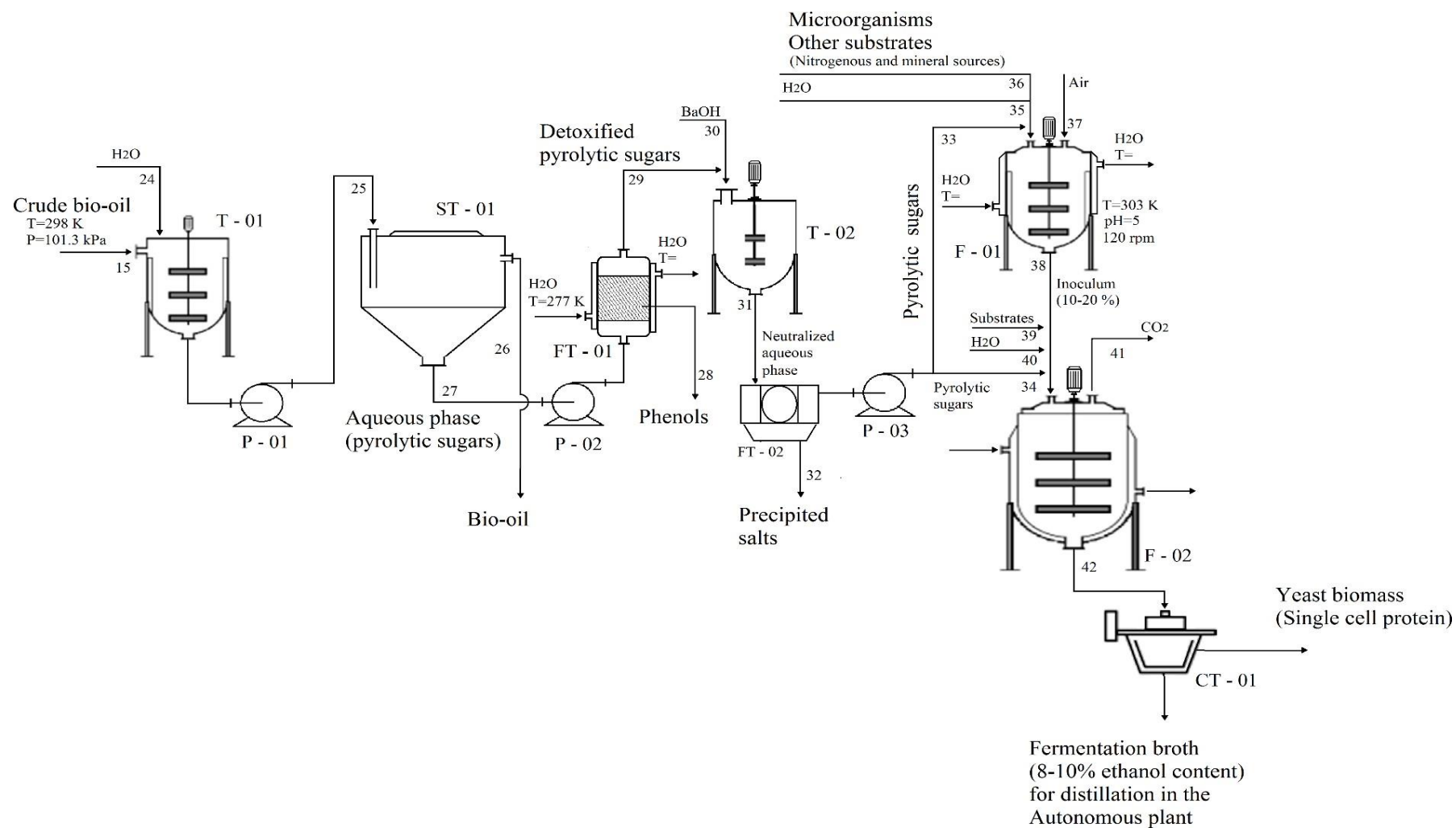


Fig. 4. Flow diagram for Bio-oil (Pyrolytic oil) processing to pyrolytic sugars extraction. Symbols: CT 01 Centrifuge; F 01-02 Fermenters; FT 01-02 Filters; P 01- 02; Centrifugal pumps; RB 01-03 Reboilers; ST 01 Sedimentation tank.

There are a several physical, chemical and biochemical methods or treatments that can be used for the oligosaccharides production from biomass, such as: ultrasound, steam explosion, autohydrolysis, enzymatic and microbial and thermochemical, among others (Otieno and Ahring, 2012; Álvarez et al., 2017, Zhang et al., 2018b, Liu et al., 2018, Kawamoto et al., 2003). The advantage of using either method depends on the type of biomass and the parameters employed resulting in greater or lesser efficiency in the depolymerization, for example, of xylans and consequent formation of oligosaccharides and xylose. In addition, according to Otieno and Ahring (2012) the combination methods, like thermochemical transformation of biomass followed by enzymatic hydrolysis allow to obtain high yields of oligosaccharides because the enzyme has easier access to the substrates. However, the formation of undesirable compounds such as furfural, hydroxymethylfurfural, among others, can inhibit the enzymatic activity xylanases. Some studies have also reported the production of oligosaccharides by pyrolysis of monosaccharides whose authors (Liu et al., 2018) have argued that such formation occurs by the respective monosaccharides with inter-molecular dehydration followed by condensation reaction under the thermochemical treatment (Liu et al., 2018; Kawamoto et al., 2003).

Application of biochar attained from biomass pyrolysis

Biochar is a carbon-rich (65–90%) solid product from the thermo-chemical conversion of biomass at temperatures below 900°C, under oxygen absent conditions (Xiong et al., 2017; Zhang et al., 2019). The ratio of biochar in relation of the products of the biomass feed, when is used fast pyrolysis is typically about 12%, around 35% for slow pyrolysis, 10% for gasification, 50-80% in hydrothermal carbonization, 80% in torrefacation and between 20-50% using microwave-assisted pyrolysis (Mutsengerere et al., 2019; Qambrani et al., 2017; Zhu et al., 2018). Some authors distinguish biochar from hydrochar, which results from the hydrothermal carbonization, and from other biocarbon, restricting the definition of biochar only to those obtained by pyrolysis (Kambo and Dutta, 2015; Liu et al., 2015; Zhang et al., 2019).

Although biochar is mostly composed of carbon and ash, its overall elemental compositions and properties are highly variable. Usually, the carbon

content is 45–60 wt %, the hydrogen content 2–5 wt %, and the oxygen content about 10–20% (Muhammad et al., 2018). Comparing with others typical amorphous carbon materials (Table 4), biochar usually has abundant surface functional groups (C–O, C=O, COOH, and OH, etc.), which being highly modifiable act as a platform for the synthesis of various functionalized carbon materials (Liu et al., 2015; Xiong et al., 2017).

Table 4. Differences between biochar, activated carbon, and carbon black (modified from Liu et al., 2015).

Char kind	Main source	Preparation method	Carbon content	Structure
Biochar	Biomass	Pyrolysis of the biomass at medium temperature (400–600 °C) and then functionalization with physical or chemical methods	40%–90%	Amorphous carbon with abundant surface functional groups, nanostructures, or porosity
Activated carbon	Coal, asphalt, biomass, etc.	Carbonization of the coal, asphalt, or biomass at high temperature (700–1000 °C) under physical or chemical activation	80%–95%	Amorphous carbon with abundant porosity
Carbon black	Petroleum, coal tar, asphalt, etc.	Combustion of petroleum, coal tar, or asphalt under air-poor conditions	>95%	Microcrystal or amorphous carbon particles

The biochar quality could greatly affect by conditions and circumstances as feedstock materials, catalysts, reaction conditions, reactor types, temperature, pressure, additives, hot vapor residence time and solids residence time (Kambo and Dutta, 2015; Muhammad et al., 2018; Zhang et al., 2019; Zhu et al., 2018). For example, slow pyrolysis, in general, tends to produce biochar with greater N, S, available P, Ca, Mg, surface area and catalytic exchange capacity as compared to fast pyrolysis (Lehmann and Joseph, 2015). High heating rates are characterized by biochar with high oxygen content and low calorific value, probably as a result of

the relatively short particle residence time. High-temperature tend to have greater concentrations of condensed aromatic carbon, while lower process temperature may remain biopolymers (Duman et al., 2011). The reactor configuration and gas velocities gives to a large part of the biochar a comparable size and shape of the biomass feed (Bridgwater, 2018).

In pyrolysis biochar acts as a vapor cracking catalyst and reduces liquid yield (~20%), for this reason is essential a rapid and effective removal. Liquid filtration is very difficult due to nature of char and pyrolytic lignin, so typically, are used cyclones with fines through pass and collect in liquid product. Hot vapor filtration it is another separation process, that gives high quality char free product to bio-oil (Sharifzadeh et al., 2019). It is required a careful handling and storage of the fresh biochar because its pyrophoric characteristic that spontaneously combusts when exposed to air. This property declines with time due to oxidation of active sites on the char surface (Bridgwater, 2018).

The physico-chemical characterization of biochar, by a range of techniques, indicates beneficial characteristics as high surface-to-volume ratios, porosity, easily tuned surface functionality by its abundant surface functional groups and minerals such as N, S, Mg, P, Ca, and K, as well as strong affinity for nonpolar substances such as furans, dioxins, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other compounds (Kan et al., 2016; Muhammad et al., 2018; Zhu et al., 2018). Also, it is known the biochar adsorption potential for toxic substances, such as manganese and aluminum in acidic soils, and arsenic, nickel, copper, cadmium, and lead in heavy metal contaminated soils (Ho et al., 2017; Rizwan et al., 2016).

In addition, has is identified the biochar chemical stability, cost effective, water- retaining capacities and nutrient retention of soil, as well microbial accumulation (Ahmad et al., 2014; Shaheen et al., 2019; Xie et al., 2015). It can also be used as fertilizer whilst simultaneously acting as a carbon sequestration medium (Muhammad et al., 2018; Qambrani et al., 2017), or as a feedstock for the production of activated carbon and other industrial catalysts (Azargohar and Dalai, 2006; Xiong et al., 2017). However, biochar generally contains various heavy metals and other contaminants, depending on the types of feedstock and the methods used for its production, which carries risk during its application (Hilber et al., 2017; Zhang et al., 2018a).

The rapid growth in publications of biochar since 2008, is consequence of

the above-mentioned characteristics that make biochar a promising platform for the synthesis of many other functional materials, and produce a lot of attention mainly in catalysis, energy storage, and environmental protection. For example, the biochar production technologies and their general application were summarized by Zhang *et al* (Zhang *et al.*, 2019), Kambo *et al* (Kambo and Dutta, 2015), Laird *et al* (Laird *et al.*, 2009), Lee *et al* (Lee *et al.*, 2017), Manyà (Manyà, 2012), Meier *et al* (Meier *et al.*, 2013), Meyer *et al* (Meyer *et al.*, 2011), Qian *et al* (Qian *et al.*, 2015), and Wang *et al* (Wang *et al.*, 2018a).

More specific reviews of the biochar utilization for addressing several environmental management issues, have been published by Qambrani *et al* (Qambrani *et al.*, 2017), Muhammad *et al* (Muhammad *et al.*, 2018), Lehman *et al* (Lehmann and Joseph, 2015), Ahmad *et al* (Ahmad *et al.*, 2014), Hyland and Sarmah (Hyland and Sarmah, 2014), Rizwan *et al* (Rizwan *et al.*, 2016), Shaheen *et al* (Shaheen *et al.*, 2019), Xie *et al* (Xie *et al.*, 2015), and Zhang *et al* (Zhang *et al.*, 2018a). In the meantime, Ho *et al* (Ho *et al.*, 2017), and Inyang *et al* (Inyang *et al.*, 2016) review the use of biochar in heavy metals removal, while Elkhalfifa *et al* (Elkhalfifa *et al.*, 2019) reviewed the food wastes to produce the biochar. Biofuel production using biochar have been reviewed by Zhu *et al* (Zhu *et al.*, 2018), Xiong *et al* (Xiong *et al.*, 2017), and Perkins *et al.* (Perkins *et al.*, 2018). In Table 5 are presented for illustrative purpose some studies that use of biochar as catalyst in transesterification and esterification reactions.

Concluding remarks

Bioethanol is conventionally produced in Brazil (first-generation) on a large scale by a biotechnology way, around 33056.44×10^3 L/year of, both, anhydrous and hydrated ethanol in 2018 (ANP, 2019). However, Brazil still has a large potential for bioenergy production derived from biomass and particularly, sugarcane bagasse thermochemical conversion allows attain high yield of pyrolytic sugars that can be use as raw materials to increase the bioethanol production by fermentation. In general, further efforts should be made to develop as alternative an integrated process of the biomass thermochemical conversion with “sugar and alcohol” or autonomous plants to reducing cost and environmental impacts.

On the other hand, the question in debate between energy versus food may

be increasingly attenuated as new biomass which not competing with the food chain begin to gain more attention in biofuels production. Thus, the expectation of using sugarcane bagasse continues to be of great relevance as raw material to attain more aggregate value products like biochar, bio-oil, chemicals, pyrolytic sugars and oligosaccharides for the food industry, among others. However, more studies should be carried out for enhancement these processes seeking its further implementation at industrial scale.

Acknowledgements

We are grateful to the Natural Sciences Graduate Program for the Postdoctoral Position Grants (No. 001/2019) and Plant Production Program, both, from the State University of Northern of Rio de Janeiro; Coordination for the Improvement of Higher-Level Personnel- Brazil (CAPES Finance Code 001) and National Council for Scientific and Technological Development (CNPq Process No. 433235/2016-0) for the financial support.

Table 5. Biochar as catalyst in transesterification and esterification reactions.

Biochar origin	Catalysis activation	Surface area (m ² ·g ⁻¹)/ Total pore volume (cm ³ g ⁻¹).	Reactants, reaction conditions and yields	Catalysis recycling reusing nd	Ref.
Mixture of wood waste, white wood, bark, and shavings	KOH and carbonization at 675 °C and sulfonation with H ₂ SO ₄ (>20 wt.% free SO ₃) for 15 h at 150 °C.	640 - 990 / 0.35 - 0.90	Canola oil and oleic acid with methanol, 3 h, 150 °C, 1.52MPa. Yield up to 44%	Successfully with a slight decrease in reaction yield.	(Dehkoda and Ellis, 2013; Yu et al., 2011)
Karanja (<i>Pongamia pinnata</i>) shells	seed None	0.015 - 0.027 / 3.877-7.963	120 °C, glycerol: acetic acid: 1:5, catalyst weight: 0.2 g. Conversion 83-85.5%	Can be reused with consistent activity.	(Rafi et al., 2015)
Peat	KOH solution, Mix with CaO impregnating solution 600 and 800 °C	48.38 – 73.25 / 39.51 – 90.58	Palm oil and methanol, 65 °C Yield 90.1 – 93.4	Slight deactivation due leaching of Ca ²⁺	(Wang et al., 2019)
Rice husk	Sulfonation with H ₂ SO ₄	4.0 / 7.7	Simultaneous esterification and transesterification of waste cooking oil.		(Li et al., 2014)

			Yield: 87.57% after 15 h	
Palm kernel shell	Calcined at 800 °C for 2h		Sunflower oil: methanol (9:1), 3 wt% catalyst, 65 °C. Best FAMEs content of 99%.	reused three times with little drop in catalytic activity (Kostic et al., 2016)
Pine chip	Sulfonation with H ₂ SO ₄ . Heating 100 °C for 12-18 h after decantation	365 / 0.2	Methanol and palmitic and stearic acid, spiked soybean oil or rendered poultry fat (37:1 and 54:1). 2 h, 65°C, 3 and 6 wt.% catalyst, 100% conversion.	Remained >90% after 6 cycles (Kastner et al., 2012)

Douglas fir wood chips	Sulfonation with H ₂ SO ₄ for 24 h at 150 °C	3.51	Methanol: refined microalgal oil and Reused for 10 cycles FFAs produced by hydrolysis of <i>C. sorokiniana</i> reined oil (5:1–30:1), 3–7in activity wt.% catalyst, 80–120 °C, 10– 90 min.	(T. Dong Et al., 2015)
------------------------	--	------	--	------------------------

References

- Ahmad, M., Upamali, A., Eun, J., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Soo, S., Sik, Y., (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33.
- Al-Sheraji, S. H., Ismail, A., Manap, M. Y., Mustafa, S., Yusof, R. M., Hassan, F. A. (2013). Prebiotics as functional foods: A review. *Journal of functional foods*, 5(4), 1542-1553.
- Álvarez, C., González, A., Negro, M. J., Ballesteros, I., Oliva, J. M., Sáez, F. (2017). Optimized use of hemicellulose within a biorefinery for processing high value-added xylooligosaccharides. *Industrial crops and products*, 99, 41-48.
- Asadullah, M., Rahman, M.A., Ali, M.M., Rahman, M.S., Motin, M.A., Sultan, M.B., Alam, M.R., (2007). Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse 86, 2514–2520.
- Azargohar, R., Dalai, A.K., 2006. Biochar as a precursor of activated carbon. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 129, 762–773.
- Bacik, J.-P., Jarboe, L.R., (2016). Bioconversion of anhydrosugars: Emerging concepts and strategies. *IUBMB Life* 68, 700–708.
- Bacik, J.-P., Klesmith, J.R., Whitehead, T.A., Jarboe, L.R., Unkefer, C.J., Mark, B.L., Michalczyk, R., (2015). Producing glucose 6-phosphate from cellulosic biomass: structural insights into levoglucosan bioconversion. *The Journal of biological chemistry* 290, 26638–26648.
- BeMiller, J. N., Huber, K. C. Carbohidratos. (2010) In: Damodaran, S., Parkin, K. L., Fennema, O. R. (2010). *Química de alimentos de Fennema*. 4. ed. Artmed.
- Bennett, N.M., Helle, S.S., Duff, S.J.B., (2009). Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil. *Bioresource Technology* 100, 6059–6063.
- Bridgwater, A.V. (2003) Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* 91, 87–102.
- Bridgwater, A.V. (2012) Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94.
- Bridgwater, B.T., 2018. Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part I. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 62, 118–130.
- Carvalho, A. F. A., Marcondes, W. F., de Oliva Neto, P., Pastore, G. M., Saddler,

- J. N., Arantes, V. (2018). The potential of tailoring the conditions of steam explosion to produce xylo-oligosaccharides from sugarcane bagasse. *Bioresource technology*, 250, 221-229.
- Chan, J.K.S., Duff, S.J.B., (2010). Methods for mitigation of bio-oil extract toxicity. *Bioresource Technology* 101, 3755–3759.
- Chang, D., Yu, Z., Islam, Z.U., Zhang, H., (2015). Mathematical modeling of the fermentation of acid-hydrolyzed pyrolytic sugars to ethanol by the engineered strain *Escherichia coli* ATCC 11177. *Applied Microbiology and Biotechnology* 99, 4093–4105.
- Chen, X., Li, H., Sun, S., Cao, X., Sun, R. (2018). Co-production of oligosaccharides and fermentable sugar from wheat straw by hydrothermal pretreatment combined with alkaline ethanol extraction. *Industrial Crops and Products*, 111, 78-85.
- Chi, Z., Rover, M., Jun, E., Deaton, M., Johnston, P., Brown, R.C., Wen, Z., Jarboe, L.R., (2013). Overliming detoxification of pyrolytic sugar syrup for direct fermentation of levoglucosan to ethanol. *Bioresource Technology* 150, 220–227.
- Czernik, S., Bridgwater, A. V., (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy and Fuels* 18, 590–598.
- Dai, J., Yu, Z., He, Y., Zhang, L., Bai, Z., Dong, Z., Du, Y., Zhang, H., (2009). Cloning of a novel levoglucosan kinase gene from *Lipomyces starkeyi* and its expression in *Escherichia coli*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 25, 1589.
- David, G.F., Justo, O.R., Perez, V.H., Garcia-Perez, M., (2018). Thermochemical conversion of sugarcane bagasse by fast pyrolysis: High yield of levoglucosan production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 133, 246–253.
- David, G.F., Perez, V.H., Rodriguez Justo, O., Garcia-Perez, M., (2017). Effect of acid additives on sugarcane bagasse pyrolysis: Production of high yields of sugars. *Bioresource Technology* 223, 74–83.
- David, G.F., Rios-Rios, A.M., de Fatima, A., Perez, V.H., Fernandes, S.A. (2019) The use of p-sulfonic acid calix [4] arene as organocatalyst for pretreatment of sugarcane bagasse increased the production of levoglucosan. *Industrial Crops & Products* 134, 382–387.

- Dehkhoda, A.M., Ellis, N., (2013). Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification. *Catalysis Today* 207, 86–92.
- Dobele, G., Meier, D., Faix, O., Radtke, S., Rossinskaja, G., Telysheva, G., (2001). Volatile products of catalytic flash pyrolysis of celluloses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58, 453-463.
- Dong, Q., Zhang, S., Zhang, L., Ding, K., Xiong, Y., (2015). Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using Py-GC/MS. *Bioresource Technology* 185, 62–69.
- Dong, T., Gao, D., Miao, C., Yu, X., Degan, C., Garcia-pérez, M., Rasco, B., Sablani, S.S., Chen, S., (2015). Two-step microalgal biodiesel production using acidic catalyst generated from pyrolysis-derived bio-char. *Energy Conversion and Management* 105, 1389–1396.
- Duman, G., Okutucu, C., Ucar, S., Stahl, R., Yanik, J., (2011). The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bioresource Technology* 102, 1869–1878.
- Elkhalifa, S., Al-ansari, T., Mackey, H.R., Mckay, G., (2019). Food waste to biochars through pyrolysis: A review. *Resources, Conservation & Recycling* 144, 310–320.
- Eom, I.Y., Kim, J.Y., Kim, T.S., Lee, S.M., Choi, D., Choi, I.G., Choi, J.W., (2012). Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 104, 687–694.
- Grajek, W., Olejnik, A., Sip, A. (2005). Probiotics, prebiotics and antioxidants as functional foods. *ACTA biochimica polonica-english edition* 52(3), 665.
- Gullón, P., González-Muñoz, M. J., Parajó, J. C. (2011). Manufacture and prebiotic potential of oligosaccharides derived from industrial solid wastes. *Bioresource technology*, 102(10), 6112-6119.
- Haddad, K., Jeguirim, M., Jellali, S., Guizani, C., Delmotte, L., Bennici, S., Limousy, L., (2017). Combined NMR structural characterization and thermogravimetric analyses for the assessment of the AAEM effect during lignocellulosic biomass pyrolysis. *Energy* 134, 10–23.
- Hameed, S., Sharma, A., Pareek, V., Wu, H., Yu, Y., (2019). A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. *Biomass and Bioenergy* 123, 104–122.
- Hassan, E.B.M., Steele, P.H., Ingram, L., (2009). Characterization of fast pyrolysis

- bio-oils produced from pretreated pine wood. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 154, 182–192.
- Hilber, I., Bastos, A.C., Loureiro, S., Soja, G., Marsz, A., Cornelissen, G., Bucheli, T.D., (2017). The different faces of biochar: contamination risk versus remediation tool. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 6897, 86–104.
- Ho, S., Zhu, S., Chang, J., 2017. Recent advances in nanoscale-metal assisted biochar derived from waste biomass used for heavy metals removal. *Bioresource Technology* 246, 123–134.
- Hu, X., Wu, L., Wang, Y., Mourant, D., Lievens, C., Gunawan, R., Li, C.Z., (2012). Mediating acid-catalyzed conversion of levoglucosan into platform chemicals with various solvents. *Green Chemistry* 14, 3087–3098.
- Hyland, C.; Sarmah, A.K., (2014). Advances and innovations in biochar production and utilization for improving environmental quality, in: Gupta, V. K., Kubicek, M. G. T. P., Xu, J.S. (Ed.), *Bioenergy Research: Advances and Applications*. Elsevier, Amsterdam, p. 435–446.
- Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., Pullammanappallil, P., Ok, Y.S., Cao, X., Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., (2016). Technology A review of biochar as a low- cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46, 406–433.
- Islam, Z.U., Zhang, H., Yu, Z., Chang, D., Klykov, S.P., Hassan, E.B., (2018). Fermentation of Detoxified Acid-Hydrolyzed Pyrolytic Anhydrosugars into Bioethanol with *Saccharomyces cerevisiae* 2.399. *Applied Biochemistry and Microbiology* 54, 58–70.
- Jarboe, L.R., Wen, Z., Choi, D., Brown, R.C., (2011). Hybrid thermochemical processing: fermentation of pyrolysis-derived bio-oil. *Applied Microbiology and Biotechnology* 91, 1519.
- Jiang, L.Q., Fang, Z., Zhao, Z.L., Zheng, A.Q., Wang, X.B., Li, H. Bin, (2019). Levoglucosan and its hydrolysates via fast pyrolysis of lignocellulose for microbial biofuels: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 105, 215–229.
- Johnson, R.L., Liaw, S.S., Garcia-Perez, M., Ha, S., Lin, S.S.Y., McDonald, A.G., Chen, S., (2009). Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry studies

- to evaluate high-temperature aqueous pretreatment as a way to modify the composition of bio-oil from fast pyrolysis of wheat straw. *Energy and Fuels* 23, 6242–6252.
- Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 359–378.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J., 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57, 126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Kastner, J.R., Miller, J., Geller, D.P., Locklin, J., Keith, L.H., Johnson, T., (2012). Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. *Catalysis Today* 190, 122– 132.
- Kawamoto, H., Murayama, M., Saka, S. (2003). Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *Journal of Wood Science*, 49(5), 469-473.
- Kostic, M.D., Bazargan, A., Stamenkovic, O.S., Veljkovic, V.B., Mckay, G., (2016). Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar. *Fuel* 163, 304–313.
- Laird, D.A., Brown, R.C., Amonette, J.E., Lehmann, J., (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels Bioproducts & Biorefining* 3, 547–562.
- Layton, D.S., Ajarapu, A., Choi, D.W., Jarboe, L.R., (2011). Engineering ethanogenic *Escherichia coli* for levoglucosan utilization. *Bioresource Technology* 102, 8318–8322.
- Lee, J., Kim, K., Kwon, E.E., (2017). Biochar as a Catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 77, 70–79.
- Lehmann, J., Joseph, S., (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*, Second Edi. ed. Routledge, Oxon, RN.
- Li, M., Zheng, Y., Chen, Y., Zhu, X., (2014). Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk.

- Bioresource Technology 154, 345–348.
- Li, Q., Steele, P., Mitchell, B., L. Ingram, L., Yu, F., (2013). The Addition of Water to Extract Maximum Levoglucosan from the Bio-oil Produced via Fast Pyrolysis of Pretreated Loblolly Pinewood, *BioResources*.
- Lian, J., Chen, S., Zhou, S., Wang, Z., O'Fallon, J., Li, C.-Z., Garcia-Perez, M., (2010). Separation, hydrolysis and fermentation of pyrolytic sugars to produce ethanol and lipids. *Bioresource Technology* 101, 9688–9699.
- Lian, J., Garcia-Perez, M., Chen, S., (2013). Fermentation of levoglucosan with oleaginous yeasts for lipid production. *Bioresource Technology* 133, 183–189.
- Liang, J., Lin, Y., Wu, S., Liu, C., Lei, M., Zeng, C., (2015). Enhancing the quality of bio-oil and selectivity of phenols compounds from pyrolysis of anaerobic digested rice straw, *Bioresource Technology*.
- Liu, W., Jiang, H., Yu, H., 2015. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews* 115, 12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- Liu, X., Wei, W., Wu, S., Lei, M., Liu, Y. (2018). A promptly approach from monosaccharides of biomass to oligosaccharides via sharp-quenching thermo conversion (SQTC). *Carbohydrate polymers*, 189, 204-209.
- Lu, Q., Hu, B., Zhang, Z., Wu, Y., Cui, M., Liu, D., Dong, C., Yang, Y., (2018). Mechanism of cellulose fast pyrolysis: The role of characteristic chain ends and dehydrated units. *Combustion and Flame* 198, 267–277.
- Madadi, M., Hin, P., (2017). Lignin Degradation by Fungal Pretreatment: A Review, *Journal of Plant Pathology & Microbiology*.
- Manyà, J.J., 2012. Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. *Environmental Science & Technology* 46, 7939–7954. <https://doi.org/10.1021/es301029g>
- Meier, D., Beld, B. Van De, Bridgwater, A. V, Elliott, D.C., Oasmaa, A., Preto, F., (2013). State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20, 619–641.
- Meier, D., Faix, O., 1999. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - A review. *Bioresource Technology* 68, 71–77. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00086-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00086-8)
- Meyer, S., Glaser, B., Quicker, P., (2011). Technical Economical and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review.

- Environmental Science & Technology 45, 9473–9483.
- Montoya, J.I., Valdés, C., Chejne, F., Gómez, C.A., Blanco, A., Marrugo, G., Osorio, J., Castillo, E., Aristóbulo, J., Acero, J., (2015). Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112, 379– 387.
- Mourant, D., Wang, Z., He, M., Shan, X., Garcia-perez, M., Ling, K., Li, C., (2011). Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil. *Fuel* 90, 2915– 2922.
- Muhammad, N., Hussain, M., Ullah, W., Khan, T.A., Ali, S., Akbar, A., Aziz, R., Rafiq, M.K., Bachmann, R.T., Al-wabel, M.I., Rizwan, M., 2018. Biochar for sustainable soil and environment: a comprehensive review. *Arabian Journal of Geosciences* 11, 731.
- Mullen, C.A., Boateng, A.A., 2015. Production of Aromatic Hydrocarbons via Catalytic Pyrolysis of Biomass over Fe-Modified HZSM-5 Zeolites. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 3, 1623–1631. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00335>
- Mutsengerere, S., Chihobo, C.H., Musademba, D., Nhapi, I., 2019. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 104, 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.030>
- Neto, J.M. da S., Oliveira, L. de S.C., da Silva, F.L.H., Tabosa, J.N., Pacheco, J.G. de A., da Silva, M.J.V., 2019. Use of Sweet Sorghum Bagasse (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) for Cellulose Acetate Synthesis, *Bioresources*.
- Ning, J., Yu, Z., Xie, H., Zhang, H., Zhuang, G., Bai, Z., Yang, S., Jiang, Y., (2007). Purification and characterization of levoglucosan kinase from *Lipomyces starkeyi* YZ-215. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 24, 15.

- Oasmaa, A., Fonts, I., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M.E., Garcia-Perez, M., (2016). Pyrolysis Oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review. *Energy & Fuels* 30, 6179–6200.
- Otieno, D. O., Ahring, B. K. (2012). The potential for oligosaccharide production from the hemicellulose fraction of biomasses through pretreatment processes: xylooligosaccharides (XOS), arabinooligosaccharides (AOS), and mannoooligosaccharides (MOS). *Carbohydrate Research*, 360, 84-92.
- Oudenhoven, S.R.G., van der Ham, A.G.J., van den Berg, H., Westerhof, R.J.M., Kersten, S.R.A., (2016). Using pyrolytic acid leaching as a pretreatment step in a biomass fast pyrolysis plant: Process design and economic evaluation. *Biomass and Bioenergy* 95.
- Oudenhoven, S.R.G., Westerhof, R.J.M., Aldenkamp, N., Brilman, D.W.F., Kersten, S.R.A., (2013). Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103, 112–118.
- Panesar, P. S., Kaur, R., Singh, R. S., Kennedy, J. F. (2018). Biocatalytic strategies in the production of galacto-oligosaccharides and its global status. *International journal of biological macromolecules* 111, 667-679.
- Parajó, J. C., Garrote, G., Cruz., Dominguez, H. (2004) Production of xylooligosaccharides by autohidrolysis of lignocellulosic materials. *Trends in Food Science & Technology*. v. 15 p.115-120.
- Patwardhan, P.R., Satrio, J.A., Brown, R.C., Shanks, B.H., (2010). Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource Technology* 101, 4646–4655.
- Pecha, B., Arauzo, P., Garcia-Perez, M., (2015). Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 114, 127–137.
- Perkins, G., Bhaskar, T., Konarova, M., (2018). Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90, 292–315.
- Qambrani, N.A., Rahman, M.M., Won, S., Shim, S., Ra, C., (2017). Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79, 255–273.

- Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., Huhnke, R., (2015). Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42, 1055–1064.
- Rafi, J.M., Rajashekar, A., Srinivas, M., Rao, B.V.S.K., Prasad, R.B.N., Lingaiah, N., (2015). Esterification of glycerol over a solid acid biochar catalyst derived from waste biomass. *RSC Advances* 5, 44550–44556.
- Rico, X., Gullón, B., Alonso, J. L., Parajó, J. C., Yáñez, R. (2018). Valorization of peanut shells: Manufacture of bioactive oligosaccharides. *Carbohydrate polymers*, 183, 21-28.
- Rizwan, M., Ali, S., Qayyum, M.F., Ibrahim, M., Zia-ur-rehman, M., Abbas, T., Ok, Y.S., (2016). Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 2230–2248.
- Rover, M.R., Johnston, P.A., Jin, T., Smith, R.G., Brown, R.C., Jarboe, L., (2014). Production of clean pyrolytic sugars for fermentation. *ChemSusChem* 7, 1662–1668.
- Roy, P., Dias, G., 2017. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Ruiz, E., Gullón, B., Moura, P., Carvalheiro, F., Eibes, G., Cara, C., Castro, E. (2017). Bifidobacterial growth stimulation by oligosaccharides generated from olive tree pruning biomass. *Carbohydrate polymers*, 169, 149-156.
- Sabater, C., Fara, A., Palacios, J., Corzo, N., Requena, T., Montilla, A., Zárata, G. (2019). Synthesis of prebiotic galactooligosaccharides from lactose and lactulose by dairy propionibacteria. *Food Microbiology*, 77, 93-105.
- Samanta, A. K., Jayapal, N., Jayaram, C., Roy, S., Kolte, A. P., Senani, S., Sridhar, M. (2015). Xylooligosaccharides as prebiotics from agricultural by-products: Production and applications. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 5(1), 62-71.
- Shaheen, S.M., Niazi, N.K., Hassan, N.E.E., Bibi, I., Wang, H., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., Bolan, N., Rinklebe, J., 2019. Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: a critical review. *International Materials Reviews* 6608, 216–247. <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1473096>
- Shaik, S.M., Sharratt, P.N., Tan, R.B.H., (2013). Influence of selected mineral

- acids and alkalis on cellulose pyrolysis pathways and anhydrosaccharide formation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 234–242.
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo, M., Borhani, T.N., Murthy, N.V.S.N., Cortada, M., Wang, L., Hallett, J., Shah, N., Berkeley, L., Bioenergy, J., 2019. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science* 71, 1–80. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.006>
- Shen, D., Jin, W., Hu, J., Xiao, R., Luo, K., (2015). An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, 761–774.
- Shen, J., Wang, X-S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M.J., Li, C-Z. (2009) Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel* 88, 1810–1817.
- Sukhbaatar, B., Li, Q., Wan, C., Yu, F., Hassan, E.B., Steele, P., (2014). Inhibitors removal from bio-oil aqueous fraction for increased ethanol production. *Bioresource Technology* 161, 379–384.
- Tan, H., Wang, S., (2009). Experimental study of the effect of acid-washing pretreatment on biomass pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 37, 668–672.
- Teng, C., Yan, Q., Jiang, Z., Fan, G., Shi, B. (2010). Production of xylooligosaccharides from the steam explosion liquor of corncobs coupled with enzymatic hydrolysis using a thermostable xylanase. *Bioresource technology*, 101(19), 7679-7682.
- Vazquez, M. J., Alonso, J. L., Dominguez, H., Parajo, J. C. (2000). Xylooligosaccharides: manufacture and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 11(11), 387-393.
- Wang, B., Gao, B., Fang, J., (2018a). Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 3389, 2158–2207.
- Wang, H., Livingston, D., Srinivasan, R., Li, Q., Steele, P., Yu, F., (2012). Detoxification and Fermentation of Pyrolytic Sugar for Ethanol Production. *Applied biochemistry and biotechnology*.

- Wang, J., Wei, Q., Zheng, J., Zhu, M., (2016). Effect of pyrolysis conditions on levoglucosan yield from cotton straw and optimization of levoglucosan extraction from bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 122, 294–303.
- Wang, J.Q., Zheng, J.L., Wang, J.T., Lu, Z.M., (2018b). A separation and quantification method of levoglucosan in biomass pyrolysis. *Industrial Crops and Products* 113, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.045>
- Wang, S., Shan, R., Wang, Y., Lu, L., Yuan, H., (2019). Synthesis of calcium materials in biochar matrix as a highly stable catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy* 130, 41–49.
- Wang, Z., Garcia-Perez, M., O'Fallon, J., Li, C.-Z., Lian, J., Chen, S., Zhou, S., (2010). Separation, hydrolysis and fermentation of pyrolytic sugars to produce ethanol and lipids. *Bioresource Technology* 101, 9688–9699.
- Wang, Z., Lu, Q., Zhu, X.F., Zhang, Y., (2011). Catalytic fast pyrolysis of cellulose to prepare levoglucosenone using sulfated zirconia. *ChemSusChem* 4, 79–8.

Apêndice D - Artigo publicado na revista Waste Biomass Valorization

Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

Euripedes G. Silveira Junior^a, Nathalia R.F. da Silva^a, Victor Haber Perez^{a,*}, Geraldo F. David^a, Fabio L. Olivares^b, Sergio A. Fernandes^c, Oselys R. Justo^d, Euclésio Simionatto^e

^aCenter of Science and Agropecuary Technologies, State University of Northern of Rio de Janeiro, Brazil.

^bBioscience and Biotechnology Center, State University of Northern of Rio de Janeiro, Brazil.

^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, MG, Brazil.

^dUniversidade Estácio de Sá, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil.

^eUniversidade Estadual de Mato Grosso do Sul, MS, Brazil.

**Corresponding author.*

Dr. Victor Haber Perez
Associate Professor
State University of Northern of Rio de Janeiro (UENF)
(CCTA/ LTA - Processes Engineering Sector)
Av Alberto Lamego 2000
Pq California. Campos dos Goytacazes - RJ
Zip code: 28013-602. Brazil.
Phone.: +55 (22) 27486085
Cell.: +55 (22) 997929553
E-mail: victorhaberperez@gmail.com
Orcid ID: <https://orcid.org/0000-0003-3483-5471>

Abstract

Peanut husk is an agro-industrial waste that represents about 20 wt.% of the peanut harvest. It was subjected to fast pyrolysis in a pyroprobe reactor at temperatures from 350 to 600 °C coupled GC/MS to maximize the levoglucosan production. Prior pyrolysis, the biomass was washed with acetic acid (10wt.%) to remove the alkali, and alkaline earth metals. Levoglucosan production with the pretreated biomass increased for all the temperatures studied. However, the best result was observed at 550 °C, resulting in 35 wt.% of produced levoglucosan in the volatile fraction, i.e., around 9-fold more than untreated biomass. These results may be due to the removal of alkali and alkaline-earth metals or morphological changes observed in biomass by SEM. While the yield of undesirable compounds derived from lignin, which interfere with levoglucosan purification and its applications (phenol, guaiacol, syringol and catechol) decreased as pyrolysis temperature increases, others (vanillin, eugenol, cresol, 4-methylcyclohexanone, furfural and acetaldehyde) increased. Our results confirm that pretreated peanut husk has a great potential for the levoglucosan production via fast pyrolysis.

Keywords: Peanut husk; levoglucosan; acid pretreatment; fast pyrolysis; Py-GC/MS

Introduction

The global demand for biofuels (bioethanol, biodiesel, biogas, etc.) remains a relevant alternative to reduce greenhouse gases and mitigate global warming. However, with the growing demand for biofuels, the discussion about the “energy versus food” conflict remains a challenge to be resolved. For example, for bioethanol production from traditional crops, such as corn and sugar cane, it is unable to supply the demand as an energy source and simultaneously for human and animal feed [1]. Often also, because they are commodities, the price and demand of the market encourage whether it is more attractive to produce corn and its derivatives, sugar or alcohol.

In this context, the search for alternative sources of feedstock such as agro-industrial wastes consisting of lignocellulosic biomass has great potential for biofuels production. These residues, in general, are of low cost, totally renewable and abundant in nature and, also, they do not compete with the food chain from any other source.

So, the bioethanol production from lignocellulosic materials has been a topic of intense research and technological development, aiming at its implantation on an industrial scale. Particularly in Brazil, there are reports of three-second generation ethanol plants that use sugarcane bagasse and straw as raw materials and that produce around 125×10^6 L/year [2]. These plants use hydrothermal processes or steam explosion, combined with enzymatic treatments [2] that primarily aim at the separation of lignin and hydrolysis/saccharification from hemicellulose and cellulose to produce fermentable sugars and subsequent

Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

ethanol production in similar steps to conventional technologies. However, despite technological advances, there are still challenges to be solved around the recalcitrance of biomass in the saccharification stages and also in the diversification and use of lignocellulosic materials from different sources.

An alternative to these processes is the thermochemical transformation of lignocellulosic biomass by pyrolysis, which results in the biomass conversion into bio-char, non-condensable gases and bio-oil that contains a complex mixture of phenolic compounds, organic acids, ketones, aldehydes and furans, including a fraction of pyrolytic sugars, mainly levoglucosan (anhydrosugar) [3-6] which can be used as a raw material for the biofuels production and others bioproducts [7-11].

In general, the biomass thermochemical conversion from different sources by fast pyrolysis has been extensively studied mainly with a focus on the production of biochar, bio-oil and non-condensable gases. While studies from wood types and forest residues are common, there are very few works on agriculture lignocellulosic wastes. Thus, some examples about the levoglucosan formation by pyrolysis from different biomass sources can be following cited: Lolium and Festuca grasses [12]; corn starch [13]; cotton straw [14]; sugarcane bagasse [3-5]; hemp shives [15], corn stalk [16], as well as, several wood types or forest waste such as Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*, softwood) and Japanese beech (*Fagus crenata*, hardwood) wood samples [17], Mallee wood [18], sawdust [19], Douglas Fir wood (softwood) and Hybrid Poplar wood (hardwood) [20,6,21], pinewood [22], Bamboo (*Guadua angustifolia*-Kunth) [23] and Palm shell [24], among others.

Therefore, as can be inferred about examples above, the levoglucosan production is an emerging theme, whose main challenges nowadays are to diversify the sources of raw materials based on a wide variety of agroindustrial waste available, to develop strategies to intensify the production of these sugars, improve/develop new technologies for pyrolytic reactors and carry out techno-economic analysis of integrated processes of these technologies.

In previous work, we showed the potential of peanut oil for the production of biodiesel with satisfactory results [25] and now the proposal of this study foresees exploring peanut husk pyrolysis to intensify the levoglucosan production in order to add value to the peanut production chain. The Peanut shells pyrolysis has already been reported in the literature, but mainly for biochar and bio-oil production [26-29]. Nevertheless, Messina et al. [29] presented some pyrolytic compounds yield, including the levoglucosan formation after treating the biomass with chloric acid (10%), but using "slow pyrolysis" process. So, up to this time, no published works were found using acetic acid combined to fast pyrolysis of peanut husk with a focus on the intensification of levoglucosan production as proposed in this work.

Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

In the agribusiness, peanuts (*Arachis hypogaea* L.) is a valuable crop since, in the 2018/2019 harvest, its production reached 564 thousand tons in Brazil [30] and 46 million tons in the global scenario [31]. The peanut production chain includes stages of agricultural management, post-harvest, industrial processing and distribution of products to the final consumer. Then, during its processing the residual husk generation represents about 20% of the total harvest weight [28], thus implying a high availability of this agroindustrial residual that can be used for energy purposes. Then, our overall goal in this work, was to evaluate and intensify the peanut husk conversion to levoglucosan by fast pyrolysis, considering the acetic acid washing as biomass pretreatment and at pyrolysis temperatures from 350 to 600 °C.

Materials and Methods

Biomass collection and bromatological characterization

Peanuts from *Arachis hypogaea* L. were kindly provided by the experimental station of the Agricultural Research Corporation of the Rio de Janeiro State (PESAGRO), Brazil. After harvested, the peanut was peeled, and their husks were collected, washed, and subjected to drying at 70°C (0.06 MPa) until constant weight and finally milled (model MA 680 Marconi, Brazil) to attain particles with 30 mesh (0.595 mm) according to ASTM D5644-01. The physico-chemical composition of the peanut husk was based on the following parameters: moisture, ash, lipids, carbohydrates, protein and fiber content [32].

Peanut husk acid pretreatment

Previously to fast pyrolysis, peanut husk samples were washed with acetic acid (10 wt.%) at 90 °C for 10 min under 200 rpm. The treated biomass was washed with deionized water until reaching pH 7 and dried at 70°C (0.06 MPa) up to constant weight [3,21].

Experimental procedure

Fast pyrolysis of untreated and acid-treated peanut husk

Untreated and treated Peanut husk samples (around 0.5 mg) were subjected to fast pyrolysis in a Py-GC/MS device using a Single-Shot Pyrolyzer (Frontier Lab Inc., Fukushima, Japan) connected to a GC-2010 Plus system with a GCMSQP2010 Ultra spectrometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) and valve interface at 290 °C. The fast pyrolysis was carried out at temperatures from 350 to 600 °C. The GC operating parameters were: injector temperature (250 °C); Rtx-5MS column (30m×0.25mm×0.25µm) from Restek® corporation (Bellefonte, USA); initial oven temperature (40 °C for 1 min), heated at 6 °C/min to 280 °C and held for 15 min; Helium carrier gas (1 mL/min) in split mode at 20:1 ratio [5]. Experiments were performed in duplicate and for standardization of the formed compounds, each peak area was divided by its respective peanut husk mass [4].

Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

The formed pyrolytic compounds were identify/quantify by NIST 11s and Wiley 7v100 Mass Spectral Data Libraries.

Analytical methods

ICP-OES analysis

The contents alkali and alkaline earth metals for both, untreated and treated peanut husk samples were quantified by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) using device Shimadzu (model ICPE – 9000) with an autosampler according to the previously described procedure [3].

Scanning Electron Microscopy (SEM)

Samples from acid-treated and non-treated peanut husk (50 mg dried biomass powdery) were mounted onto a carbon adhesive tape affixed in aluminium stubs and subsequently coated with platinum in a Sputter Coater Device (BAL-TEC SCD 005 Cool Sputter Coater). The samples were viewed using a LEO EVO 40 XVP Scanning Electron Microscopy (Carl Zeiss, Germany) at 15 kV. The micrographs were obtained at a magnification of the 1800× for comparative structural analysis of the cells unit and tissue pattern organization.

Thermal Analysis (TG/DTA)

Thermogravimetric and Differential analysis (TG/DTA) for both untreated and treated peanut husk samples were performed using a thermogravimetric analyzer (TGA-Q50, TA Instruments). The samples (around 10 mg) were loaded into a platinum crucible and heated from 25 to 600 °C at 10 °C/min under nitrogen atmosphere (60 mL/min).

Results and discussion

Biomass characterization

The physical-chemical analysis of the peanut husk is shown in Table 1, in which, the high fiber content, greater than 58%, reveals the potential of this residue as a raw material to obtain products from biomass thermochemical conversion. Also, the attained results (Table 1) are in accordance with data previously reported by our research group [25].

Table 1 here

Thermochemical conversion of peanut husk

The study of the thermochemical conversion of peanut husk by fast pyrolysis, for both untreated and treated samples with acetic acid, was carried out in a coupled pyrolyzer reactor with Gas Chromatography/ Mass Spectrometry device (Py-GC/MS) at 350, 400, 450, 500, 550 and 600 °C, as it was described in more detail in the methodology. The pyrolytic products identified are listed in supplementary file (Online Resource 1)

Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

according to pyrograms attained at 600 °C (Fig. 1), for untreated and treated peanut husk. Then, although the work aims to show the potential of peanut husk to obtain pyrolytic anhydrosugar (levoglucosan) and intensify its production, details about the different pyrolytic compounds formed, as well as the effect of the treatment conditions on these products, will be discussed below.

Fig. 1 here

Levoglucosan production

Fig. 2 shows the levoglucosan formation from untreated, and biomass washed with acetic acid at different pyrolytic temperatures (350 to 600 °C) just for comparative purpose. The yield values for levoglucosan increased with increasing temperature, reaching a maximum yield when the fast pyrolysis was performed at 550 °C (Fig. 2). The maximum yield quantified by GC-MS was 35 wt.% in the volatile fraction of the pyrolytic compounds, an increase of around 9-fold more levoglucosan formed than untreated biomass.

Fig. 2 here

Levoglucosan is the main cellulose decomposition product [20] by pyrolysis and its mechanism of formation has been described in the literature associated with dehydration and depolymerization reactions [20,6,33]. Levoglucosan can form directly from cellulose, but the detection of 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose together with 1,6-anhydro- β -D- glucofuranose suggests that its formation can occur through intermediate compounds which are illustrated in Fig. 3 [34]. Note that as 4-O- α -D-glucopyranosyl-D-glucose increases with the pyrolysis temperature above 450 °C, 1,6-anhydro- β -D-glucofuranose exhibits a formation profile similar to that of levoglucosan in Fig 2.

Fig. 3 here

Besides, depending on the type of lignocellulosic material and the operating conditions used in pyrolysis, the bio-oil may contain more than 10% by weight of levoglucosan [35]. In our work, the levoglucosan yield found for the untreated biomass was around 4%, but as can be observed in Fig 2, for all studied temperatures, the formed levoglucosan was greater respect to the untreated biomass.

Our research group found similar results for levoglucosan production around 9-fold from sugarcane bagasse treated to acetic acid [3]. Another study on the formation of levoglucosan from lignocellulosic materials, from woods from different sources, has reported increases in levoglucosan production in more than 50% compared with the control after biomass acid washing [21] while other authors have practically doubled the yield of this anhydrous sugar [36] and up to found increments greater than 100% compared with the control [37,38,6]. Anyway, there seem to be some inconsistencies in the way of expressing the results because the quantification of levoglucosan yield with Py-GC/MS is challenging, and the values in the literature vary widely.

Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

The work of Messina et al. [29] deserves a more detailed discussion because they evaluated the acid pretreatment effect and pyrolysis temperature using peanut shells, but mainly aimed at obtaining bio-oil and biochar. Although the objective of this study was not to obtain levoglucosan, the authors report a little more than 4-fold increase in sugar production, after treatment of the biomass with HCl (10 wt.%) by slow pyrolysis (30 minutes) at temperature 500 °C. However, the authors not only obtained less than half of the increase in levoglucosan yield achieved in our work, but they did not discuss strategies to intensify levoglucosan production or details of the great diversity of pyrolytic compounds that can be formed by this process.

According to Pecha et al. [6] in general, the acid treatment of biomass increases the formation of levoglucosan. However, with the increase in the concentration of stronger acids, dehydration reactions favour the Levoglucosenone formation and consequently, reduce the levoglucosan content. These authors also comment that acetic acid does not contribute to the dehydration of levoglucosan and accepts a broader range of concentration [6]. Perhaps this is yet another reason for a lower anhydrosugar yield by Messina et al. [29] compared to the results obtained in our study.

In addition, it is noteworthy that the effect of acid treatment of biomass on the yield of levoglucosan has been associated with the removal or passivation of the alkaline and alkaline earth elements in biomass after washing or spraying (impregnation) with organic and/or inorganic acids, avoiding by this way their catalytic activity during pyrolysis [3,4,6,33,39]. Thus, Table 2 shows the ICP results of chemical elements in untreated and acid-washed peanut hush.

Table 2 here

It is difficult to remove all minerals content from peanut husk because these elements are chemically bonded with the organic matrix of biomass [40]. Then, in our study was obtained a reduction around 40 % for Ca and other elements. While, for Mg and K, for example, this reduction reached around 91 and 99 %, respectively, thus suggesting that acid washing may have favoured the removal of minerals due to morphological changes caused by the acid in the lignocellulosic structure of the peanut husk (Fig. 4).

Fig. 4 here

In Fig. 4a it is possible to observe the structures of the exocarp, mesocarp and endocarp of the peanut husk well preserved for untreated biomass. On the other hand, it is well known that cellulose, hemicellulose and lignin are closely associated in the lignocellulosic structure of the biomass, but as the lignin is concentrated mainly in the middle lamella and in the primary cell wall of the plant structure, we can infer that a partial removal of soluble lignin there was in the pretreated biomass since appreciable deformations were observed in the husk morphology (Fig. 4b), i.e., the mesocarp it was practically removed and also, a disruption of the

middle lamella (which contains calcium and magnesium pectates, among others) is evident.

Likewise, this can also be corroborated by a more detailed analysis of the peanut husk microstructure obtained under SEM view (Fig. 5). It is possible to note that the acid-treatment altered the cell units and tissue organization pattern (Fig. 5a versus 5b). Parenchymatic and esclerenchymatic showed disrupted cell shape and loosening cell to cell association (Fig 5b). No acid-treated samples showed cell wall integrity and better tissue organisation (Fig 5a). Presumably, alkaline and alkaline earth metals removal (see Table 2) coupled with partial extraction of the soluble lignin fraction from biomass, support the structural changes in the lignocellulosic matrix described and increased the surface contact that allows to favor the yield of some pyrolytic products, while others are reduced.

Fig. 5 here

Relevant pyrolytic products derived from lignin and hemicellulose

The effect of acid washing and pyrolysis temperature was evaluated not only on the anhydrosugar yield in the volatile fraction but also on the different formed pyrolytic compounds such as non-condensable gases, phenolic compounds, organic acids, ketones, aldehydes, esters and furans, among others since some of these products can interfere in the anhydrosugar purification and its applications. During pyrolysis, different thermochemical reactions can occur that favor or reduce the yield of levoglucosan, as well as, of the other pyrolytic compounds [41]. Nevertheless, due to the removal of alkaline metals that result from acid washing of biomass, the catalytic activity of these elements during pyrolysis is reduced [3,12,6] and at this condition, in addition to levoglucosan, the content and profiles of other pyrolytic compounds can be changed as described above. This behaviour can also be justified through the results observed in the thermal analysis (TG/DTA) of the biomass, in which the acid treatment favoured higher thermal stability after partial lignin removal and alkalines (Fig. 6) in comparison with the untreated biomass. In this case, the two peaks observed in the DTG curve for pretreated biomass, with maximum temperature at 292 °C and 362 °C, can be assigned to the hemicellulose and cellulose decomposition, respectively, whose thermal degradation, even at highest temperature, support the yield increases of levoglucosan.

Fig. 6 here

Figures 7 to 10 show the formation of the other pyrolytic products derived from lignin and hemicellulose. For instance, Fig. 7 shows the formation profiles of small pyrolytic molecules from fragmentation reactions. Highlight can be given to the acetic acid formation, which is a product with commercial value and whose concentration increases substantially with the pyrolysis temperature for the pretreated biomass. Thus, as acetic acid is a product of thermal degradation from acetate groups in hemicellulose, its increase in concentration

Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

during rapid pyrolysis suggests that the acid pre-treatment of biomass, under the conditions performed, does not cause partial removal of hemicellulose. Meanwhile, acetaldehyde, which is an undesirable product in the purification and applications of levoglucosan, increases at 550 °C.

Fig. 7 here

Fig. 8 shows the formation profiles of some compounds from hemicellulose such as Furfural, that it is product from hemicellulose dehydration reactions and whose content also increased as a function of the pyrolysis temperature for the pretreated biomass. Some furan-derivates can be originated from the glucofuranose dehydration, while other products of lower molecular weight, mainly aldehydes and ketones, can also be formed by fragmentation of the sugar units [41].

Fig. 8 here

Fig. 9 and 10 show some phenols formed for untreated and treated biomass as a temperature function whose yield presented different formation profiles. For example, phenol, guaiacol, syringol and catechol decreased with the pyrolysis temperature increase (Fig 9) for treated peanut husk. However, vanillin, eugenol, cresol and 4-Methylcyclohexanone increased regarding the control (Fig. 10). When Levoglucosan is separated from bio-oil using water as solvent, the presence of phenolic compounds and hydroxyacetaldehyde is undesirable because they are known to be inhibitors for microorganisms [9,10]. In this context, crude anhydrosugar extracts have already been subjected satisfactorily to filtration with activated carbon [9] and phenols oxidation by ozonation [42], among others, as detoxification strategies for biotechnology purpose.

Fig. 9 here

Fig. 10 here

Finally, as the peanut is an oilseed whose oil content can reach around 50% [25], it is expected that the peanut husk may contain oil or fractions of its respective fatty acid composition. In this context, Fig. 1 shows the fatty acid methyl esters typical of this oilseed that may have been formed during pyrolysis (see Online Resource 1). In this case, although the acid treatment does not have an appreciable effect on the formation of these esters, the pyrolysis temperature appears to have moderately influenced the esterification reactions. Anyway, these results are perhaps more interesting in the sense that they can be considered as a fingerprint of the pyrolysis of this type of this agricultural waste from the oleaginous origin.

Conclusions

In this study, peanut husk was treated with acetic acid (10 wt.%) and subjected to thermochemical conversion by fast pyrolysis as a strategy to explore the intensification of levoglucosan formation at different pyrolysis temperatures. The results compared with the peanut husk untreated showed higher yields of this anhydrosugar

Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

in all experimental conditions, reaching a maximum yield of 35 wt.% (9-fold more than untreated biomass) in the volatile fraction at pyrolysis temperature of 550 °C. The combination of the biomass acid pretreatment at different pyrolysis temperatures also influenced the formation profile of the other pyrolytic compounds that can have an undesirable impact on the extraction and purification of levoglucosan from bio-oil such as some phenols and hemicellulose derivatives, among others. So, the obtained results pointed for new opportunities of peanut husk reuse in order to intensify the levoglucosan production for biofuels productive chain and other value-added bioproducts from biomass. Therefore, further studies about environmental impact and techno-economic analysis should be carried out to weigh the benefits of this technology objectively.

Declaration

The authors declare no conflict of interests.

Acknowledgements

We are grateful to the following Brazilian agencies for financial support: Foundation Carlos Chagas Filho Research Support of the State of Rio de Janeiro (FAPERJ – Grant no.: E-26/202.457/2019 and E-26/202.688/2019), Coordination for the Improvement of Higher-Level Personnel-Brazil (CAPES Finance Code 001), National Council for Scientific and Technological Development (CNPq - Process no. 433235/2016-0), Grants Program of the Estácio de Sá University for Research Productivity and Foundation Research Support of the State of Minas Gerais (FAPEMIG). We also thank Professor Lincoln Carlos Silva de Oliveira, from the Chemistry Institute at UFMS (Brazil), for his support in the thermogravimetric analysis.

References

1. Sarkar, N., Ghosh, S.K., Bannerjee, S., Aikat, K.: Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy* **37**(1), 19-27 (2012). doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.045>
2. Lorenzi, B.R., de Andrade, T.H.N.: O Etanol de Segunda Geração no Brasil: Políticas e redes sociotécnicas. *Revista Brasileira de Ciências Sociais* **34**, 1-19 (2019). doi:10.1590/3410014/2019
3. 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. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **133**, 246-253 (2018). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.004>
4. David, G.F., Perez, V.H., Rodriguez Justo, O., Garcia-Perez, M.: Effect of acid additives on sugarcane bagasse pyrolysis: Production of high yields of sugars. *Bioresource Technology* **223**, 74-83 (2017). doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.051>

5. David, G.F., Ríos-Ríos, A.M., de Fátima, Â., Perez, V.H., Fernandes, S.A.: The use of p-sulfonic acid calix[4]arene as organocatalyst for pretreatment of sugarcane bagasse increased the production of levoglucosan. *Industrial Crops and Products* **134**, 382-387 (2019). doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.034>
6. Pecha, B., Arauzo, P., Garcia-Perez, M.: Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **114**, 127-137 (2015). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.014>
7. Chan, J.K.S., Duff, S.J.B.: Methods for mitigation of bio-oil extract toxicity. *Bioresource Technology* **101**(10), 3755-3759 (2010). doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.054>
8. Layton, D.S., Ajarapu, A., Choi, D.W., Jarboe, L.R.: Engineering ethanologenic *Escherichia coli* for levoglucosan utilization. *Bioresource Technology* **102**(17), 8318-8322 (2011). doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.011>
9. Lian, J., Chen, S., Zhou, S., Wang, Z., O'Fallon, J., Li, C.-Z., Garcia-Perez, M.: Separation, hydrolysis and fermentation of pyrolytic sugars to produce ethanol and lipids. *Bioresource Technology* **101**(24), 9688-9699 (2010). doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.071>
10. Lian, J., Garcia-Perez, M., Chen, S.: Fermentation of levoglucosan with oleaginous yeasts for lipid production. *Bioresource Technology* **133**, 183-189 (2013). doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.031>
11. Zhuang, X.L., Zhang, H.X., Yang, J.Z., Qi, H.Y.: Preparation of levoglucosan by pyrolysis of cellulose and its citric acid fermentation. *Bioresource Technology* **79**(1), 63-66 (2001). doi:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00023-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00023-2)
12. Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Darvell, L.I., Jones, J.M., Yates, N., Thain, S., Donnison, I.S.: The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow. *Fuel* **86**(10), 1560-1569 (2007). doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.030>
13. Yang, Z., Liu, X., Yang, Z., Zhuang, G., Bai, Z., Zhang, H., Guo, Y.: Preparation and formation mechanism of levoglucosan from starch using a tubular furnace pyrolysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **102**, 83-88 (2013). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.012>
14. Wang, J., Wei, Q., Zheng, J., Zhu, M.: Effect of pyrolysis conditions on levoglucosan yield from cotton straw and optimization of levoglucosan extraction from bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **122**, 294-303 (2016). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.013>

15. Rizhikovs, J., Brazdauskis, P., Dobele, G., Jurkjane, V., Paze, A., Meile, K., Puke, M.: Pretreated hemp shives: Possibilities of conversion into levoglucosan and levoglucosenone. *Industrial Crops and Products* **139**, 111520 (2019). doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111520>
 16. Sun, T., Li, Z., Zhang, Z., Wang, Z., Yang, S., Yang, Y., Wang, X., Liu, S., Zhang, Q., Lei, T.: Fast corn stalk pyrolysis and the influence of catalysts on product distribution. *Bioresource Technology* **301**, 122739 (2020). doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122739>
 17. Kawamoto, H., Morisaki, H., Saka, S.: Secondary decomposition of levoglucosan in pyrolytic production from cellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **85**(1), 247-251 (2009). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.08.009>
 18. Garcia-Perez, M., Wang, S., Shen, J., Rhodes, M., Lee, W.J., Li, C.-Z.: Effects of Temperature on the Formation of Lignin-Derived Oligomers during the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass. *Energy & Fuels* **22**(3), 2022-2032 (2008). doi:10.1021/ef7007634
 19. Tessini, C., Vega, M., Müller, N., Bustamante, L., von Baer, D., Berg, A., Mardones, C.: High performance thin layer chromatography determination of cellobiosan and levoglucosan in bio-oil obtained by fast pyrolysis of sawdust. *Journal of Chromatography A* **1218**(24), 3811-3815 (2011). doi:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.037>
 20. Liaw, S.-S., Haber Perez, V., Zhou, S., Rodriguez-Justo, O., Garcia-Perez, M.: Py-GC/MS studies and principal component analysis to evaluate the impact of feedstock and temperature on the distribution of products during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **109**, 140-151 (2014). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.018>
 21. Zhou, S., Wang, Z., Liaw, S.-S., Li, C.-Z., Garcia-Perez, M.: Effect of sulfuric acid on the pyrolysis of Douglas fir and hybrid poplar wood: Py-GC/MS and TG studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **104**, 117-130 (2013). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.013>
 22. Li, Q., Steele, P.H., Yu, F., Mitchell, B., Hassan, E.-B.M.: Pyrolytic spray increases levoglucosan production during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **100**, 33-40 (2013). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.013>
 23. Folgueras, M.B., Fernández, F.J., Ardila, C.R., Alonso, M., Lage, S.: Fast pyrolysis of *Guadua angustifolia*-Kunth. *Energy Procedia* **136**, 60-65 (2017). doi:<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.283>
 24. Ghorbannezhad, P., Kool, F., Rudi, H., Ceylan, S.: Sustainable production of value-added products from fast pyrolysis of palm shell residue in tandem micro-reactor and pilot plant. *Renewable Energy* **145**, 663-670 (2020). doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.063>
- Fast pyrolysis of peanut husk agroindustrial waste: Intensification of the anhydrosugar (levoglucosan) production

25. Silveira Junior, E.G., Simionatto, E., Perez, V.H., Justo, O.R., Zárata, N.A.H., Vieira, M.d.C.: Potential of Virginia-type peanut (*Arachis hypogaea* L.) as feedstock for biodiesel production. *Industrial Crops and Products* **89**, 448-454 (2016). doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.050>
26. Liu, R., Liu, G., Yousaf, B., Abbas, Q.: Operating conditions-induced changes in product yield and characteristics during thermal-conversion of peanut shell to biochar in relation to economic analysis. *Journal of Cleaner Production* **193**, 479-490 (2018). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.034>
27. Wan, S., Zheng, N., Zhang, J., Wang, J.: Role of neutral extractives and inherent active minerals in pyrolysis of agricultural crop residues and bio-oil formations. *Biomass and Bioenergy* **122**, 53-62 (2019). doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.010>
28. Fermanelli, C.S., Córdoba, A., Pierella, L.B., Saux, C.: Pyrolysis and copyrolysis of three lignocellulosic biomass residues from the agro-food industry: A comparative study. *Waste Management* **102**, 362-370 (2020). doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.057>
29. Gurevich Messina, L.I., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L.: Effect of acid pretreatment and process temperature on characteristics and yields of pyrolysis products of peanut shells. *Renewable Energy* **114**, 697-707 (2017). doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.065>
30. CONAB, C.N.d.A.: Acompanhamento da Safra Brasileira - Grãos. In: SAFRA 2019/20 - N. 4 - Quarto levantamento, vol. V.7. CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), Brasília, Brazil, (2020)
31. USDA, (United States Department of Agriculture Research Service): World Agricultural Production. <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/production.pdf> (2019). Accessed January 07, 2020 2020
32. AOCS, A.O.C.S.: Official methods and recommended practices of the AOCS. In. American Oil Chemists' Society, Champaign, III, (1998)
33. Perez, V.H., da Silva, N.R.F., Silveira Junior, E.G., Rocha, D.C., Justo, O.R., David, G.F., Roman, D.C.C., Lacerda Jr, V.L., Garcia-Perez, M.: Integrated Process of Biomass Thermochemical Conversion to Obtain Pyrolytic Sugars for Biofuels and Bioproducts. In: Ingle, A.P., Chandel, A.K., da Silva, S.S. (eds.) *Lignocellulosic Biorefining Technologies*. pp. 285-311. John Wiley & Sons Ltd., (2020)
34. Shafizadeh, F., Fu, Y.L.: Pyrolysis of cellulose. *Carbohydrate Research* **29**(1), 113-122 (1973). doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)82074-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)82074-1)
35. Jarboe, L.R., Wen, Z., Choi, D., Brown, R.C.: Hybrid thermochemical processing: fermentation of pyrolysis-derived bio-oil. *Applied Microbiology and Biotechnology* **91**(6), 1519-1523 (2011). doi:10.1007/s00253-011-3495-9

36. Zhou, S., Mourant, D., Lievens, C., Wang, Y., Li, C.-Z., Garcia-Perez, M.: Effect of sulfuric acid concentration on the yield and properties of the bio-oils obtained from the auger and fast pyrolysis of Douglas Fir. *Fuel* **104**, 536-546 (2013b). doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.010>
37. Dobeles, G., Dizhbite, T., Rossinskaja, G., Telysheva, G., Meier, D., Radtke, S., Faix, O.: Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **68-69**, 197-211 (2003). doi:[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00063-9](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00063-9)
38. Kumagai, S., Matsuno, R., Grause, G., Kameda, T., Yoshioka, T.: Enhancement of bio-oil production via pyrolysis of wood biomass by pretreatment with H₂SO₄. *Bioresource Technology* **178**, 76-82 (2015). doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.146>
39. Persson, H., Kantarelis, E., Evangelopoulos, P., Yang, W.: Wood-derived acid leaching of biomass for enhanced production of sugars and sugar derivatives during pyrolysis: Influence of acidity and treatment time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **127**, 329-334 (2017). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.07.018>
40. Montoya, J.I., Chejne-Janna, F., Garcia-Pérez, M.: Fast pyrolysis of biomass: A review of relevant aspects.: Part I: Parametric study. *DYNA* **82**, 239-248 (2015).
41. Jakab, E.: Chapter 3 - Analytical Techniques as a Tool to Understand the Reaction Mechanism. In: Pandey, A., Bhaskar, T., Stöcker, M., Sukumaran, R.K. (eds.) *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*. pp. 75-108. Elsevier, Boston (2015)
42. Liaw, S.-S., Justo, O.R., Perez, V.H., Zhou, S., Garcia-Perez, M.: Ozonation of Pyrolytic Aqueous Phase: Changes in the Content of Phenolic Compounds and Color. *Chemical Engineering & Technology* **39**(10), 1828-1834 (2016). doi:10.1002/ceat.201500420

Table 1. Physico-chemical properties for peanut husk attained by bromatological analysis.

tological analysis	osition (wt.%)
re content	.05
	.09
hydrates	0.52
	.68
	0.80
	1.24

Table 2. Alkali and alkaline earth elements content in peanut husk according to ICP.

Chemical elements	Elements content in peanut husk	
	untreated	treated
B (mg/kg)	11.66 ± 4.02	6.32 ± 1.28
Ca (g/kg)	2.22 ± 0.63	1.34 ± 0.02
Cu (mg/kg)	11.57 ± 0.2	13.63 ± 0.17
Fe (mg/kg)	412.25 ± 43.75	154.56 ± 5.94
K (g/kg)	8.30 ± 0.12	0.03 ± 0.00
Mg (g/kg)	1.29 ± 0.04	0.11 ± 0.00
Mn (mg/kg)	25.62 ± 0.67	15.81 ± 0.01
Mo (mg/kg)	0.73 ± 0.01	0.47 ± 0.03
Ni (mg/kg)	0.47 ± 0.07	0.69 ± 0.00
P (g/kg)	0.35 ± 0.00	0.06 ± 0.00
S (g/kg)	0.984 ± 0.00	0.28 ± 0.00
Zn (mg/kg)	14.88 ± 0.00	10.31 ± 3.01

Figure Captions

Fig. 1. Pyrograms of untreated and treated Peanut husk attained by Py-GS/MS at 600 °C pyrolysis temperature

(Note: Identified products are listed as a Supplementary material in Online Resource 1).

Fig. 2. Levoglucosan production from untreated and treated peanut husk after fast pyrolysis at different temperature. Symbols: ■ untreated; ○ treated.

Fig. 3. Anhydrosugar intermediates from peanut husk pyrolysis: a) 1,6-anhydro- β -D- glucofuranose and b) 4-O- α -D-glucopyranosyl-D-glucose.

Fig. 4. Images were taken at Nikon Microscope E200 with 40 \times magnification for: a) untreated peanut husk and b) treated peanut husk. Symbols: 1- exocarp, 2- mesocarp and 3- endocarp.

Fig. 5. Micrographs attained by SEM with 1800 \times magnification for: a) untreated peanut husk and b) treated peanut husk.

Fig. 6. Results of the thermal analysis for untreated and treated peanut husk: a) TG curves and (b) DTG curves. Symbols: – untreated; --- treated.

Fig. 7. Formed products containing one to four carbon atoms from untreated and treated peanut husk by Py-GC/MS. Symbols: ■ untreated and ○ treated.

Fig. 8. Formed products containing five carbon atoms from untreated and treated peanut husk by Py-GC/MS. Symbols: ■ untreated; ○ treated.

Fig. 9. Formed phenols (Phenol; o-Guaiacol; Syringol; Catechol) from untreated and treated peanut husk by Py-GC/MS. Symbols: ■ untreated and ○ treated.

Fig. 10. Formed phenols (Vanillin, Eugenol, Cresol and 4-methylcyclohexanone) from untreated and treated peanut husk by Py-GC/MS. Symbols: ■ untreated biomass and ○ treated biomass.