

**PIRÓLISE RÁPIDA PARA A PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA E
OUTROS PRODUTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE
CAPIM ELEFANTE**

THAYS DA COSTA SILVEIRA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO 2021**

**PIRÓLISE RÁPIDA PARA A PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA E
OUTROS PRODUTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE
CAPIM ELEFANTE**

THAYS DA COSTA SILVEIRA

“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 Doutora em Produção Vegetal.”

Orientador: Victor Haber Perez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

S587 Silveira, Thays da Costa.

PIRÓLISE RÁPIDA PARA A PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA E OUTROS PRODUTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE CAPIM ELEFANTE / Thays da Costa Silveira. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2021.

158 f. : il.
Inclui bibliografia.

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

1. Capim Elefante. 2. Pirólise rápida. 3. Levoglucosana. 4. Compostos pirolíticos. 5. Py-GC/MS. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 630

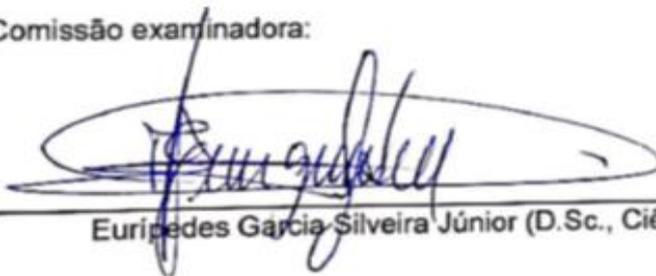
PIRÓLISE RÁPIDA PARA A PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA E
OUTROS PRODUTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE
CAPIM ELEFANTE

THAYS DA COSTA SILVEIRA

“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 Doutora em Produção Vegetal.”

Aprovada em 09 de Agosto de 2021

Comissão examinadora:



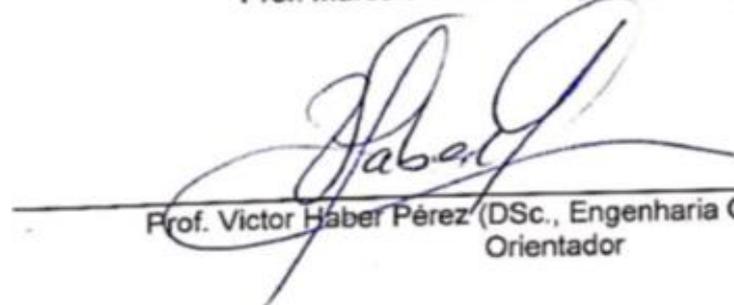
Eurípedes Garcia Silveira Júnior (D.Sc., Ciências Naturais) - UENF



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



Prof. Marcelo Silva Stiel (DSc., Física) – UENF



Prof. Victor Haber Pérez (DSc., Engenharia Química) – UENF
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me iluminar e me guiar sempre e por me dar forças para atingir cada objetivo;

Ao meu marido Leonardo, pelo incentivo, pelo companheirismo, amor, atenção e dedicação em todos os momentos;

Aos meus familiares pelo incentivo, apoio e confiança, em especial aos meus pais Sandra e Márcio e aos meus irmãos Márcio Júnior e Maria Eduarda;

Ao meu orientador Victor Haber Pérez, por toda ajuda, orientação, compreensão e principalmente por ter acreditado em meu potencial;

A todos os meus colegas de laboratório, sem vocês essa jornada não seria a mesma, conheci pessoas maravilhosas, compartilhamos bons momentos. Em especial, agradeço ao Geraldo e ao Eurípedes pela cooperação e pelo auxílio nas atividades dessa pesquisa;

A Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) pela bolsa concedida, ao laboratório de Engenharia de Processos Planta Piloto pelos materiais necessários para a realização das análises;

Enfim, a todos que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 Aquecimento global, gases do efeito estufa e a demanda de biocombustíveis	4
2.2 Nexos Alimentos e a produção de energia	7
2.3 Biomassa Lignocelulósica: Matérias-primas	10
2.3.1 Capim Elefante	15
2.4 Processos de transformação termoquímica da biomassa	18
2.5 Transformação termoquímica de Capim Elefante.....	24
2.6 Produtos pirolíticos de valor agregado: Levoglucosana.....	28
2.7 Separação/recuperação, mercado e aplicações de alguns produtos pirolíticos.....	31
2.8 Conclusão da pesquisa bibliográfica.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Materiais	35
3.2 Pré-processamento da biomassa	35
3.3 Procedimento Experimental	36
3.3.1. Pré-tratamento da biomassa com lavagem ácida variedade Napier	36
3.3.2 Pirólise rápida de capim elefante variedade Napier.....	36

3.3.3 Pirólise rápida variedade Canará e Capiaçú	37
3.4 Métodos analíticos	38
3.4.5 Análise ICP-OES	38
3.5.2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 Resultados da pirólise rápida de Capim elefante Napier	40
4.1.1 Identificação de produtos de pirólise	40
4.1.2 Produção de anidro-açúcar do Capim Elefante Napier	44
4.1.3 Outros produtos pirolíticos do Capim Elefante Napier	50
4.2 Pirólise rápida das variedades Embrapa de Capim elefante Canará e Capiaçú.....	56
5. CONCLUSÕES.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
APÊNDICES.....	83
APÊNDICE A.....	84
APÊNDICE B.....	97
APÊNDICE C.....	110

RESUMO

SILVEIRA, Thays da Costa; D.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Agosto de 2021. PIRÓLISE RÁPIDA PARA A PRODUÇÃO DE LEVOGLUCOSANA E OUTROS PRODUTOS DE VALOR AGREGADO A PARTIR DE CAPIM ELEFANTE. Professor Orientador: Victor Haber Perez.

O capim elefante é uma planta pertencente à família Poaceae tradicionalmente utilizada como forragem para ração animal, mas é uma biomassa que está sob intensa atividade de pesquisa como fonte alternativa de energia, produção de biocarvão e bio-óleo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é mostrar a diversidade de possibilidades a partir do capim elefante como bio-base para a obtenção de uma ampla gama de bioprodutos de valor agregado por meio da conversão termoquímica de biomassa. O trabalho experimental foi realizado em um pirolisador acoplado a um CG-MS em temperaturas entre 350 e 600°C para Capim Elefante Napier, resultando na formação de uma família de mais de 30 compostos, que incluem açúcares pirolíticos, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos, furanos e compostos fenólicos, derivados da celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente, após pirólise rápida. Além disso, a biomassa foi submetida ao pré-tratamento ácido (ácido acético, 10%) como estratégia para intensificar a formação de açúcares anidros e alterar os perfis de formação de diversos produtos pirolíticos. As alterações no perfil de formação dos compostos pirolíticos foi devido a: a) à remoção dos metais alcalinos e alcalino-terrosos e b) às alterações morfológicas observadas na biomassa via FTIR e pirólise rápida. O primeiro caso foi confirmado pela análise de ICP, e no segundo caso, de fato, o tratamento com

ácido parece ter contribuído para a redução dos níveis de hemicelulose e lignina na biomassa, em torno de 2 e 2,4 vezes, respectivamente, para a biomassa pré-tratada. Consequentemente, o teor relativo de celulose na biomassa aumentou de 25,7 para 66,6%, o que representa um aumento de 14 vezes no teor de levoglucosana em relação à biomassa não tratada. Posteriormente após o estudo prévio de pirólise rápida de Capim elefante tipo Napier, optou-se por avaliar o potencial de duas variedades de Capim elefante desenvolvidas pela Embrapa para fins de energia: Canará e Capiaçú utilizando um delineamento experimental completo Central Composto Ortogonal de Fase Centrada 2^3 com 4 pontos centrais de acordo com temperaturas de pirólise em 400, 500 e 600°C e pré-tratamento da biomassa com ácido acético em concentrações de 5, 10 e 15%. A análise estatística revelou que a temperatura de pirólise foi a variável mais importante que afetou significativamente a produção de levoglucosana ao nível de confiança de 90% ($p < 0.1$). Enquanto que, valores de “Desejabilidade” acima de 0.8 e tendendo a 0.9 apontaram a variedade Canará como a de maior potencial desde que, produziu 16 vezes mais açúcar pirolítico que a biomassa não tratada e quase o dobro que Capiaçú nas mesmas condições experimentais. Os resultados deste estudo podem contribuir para a diversificação de matérias-primas visando à produção de combustíveis renováveis e bioprodutos, a fim de agregar valor à cadeia do agronegócio do capim elefante.

Palavras-chave: Capim Elefante; Pirólise rápida; Py-GC/MS; Compostos pirolíticos; Levoglucosana

ABSTRACT

SILVEIRA, Thays da Costa; D.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. August, 2021. FAST PYROLYSIS FOR THE PRODUCTION OF LEVOGLUCOSAN AND OTHER VALUE-ADDED PRODUCTS FROM ELEPHANT GRASS. Advisor: Victor Haber Perez.

The objective of this work is to show a universe of possibilities from elephant grass as a bio-base to obtain a wide range of value-added bioproducts through the biomass thermochemical conversion. The experimental work was carried out in GC-MS coupled to a pyroprobe reactor at temperatures between 350 and 600 °C resulting in the formation of a family of more than 30 compounds, which include pyrolytic sugars, organic acids, ketones, aldehydes, furans and phenolic compounds, derived from cellulose, hemicellulose and lignin, respectively, after fast pyrolysis. In addition, the biomass was subjected to acid pretreatment as a strategy to intensify the formation of anhydrous sugars and alter the profiles formation of several pyrolytic products. These results may be essentially due to: a) the removal of the alkali and alkaline earth metals and b) the morphological changes observed in the biomass via FTIR and fast pyrolysis. The first case was confirmed by ICP analysis, and in the second case, in fact, this acid treatment seems to have contributed to the reduction of the hemicellulose and lignin levels in the biomass, e.g., around 2 and 2.4 times, respectively, for biomass pretreated. Consequently, the cellulose relative content in the biomass increased from 25.7 to 66.6 %, contributing to a 14-fold increase in the content levoglucosan, regarding to untreated biomass. Simultaneously, the liquid fraction showed a reduction in the oxygenated compounds formation, which are responsible for several undesirable properties of bio-oil as biofuel. Afterwards, was comparatively evaluate the potential of two other

varieties of Elephant Grass developed by Embrapa for energy purposes: Canará and Capiáçu, using a "Central Composite Design of Centered Phase" 23 with 4 central points according to pyrolysis temperatures at 400, 500 and 600°C and pre-treatment of the biomass with acetic acid at concentrations of 5, 10 and 15%. Statistical analysis revealed that pyrolysis temperature was the most important variable, that significantly affected levoglucosan production at the 90% confidence level ($p < 0.1$). Meanwhile, values of "Desirability" above 0.8 and tending to 0.9 indicated the Canará variety as the one with the greatest potential for levoglucosan production, since their pyrolytic sugar yield after pretreatment was 16 times more than untreated biomass and almost twice for Capiáçu, under the same experimental conditions. The results of this study can contribute to the diversification of raw materials aimed at the production of renewable fuels and several important bioproducts, in order to add value to the elephant grass agribusiness chain.

Keywords: Elephant grass; fast pyrolysis; Py-GC/MS; Pyrolytic compounds; Levoglucosan.

1. INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é a terceira maior fonte de energia do planeta e uma das fontes renováveis de carbono mais abundantes na natureza, o que a torna uma excelente opção de matéria-prima para a produção de biocombustíveis e outros produtos de valor agregado (Ojha et al., 2020). A levoglucosana é um açúcar anidro derivado principalmente da celulose através de processos de transformação termoquímica por pirólise rápida de biomassa de diferentes fontes (Garcia-Perez et al. 2008; Kawamoto et al. 2009; Li et al. 2013; Liaw et al. 2014; Pecha et al. 2015; Tessini et al. 2011; Zhou et al. 2013), incluindo resíduos agroindustriais (Yang et al. 2013; Wang et al. 2016; David et al. 2017, 2018, 2019; Rizhikovs et al. 2019; Silveira Junior et al., 2021). Ela é um exemplo relevante de um produto de valor agregado a partir da biomassa que tem sido objeto de intensa atividade de pesquisa devido ao seu potencial como substrato para produção de produtos por fermentação e combustíveis renováveis (Itabaiana Junior et al., 2020; Lian et al., 2010).

A pirólise rápida é um processo bem conhecido que ocorre em uma faixa de temperatura de 350-600°C em altas taxas de aquecimento e curto tempo de residência de biomassa na ausência de oxigênio e basicamente resulta em biochar, gases não condensáveis (CO , CH_4 , CO_2) e uma fração líquida de gases condensáveis que formam o bio-óleo, um líquido viscoso de cor escura cuja composição contém uma infinidade de compostos, tais como: compostos fenólicos, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos, furanos e anidro-açúcares, dentre eles a

levoglucosana (1, 6-anidro- β -D-glucopiranosose) (Zhou et al., 2013; David et al., 2017 e 2018; Silveira Junior et al., 2021).

Atualmente, os principais desafios para a obtenção de levoglucosana e outros produtos pirolíticos de valor agregado devem estar focados na: a) diversificação das fontes de matéria-prima lignocelulósica de acordo com sua disponibilidade nacional e regional, incluindo uma grande variedade de resíduos agroindustriais que apresentam impactos negativos no ambiente; b) estratégias de avaliação para melhorar o rendimento/biomassa seca para um determinado composto em relação aos produtos pirolíticos totais formados e simultaneamente, c) melhorar o processamento e suas aplicações (Silveira Junior et al., 2021).

O capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum) é uma planta pertencente à família Poaceae tradicionalmente utilizada como forragem para ração animal, mas esta biomassa está sob intensa atividade de pesquisa como fonte alternativa de energia, produção de biochar e bio-óleo. Nesse contexto, tem despertado interesse como cultura energética devido a sua alta produtividade, ciclo de produção, baixa necessidade de nutrientes adicionais no solo para seu crescimento, fácil adaptação às condições climáticas de diferentes locais e propriedades de aproveitamento de energia em função do seu baixo conteúdo de cinzas e alto teor de carbono e hidrogênio (Strezov et al. 2008). Foi estudado satisfatoriamente como biomassa para obter biochar (Adesemuyi et al. 2020; De Conto et al. 2016; Lee et al. 2010; Mesa-Pérez et al. 2014; Mohammed et al. 2015; Mohammed et al. 2017; Strezov et al. 2008; Veiga et al. 2020), bio-óleo (Braga et al. 2017; De Conto et al. 2016; Lee et al. 2010; Mohammed et al. 2015; Mohammed et al. 2016; Mohammed et al. al. 2017; Pham et al. 2019; Sousa et al. 2016; Strezov et al. 2008) e gás de síntese (Ferreira et al. 2017; Manera et al. 2020; Strezov et al. 2008) por pirólise rápida e gaseificação.

A produção de bio-óleo por pirólise rápida de capim elefante atingiu um rendimento de cerca de 53% (De Conto et al. 2016) quando a biomassa foi submetida a etapas de pré-tratamento e otimização das condições de pirólise, o que representa um rendimento de até 70% em massa de biomassa e também na qualidade do bio-óleo (Garcia-Perez et al. 2008), maximizando a produção de produtos desejáveis, como a produção de açúcar anidro e outros produtos

derivados da pirólise de valor agregado, conforme proposto neste trabalho.

Assim, o trabalho tem como objetivo mostrar resultados que valorizem o capim elefante, como fonte de biomassa lignocelulósica para a produção de levoglucosana de distintas variedades, como a Napier e outras duas variedades desenvolvidas pela EMBRAPA para fins Energéticos (Capiaçú e Canará), ainda pouco exploradas na literatura. Avaliando a lavagem ácida (com ácido acético) como estratégia de pré-tratamento e posterior pirólise rápida em temperaturas que variaram de 350 a 600°C para a variedade Napier, e de 400° a 600°C para as variedades Capiaçú e canará, a fim de aumentar o rendimento do açúcar anidro, bem como alterar o perfil de formação dos diferentes derivados pirolíticos detectados durante a transformação térmica desta biomassa.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aquecimento global, gases do efeito estufa e a demanda de biocombustíveis

Nos últimos anos, temas com enfoque ambiental são prioritários para as tomadas de decisão e ação da humanidade, dentre estes temas, se destacam as mudanças climáticas, o aquecimento global, aspectos qualitativos e quantitativos relativos às águas doces, questões de saúde, nutrição e segurança alimentar, fontes e usos de energia, dentre outros (Agenda 2030). Assim, os processos e tecnologias que possuam menor potencial poluidor estão se tornando cada vez mais importantes, com o objetivo de visar à sustentabilidade ambiental.

O aquecimento global é o processo de aumento da temperatura dos oceanos e da atmosfera da terra. As mudanças climáticas, e o seu avanço imediato, juntamente com seus efeitos que são prejudiciais para a biota global (por exemplo, perda de diversidade, invasões biológicas, mudanças de distribuição de espécies, extinção), tem sido a preocupação de muitos cientistas (Zandalinas, et al., 2021; Gunnarsdottir, et al., 2021).

O efeito estufa é o aquecimento da atmosfera que mantém a temperatura média do planeta sem grandes variações, esse processo ocorre de forma natural e os níveis de temperatura mantidos são responsáveis pela existência dos seres vivos. Os gases de efeito estufa (GEE) absorvem parte da radiação solar que é

refletida pela superfície da terra, entretanto, com o aumento dos GEE uma maior concentração da radiação infravermelha fica retida na baixa atmosfera resultando no aquecimento do planeta (Marengo e Soares, 2003).

O aumento dos níveis de gases de efeito estufa (GEE), tem provocado alterações climáticas que impactam drasticamente o mundo, o meio ambiente, a sociedade e a biodiversidade (Hansen, et al. 2012; Garcia, et al. 2014). Esses gases são originados de atividades humanas, onde a natureza é utilizada como matéria-prima para exploração, e o problema ainda pode ser agravado devido ao crescimento populacional e econômico. De acordo com o painel intergovernamental sobre mudanças climáticas (IPCC, 2018), as atividades humanas causaram cerca de 1,0°C de aquecimento global acima dos níveis pré-industriais, variando em torno de 0,8°C a 1,2°C. Ainda, estimasse que o aquecimento global atinja 1,5°C entre 2030 e 2052, se as medidas para minimizar essa questão não forem tomadas.

Em Paris, no ano de 2015, ocorreu a Conference of the Parties (COP21), onde foi debatida a redução das emissões dos gases de efeito estufa (GEE) e a necessidade de minimizar o aumento da temperatura média do planeta (Tollefson e Weiss, et al. 2015; Tollefson, 2015). Para minimizar esses conflitos, o Brasil tem como meta reduzir as emissões em 37% até 2025 e em 43% até 2030. Apesar de essas serem as mesmas metas submetidas em 2015, em termos absolutos elas representam menos ambição. Pois houve um ajuste nas emissões do ano de 2005, esse ajuste significa um aumento de emissão de 400 Mt CO₂ até 2030. Para manter o nível de ambição para 2030, o país deveria ter ajustado a meta para 57% em vez de 43% (Genin, 2021), e uma das alternativas para o Brasil cumprir as metas citadas, está no aumento da utilização de energias renováveis como forma de reduzir emissões dos GEE. O Brasil já possui um amplo programa de desenvolvimento de biocombustíveis, podendo se destacar a produção de etanol, sendo o segundo produtor mundial com 32,8 bilhões de litros produzidos em 2020 (EPE, 2021; MAPA, 2021).

Assim, devido à falta de recursos fósseis, e os problemas ambientais desenvolvidos por conta da sua utilização, como a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, a busca por novas fontes de energias renováveis e menos poluentes tem crescido cada vez mais. Países como os da União Europeia,

estabeleceram que a utilização de uma porcentagem de energia total, equivalêssem a fontes renováveis, e a adição de biocombustíveis nos combustíveis para transporte, se tornou obrigatória. Em 2016 a União Europeia adotou como meta o mínimo de 27% de participação de energia renovável do total de energia produzida até 2030 (Zabaniotou, 2018).

A partir da biomassa renovável, os biocombustíveis são produzidos, e possuem potencial para substituir integralmente ou parcialmente os combustíveis derivados de petróleo e gás natural nos processos de geração de energia (ANP, 2016). Dessa forma, a utilização de biocombustíveis é uma forma mais sustentável para a diversificação das matrizes energéticas, uma vez que eles são renováveis e geram emissões com menor impacto poluidor quando comparados aos combustíveis de origem fóssil (Li e Hu, 2016). Dentre os países pioneiros na produção de biocombustíveis, o Brasil se destaca, por possuir grande extensão territorial associada a uma diversidade de biomassa, e regime pluviométrico adequado que favorecem a agricultura, além disso, a sua posição geográfica, a região tropical, que possui elevada incidência solar, facilita a produção (EMBRAPA, 2012). O Brasil é um dos maiores produtores de biocombustíveis, com uma matriz energética sustentável com elevada utilização de energias renováveis (43%) e ocupa o terceiro lugar de maior produtor de biocombustíveis (da Silva e Castañeda-Ayarza, 2021).

Nos últimos cinco anos de 2015 a 2020, a produção de energia renovável cresceu três vezes mais que a produção de combustíveis fósseis e nuclear no mesmo período. O consumo de energia no mundo no ano de 2018 foi de 80% fóssil, 2% nuclear, 7% de biomassa tradicional e 11% de renováveis. (REN 21, 2020).

Uma das preocupações mais relevantes na produção de biocombustíveis, como, por exemplo, o etanol e o biodiesel, é a matéria-prima utilizada, pois existe um grande conflito entre a geração de energia e a alimentação. Pode-se destacar, portanto, a necessidade da diversificação da matéria-prima utilizada para a produção desses biocombustíveis, em busca de dar prioridade às que não são utilizadas para fins alimentícios. (Adewale et al., 2015; Tomei e Helliwell, 2015).

O etanol é um dos biocombustíveis mais importantes no Brasil, por ser o maior produtor do mundo de cana-de-açúcar, o Brasil é o segundo maior produtor

de etanol ficando atrás apenas dos Estados Unidos. A produção nacional de etanol foi de 35,58 bilhões de litros na safra 2019/2020. Outra cultura explorada na produção de etanol é o milho (UDOP, 2020). Nos últimos anos o etanol de milho, tem sido utilizado para complementar a produção do etanol de cana-de-açúcar principalmente na sua entressafra, representando uma importante alternativa (da Silva e Castañeda-Ayarza, 2021). No entanto, culturas tradicionais, como milho e a cana-de-açúcar não atendem à demanda global de produção de bioetanol, por serem utilizadas na alimentação humana e animal em primeiro lugar (Sarkar et al. 2012; Tran et al., 2013).

A cana-de-açúcar é a principal matéria-prima utilizada no Brasil para a produção de etanol, a área plantada com a cultura no país nas últimas duas safras tem se mantido estável, todavia, teve um crescimento na produção devido às condições climáticas favoráveis, resultando em um aumento nas safras de 2019/20 quando comparada a safra anterior (Vidal, 2020). No último ano, a produção de açúcar, assim como a sua exportação, apresentou um aumento significativo, 39%, o que gerou 41,5 milhões de toneladas e suas exportações cresceram 71,7%, produzindo 13,9 milhões de toneladas. Esse setor gerou 663 milhões de toneladas de cana-de-açúcar em 2020 (EPE, 2021; MAPA, 2021). Entretanto, na próxima safra, a produção brasileira de cana-de-açúcar pode ter uma retração devido a menor área de plantio e das variações climáticas em algumas regiões produtoras (Vidal, 2020). Dessa forma, torna-se viável, a utilização do etanol de segunda geração (2G), uma vez que ele é produzido a partir de resíduos que são descartados ou a partir de biomassa. Esse tipo de combustível atua de modo importantíssimo no âmbito da sustentabilidade industrial, pois permite aumentar os ciclos produtivos.

2.2 Nexos Alimentos e a produção de energia

No mundo, existem 7,7 bilhões de habitantes. Até o ano de 2050, a população deve aumentar para 9,8 bilhões, de acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), representando um aumento significativo na demanda de alimentos. Vale ressaltar que hoje muitas pessoas no mundo já enfrentam alguma forma de desnutrição. Nesse mesmo ano, estima-se que a demanda por alimentos

seja 60% maior do que hoje, enquanto a produção de alimentos está diminuindo (FAO, 2013). A Figura 1 apresenta o crescimento populacional ao longo dos anos entre 1950-2050, e pode-se observar que a população irá aumentar consideravelmente nos próximos anos, além disso, principalmente nos países em desenvolvimento, justamente os países mais pobres e que não possuem recursos suficientes para um crescimento demográfico acelerado, o que aumenta a probabilidade de uma crise global e alimentar.

Como citado no tópico anterior, alternativas que minimizem o uso dos combustíveis derivados do petróleo estão sendo cada vez mais importantes para diminuir os impactos ambientais, como a produção de biocombustíveis. Entretanto, a produção e o uso de biocombustíveis podem afetar a produção e o preço dos alimentos.

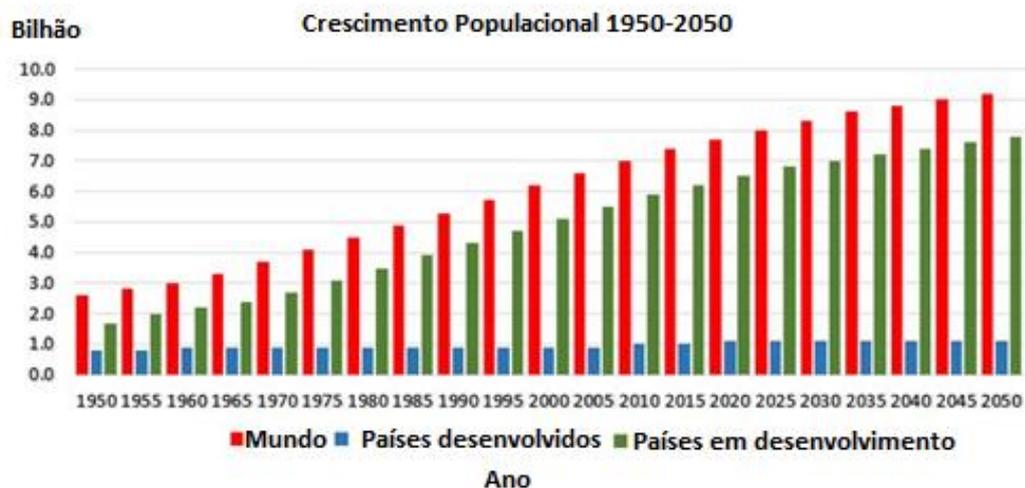


Figura 1. Crescimento populacional de 1950-2050.

Fonte: Adaptada da FAO; Silva, 2018.

Diante do exposto, a produção de biocombustíveis de primeira geração pode afetar em longo prazo a produção de alimentos. Nos Estados Unidos, por exemplo, o milho é utilizado para produzir o etanol, que também é usado para produzir cereais matinais e rações para aves. Assim, a produção do etanol afeta o preço desses materiais e dos custos de produtos bovinos e suínos, uma vez que o milho é utilizado como ração animal. Já no caso do biodiesel, por exemplo, as matérias-

primas, mais utilizadas são os óleos vegetais e gordura animal. No Brasil, o principal produto para a produção do biodiesel é a soja, a partir do subproduto que é o óleo de soja, que também é usado na alimentação no caso de frituras, por exemplo, o que faz com que o preço do óleo de soja aumente consideravelmente, criando um impasse sobre qual é a melhor finalidade para este subproduto (ANP, 2020).

Assim, a utilização de economia circular, vem ganhando força nos últimos anos, onde os resíduos gerados na indústria são reaproveitados na cadeia produtiva. Esse reaproveitamento, é considerado um modelo para promoção da sustentabilidade principalmente na produção de energia, uma vez que são geradas quantidades significativas de resíduos nos processos industriais e que são descartados, gerando insustentabilidade. Portanto, o reaproveitamento de resíduos representa uma alternativa promissora para a geração de energia e produtos de valor agregado (Zabaniotou, 2018; Vea et al., 2018; korhonen et al., 2018).

Dessa forma, a produção de açúcares-pirolíticos a partir da utilização de biomassa com o intuito de produzir etanol de segunda geração tem sido estudada (David, et al. 2016; David et al. 2017; David et al. 2021; Silveira-júnior et al. 2021) como alternativa para substituir as energias não renováveis. A bioconversão de material lignocelulósico em bioetanol é difícil devido à quebra dos compostos presentes na biomassa, à diversidade de açúcares produzidos com a quebra de celulose, ao custo de coleta e estocagem de matéria-prima. A produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica é composta dos seguintes processos: hidrólise ácida (processo em que ocorre a quebra de moléculas de celulose, utilizando um ácido como catalisador) ou enzimática, processo em que se utiliza no lugar dos ácidos, enzimas que são produzidas por microrganismos, capazes de quebrar o açúcar da celulose, ao qual após o processo de fermentação, é transformado em álcool combustível. Todavia, a eficiência desses processos necessita de melhorias, por exemplo, na hidrólise ácida que não há um controle preciso da quebra das ligações químicas, e, portanto, podem destruir os açúcares formados e problemas ligados à corrosividade, já a enzimática o custo é elevado (Marques, 2009).

2.3 Biomassa Lignocelulósica: Matérias-primas

A Biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, com potencial para produzir energia. Através da fotossíntese, as plantas absorvem a energia solar, convertendo CO₂ e água em nutrientes. Assim, na biomassa, a energia proveniente da luz solar está armazenada nas ligações químicas e quando essas ligações entre as moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio são quebradas, a energia química armazenada é liberada (Mckendry, 2002), e dessa forma, o processo de transformação da biomassa não contribui efetivamente para o efeito estufa, uma vez que o ciclo de crescimento e combustão é autossustentável. As matérias-primas que resultam de resíduos agroindústrias, e que não concorrem com a cadeia alimentar, como a biomassa lignocelulósica, tem grande potencial para produzir biocombustíveis, no entanto, necessitam de pré-tratamentos para realizar a fermentação com micro-organismos e produzir etanol, por exemplo (Cardona e Sánchez, 2007; Balat et al., 2008; Asgher et al., 2013).

A utilização de biomassa é uma alternativa sustentável e renovável à utilização de recursos fósseis, pois ela produz produtos de alto valor agregado, geração de energia tanto para combustão direta, como para a geração de eletricidade ou produção de biocombustíveis (de Moraes et al., 2017). Elas podem ser obtidas a partir de: resíduos florestais; agrícolas e agroindustriais; resíduos sólidos urbanos e resíduos industriais orgânicos (Cardenas-Toro et al., 2014; Anwar et al., 2014).

A biomassa é composta por paredes celulares com estruturas complexas, principalmente fibras, como a celulose (aproximadamente entre 40-50%), hemicelulose (aproximadamente entre 20-30%) e lignina (aproximadamente entre 10-15%) e em menor quantidade, proteínas, açúcares simples, lipídeos, amido e componentes inorgânicos (Ritter, 2008). A Figura 2 apresenta os constituintes principais das matérias-primas lignocelulósicas.

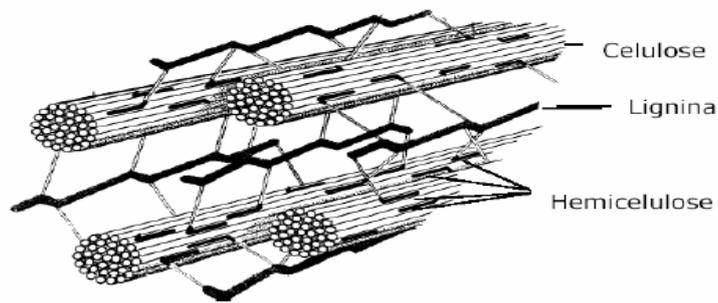


Figura 2. Composição da parede celular da biomassa.
Fonte: Pereira Jr. 2008.

O principal composto encontrado na biomassa, é a celulose ($C_6H_{10}O_5$), que confere resistência aos vegetais, e sua composição é cerca de 38–50%. A celulose é um polissacarídeo que possui alto peso molecular, composto por moléculas de D-glicose (monômero), unidas por ligações glicosídicas β -(1,4) (Hameed et al., 2019; Ritter, 2008; Mohan et al., 2006). A celulose é degradada em temperaturas entre 240–390°C, nessas temperaturas a celulose primeiramente sofre decomposição, seguida de despolimerização e por fim fragmentação, onde se produz a levoglucosana e açúcares anidros, entre outros compostos (Vamvuka et al., 2003). A Figura 3 apresenta a estrutura molecular da celulose.

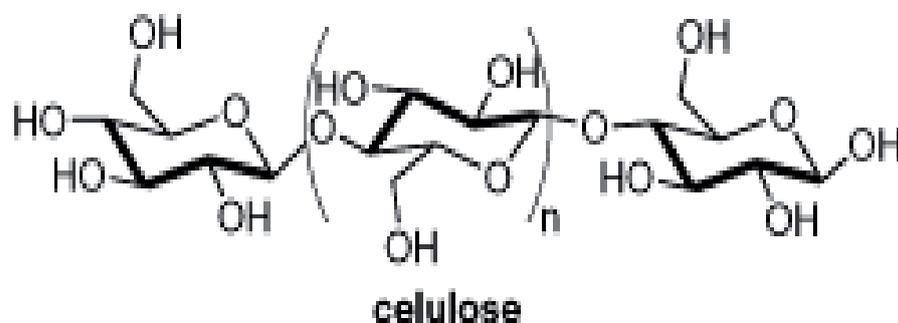


Figura 3. Estrutura química da celulose.
Fonte: Adaptado de Ferreira, et al., 2009.

A hemicelulose ($C_5H_8O_4$) é distribuída transversalmente por toda a parede celular, entre a celulose e a lignina. Na biomassa a sua composição pode variar entre 23 a 32% (Hameed, et al., 2019; Wang e Luo, 2017). A hemicelulose é composta por uma mistura de monossacarídeos polimerizados (composta por açúcares de cinco carbonos, chamados pentoses), e é constituída por glicose, manose, galactose, xilose, arabinose, e ácido glucorônico (Mohan et al., 2006). Pode ser degradada entre 160 e 360°C, dentre os produtos formados estão: açúcares monoméricos, furfural e ácido acético (Sánchez, 2009). A Figura 4 apresenta a estrutura química da hemicelulose.

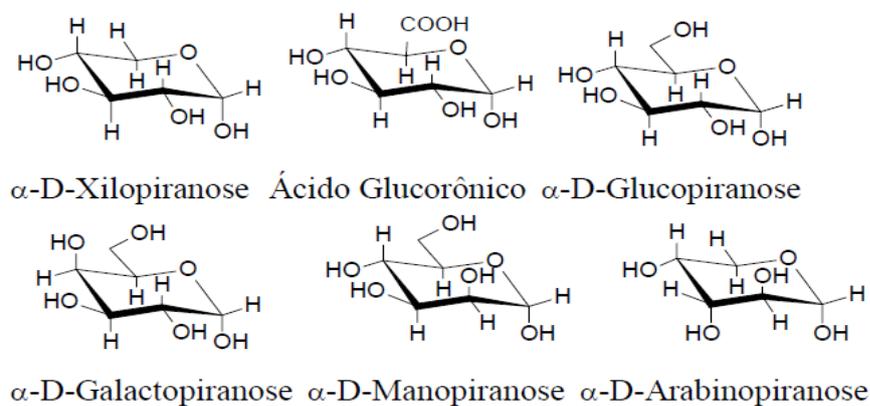


Figura 4. Estrutura química da hemicelulose.

Fonte: Adaptado de Ferreira et al., 2009; Mohan, et al. 2006.

Já a lignina é um polímero amorfo, que possui estrutura heterogênea e consiste em uma rede de anéis aromáticos unidos, formado por três unidades diferentes de fenilpropano, tais como: cumaril, coniferil (guaiacil) e sinapílico (siringil). A Figura 5 apresenta os álcoois formados da molécula de lignina.

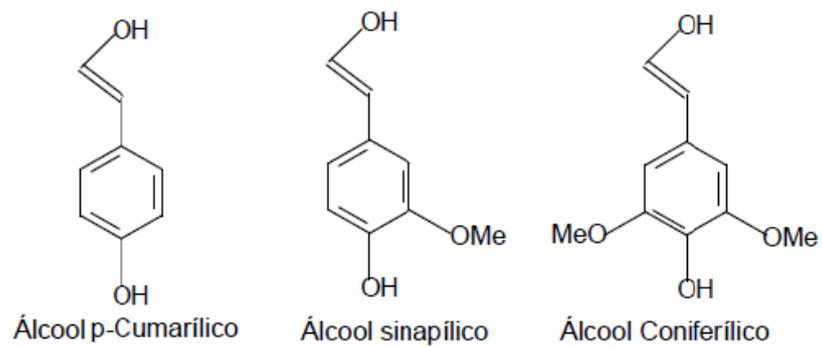


Figura 5. Álcoois formados da molécula de lignina.
Fonte: Bevilqua, 2010.

A biomassa lignocelulósica apresenta entre 15-25% de lignina em sua composição. Possui estrutura polifenólica ramificada, que forma camadas de proteção, atuando como uma barreira impermeável na parede celular da planta (Hameed et al., 2019; Wang e Luo, 2017; Mohan et al., 2006). É degradada entre 200 a 850°C, e os compostos formados são principalmente compostos fenólicos (Vamvuka et al., 2003). A Figura 6 apresenta a estrutura química da lignina, mais um componente principal da parede celular da biomassa.

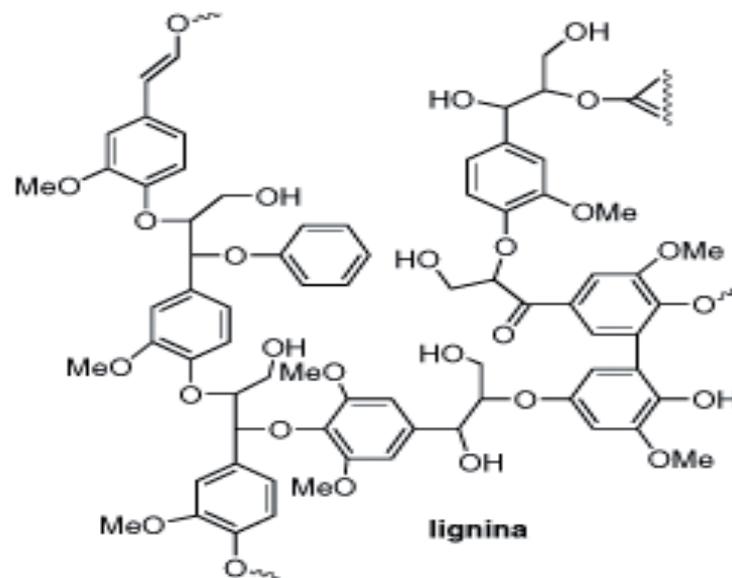


Figura 6. Estrutura química da lignina.
Fonte: Adaptado de Ferreira et al., 2009.

Existem diversos tipos de matérias-primas lignocelulósicas, e a sua composição, fatores biológicos, diferenças de suas propriedades e crescimento, variam de acordo com a espécie vegetal (Carrier et al., 2011). A Tabela 1 apresenta a composição de algumas matérias-primas lignocelulósicas e a porcentagem de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas presente.

Tabela 1. Composição de celulose, hemicelulose e lignina de algumas matérias-primas lignocelulósicas

Matéria-prima Lignocelulósica	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)	Ref.
Palha de arroz	37,00	16,50	13,60	13,10	19,80	Qu et al., 2011
Palha de milho	42,70	23,20	17,50	9,80	6,80	Qu et al., 2011
Madeira de pinheiro	39,46	19,77	27,84	6,03	0,25	Li et al., 2013
Madeira de eucalipto	48,08	24,02	-	-	-	Chang et al., 2013
Capim elefante	41,8	24,7	28,0	-	2,0	Nascimento e Rezende, 2018
Bagaço de cana	42,19	27,60	21,56	5,63	2,84	Rocha, et al. 2015
Casca de arroz	33,80	17,10	21,50	14,50	16,50	Collazo-Bigliardi, et al. 2018
Casca de café	35,40	18,20	23,20	17,80	1,40	Collazo-Bigliardi, et al. 2018
Casca de amendoim	35,08	10,48	25,06	-	-	Wang et al., 2020
Casca de avelã	26,80	30,40	42,90	3,30	-	Demirbas, 2004
Casca de amêndoa	50,70	28,90	20,40	2,50	-	Demirbas, 2004
Casca de limão	12,72	5,30	1,73	-	1,92	Ververis, et al., 2007
Casca de laranja	13,61	6,10	2,10	-	1,50	Ververis et al., 2007
Espiga de milho	36,50	13,10	24,70	-	13,7	Sattar et al., 2020

2.3.1 Capim Elefante

Dentre as biomassas energéticas, as gramíneas e árvores perenes podem contribuir para minimizar os problemas globais de mudanças climáticas e

segurança energética. As safras anuais de biomassas como a do milho e do trigo, são importantes para a produção de biocombustíveis, no entanto, os rendimentos dessas safras são altamente dependentes de altos níveis de nitrogênio nos solos. Já as gramíneas perenes como o capim elefante, com uma vida útil de mais de dois anos, podem atingir maiores rendimentos de biomassa com utilização mais baixa de fertilizantes de nitrogênio (de Moraes, et al. 2012).

O capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum) teve origem no continente Africano (África Tropical), e foi descoberto em 1905 pelo coronel Napier. Em 1920 foi introduzido no Brasil, vindo de Cuba e espalhou-se por todo o país, nas cinco regiões brasileiras (Rodrigues, et al. 2001). O capim elefante é uma gramínea perene, monocotiledônea, que atinge de 3 a 5 metros de altura, suas folhas possuem coloração verde escura a clara e chegam a alcançar 10 cm de largura e 110 cm de comprimento (Deresz, 1999). Essa gramínea pertencente à família Poaceae, é resistente a pragas, possui fácil adaptabilidade e pode crescer em distintos tipos de solos. No Brasil, a produção de capim elefante chega a 30 toneladas por hectare, o que corresponde a 100 barris de energia equivalente de petróleo por hectare, e tem potencial para produzir até 1,2 Gt de carvão vegetal e 2 Gt de bio-óleo por ano. Assim, o capim tem alto potencial para uso como matéria-prima para processamento de biocombustíveis, por possuir alto rendimento de biomassa em comparação com outras gramíneas energéticas, tais como: miscanthus, switchgrass, etc. Além disso, o capim é adaptável, e supera as ervas daninhas, necessita de pouco ou nenhum nutriente suplementar, o que demanda um menor custo (Mohammed et al., 2015; Juckelková, et al. 2015).

A biomassa de capim elefante apresenta vantagens sobre outras importantes matérias-primas agrícolas, tais como milho, soja e cana-de-açúcar devido ao seu curto período de produção, a custo bem menor e sem interferir significativamente na produção de alimentos (Fontoura, et al. 2015). Do capim elefante pode-se produzir o etanol de segunda geração, ele se destaca pela alta produtividade, que deriva de seu rápido e fácil crescimento e pode ser colhido até quatro vezes ao ano. Em um ano, pode-se obter até 45 t de biomassa seca por hectare plantado, enquanto o bagaço de cana-de-açúcar renderia cerca de 12 t nas mesmas condições (Scholl, et al. 2015), dessa forma, é uma cultura energética

muito atrativa e com alto potencial para o desenvolvimento de sistemas de bioenergia eficientes e econômicos (Mohammed et al., 2015). A Figura 7 ilustra a plantação de capim elefante.



Figura 7. Capim Elefante.
Fonte: EMBRAPA, 2016.

A cultivar de capim elefante Capiaçú é um clone da espécie *Pennisetum purpureum Schum*, que possui alto rendimento na forma de silagem ou picado verde. Por possuir um potencial elevado de produção, cerca de 50t/ha/ano, também pode ser utilizada para a produção de biomassa para fins energéticos. O Capiaçú possui porte alto (aproximadamente 4,20 metros de altura), se destacando pela produtividade e pelo valor nutritivo da forragem quando comparada com outras cultivares, também apresenta maior produção de matéria seca, quando comparada ao milho e à cana-de-açúcar. Apresenta touceiras densas e colmos eretos, o que facilita a colheita mecânica; folhas longas, largas e de cor verde, além disso, é tolerante ao estresse hídrico (EMBRAPA, 2016). Outra cultivar interessante, é a Canará, que possui propagação vegetativa para biomas, como Amazônia e Cerrado, a cultivar (BRS Canará) também apresenta porte elevado e florescimento

tardio e foi lançada pela Embrapa em 2012, além disso, apresenta alta produtividade de forragem. (EMBRAPA, 2013). A Tabela 2 apresenta a composição físico-química do Capim Elefante de distintas variedades.

Tabela 2. Composição Físico-química de variedades de Capim Elefante

Tipo de Capim	Matéria seca de folhas (t/ha/ano)	Proteína Bruta (%)	Digestibilidade da planta (%)	Fibras (%)
Capiaçu	49,75	9,10	56,24	68,56
Mineiro	36,79	6,94	52,32	71,03
Napier	24,00	4,29	-	78,6
Cameroon	29,87	7,17	58,49	73,80

Fonte: EMBRAPA, 2016; Cruz, et al. 2010.

2.4 Processos de transformação termoquímica da biomassa

Os principais processos que permitem o aproveitamento energético da biomassa, são os termoquímicos, bioquímicos e os mecânicos. Esse aproveitamento pode ser realizado pela combustão direta gerando calor que pode ser convertido em energia; ou através da transformação da biomassa em biocombustíveis (Dhyani e Bhaskar, 2018).

Destacando-se os processos termoquímicos, quando a biomassa é aquecida, ocorrem mudanças na estrutura dos compostos presentes na biomassa, a partir de mecanismos primários e secundários (Van de Velden, et al. 2010). A Tabela 3. Apresenta alguns mecanismos primários e secundários dos componentes da biomassa lignocelulósica.

Tabela 3. Mecanismos de conversão dos componentes da biomassa

Mecanismos primários e secundários	Conversão
Formação de carvão	Conversão da biomassa em produto sólido, formação de anéis de benzeno e combinação desses anéis em uma estrutura.
Despolimerização	Quebra das ligações entre as unidades de monômeros dos polímeros, tornando as moléculas voláteis.
Fragmentação	Articulação de ligações dos polímeros, com formação de gases não condensáveis e compostos orgânicos condensáveis.

Fonte: Collard e Blin, 2014; Mamleev, et al. 2009; Van de Velden, et al. 2010.

Os processos termoquímicos se caracterizam, por fornecer calor a biomassa na presença de um agente antioxidante ou não, tendo como diferencial a quantidade de agente oxidante fornecido no processo. Na torrefação e na pirólise por exemplo, o aquecimento é realizado na ausência de oxigênio (agente oxidante), na combustão o processo é realizado com elevados níveis de agente oxidante e já na gaseificação há presença de agente antioxidante inferior à quantidade estequiométrica. Cada processo produz um conjunto de produtos de interesse. Dos processos termoquímicos mais utilizados estão: a combustão, torrefação, a pirólise e a gaseificação. Estes processos representam mais de 95% da valorização energética de biomassa (Moraes et al., 2012; Ortiz et al., 2013). Destes citados, a

pirólise e a gaseificação são as mais vantajosas, uma vez que é possível obter uma maior conversão de energia quando comparado com o processo de combustão (Garcia-Perez et al., 2002). Esses processos decompõem a biomassa em três produtos principais: o bio-óleo, o biocarvão e os gases não condensáveis (Zhou et al., 2013). De acordo com parâmetros dos processos, pode-se obter, diversos produtos de valor agregado e distintas quantidades desses produtos. A Tabela 4 apresenta os diferentes tipos de processos termoquímicos e a porcentagem de formação de seus produtos.

Os métodos citados anteriormente são utilizados para diversos fins, como, por exemplo: a combustão é utilizada com a finalidade de produzir calor ou energia, as biomassas vegetais como resíduos florestais são amplamente utilizadas para este fim. Na torrefação, utiliza-se temperaturas entre 200-300°C e o principal produto obtido é o biocarvão. A gaseificação é um processo utilizado para a produção de produtos gasosos, que podem ser empregados como gás natural ou como gás de síntese para posterior utilização. O processo de gaseificação, ocorre em temperaturas acima da pirólise, entre 790 e 900°C, os principais produtos, são: dióxido de carbono (7-10%), óxido de carbono (15-20%), hidrogênio (15-20%), nitrogênio (40-50%) e metano (2-6%) (Bridgwater, 2003; Fuad et al., 2019; Kan et al., 2016).

Na pirólise, são sempre produzidos três produtos, no entanto, em distintas proporções, dependendo do ajuste dos parâmetros do processo. Quando a temperatura do processo é baixa, com longo tempo de residência, se obtém principalmente o carvão. Temperaturas altas e tempos de residência longos, são produzidos uma maior quantidade de gases, já temperaturas intermediárias e tempo de residência mais curto, seguido do rápido resfriamento dos vapores resultantes da pirólise são produzidas maiores quantidades de líquidos (Bridgwater, 2012). Por exemplo, a pirólise lenta o rendimento de gás é elevado, utilizando uma temperatura de aproximadamente 400°C, baixa taxa de aquecimento (10°C/min) e tempo de residência de 60 min. Já a pirólise rápida, eleva o rendimento do produto líquido (bio-óleo bruto) e é realizada em temperatura de aproximadamente 500°C, com alta taxa de aquecimento (>100 °C/min), elevada taxa de transferência de calor

na ausência de oxigênio e tempo de residência de aproximadamente 2s (Tsai et al., 2006; Qi et al., 2007; Cai e Liu 2016; Kan et al., 2016; David, 2016).

Tabela 4. Formação dos produtos nos principais processos termoquímicos da biomassa (Bridgwater, 2003; Bridgwater, 2012; Bridgwater, 2018)

Processo termoquímico	Condições do processo	Biocarvão (%)	Gases	
			Fração líquida (%)	Gases não condensáveis (%)
Torrefação	200 a 300 °C, baixa taxa de aquecimento, longo tempo de residência dos vapores.	80	0	20
Pirólise lenta (carbonização)	Aproximadamente 400 °C e tempo de residência longo.	35	30	35
Pirólise intermediária	400°C, tempo de residência dos vapores quentes: 5–20 s	40	40	20
Pirólise rápida	350 a 600 °C, alta taxa de aquecimento, curto tempo de residência dos vapores (<2 s).	12	75	13
Gaseificação	(800 a 900°C, alta taxa de aquecimento, longo tempo de residência dos vapores.	10	5	85

Na pirólise rápida, o rendimento dos produtos varia de 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). Outro parâmetro importante é o tamanho das partículas da biomassa, principalmente na pirólise rápida, uma vez que alta taxa de aquecimento e de transferência de calor requer partículas menores, além disso, a biomassa lignocelulósica apresenta baixa condutividade térmica (Bridgwater, 2012).

A pirólise rápida é principalmente utilizada nos últimos anos para a obtenção dos produtos líquidos, por possuir alta densidade energética e poder substituir combustíveis líquidos que são derivados do petróleo. Além disso, a pirólise se mostra mais eficiente que outros métodos utilizados para a despolimerização da biomassa para a formação de açúcares (Jiang et al., 2019). Na Figura 8 estão apresentados os processos envolvidos na transformação da Biomassa lignocelulósica.

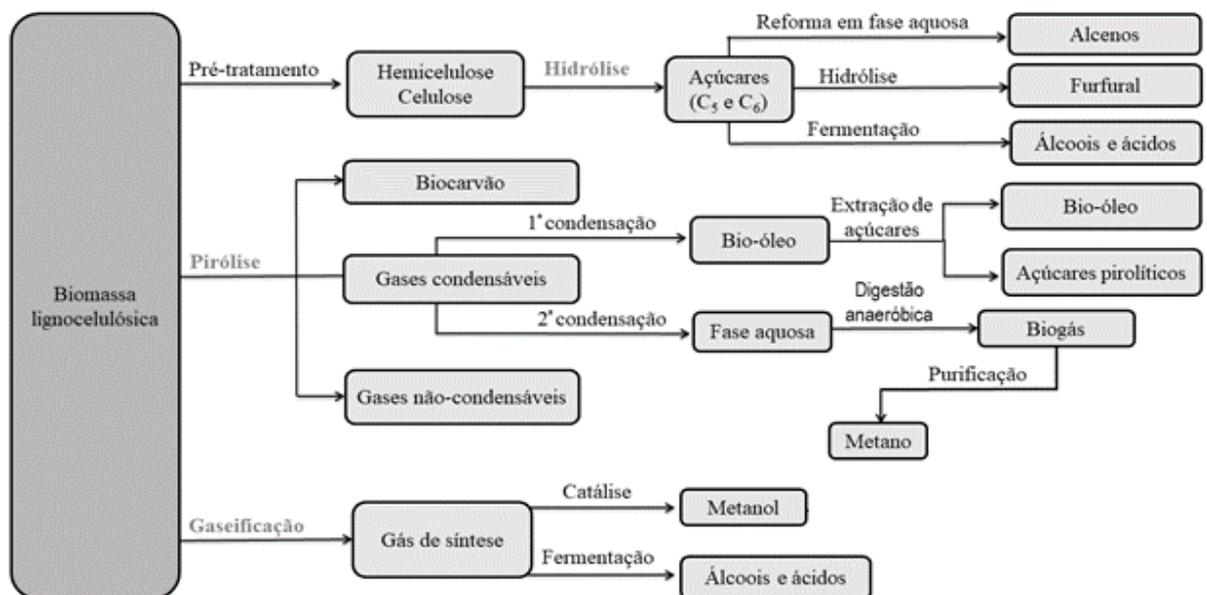


Figura 8. Processo de transformação da Biomassa lignocelulósica.
Fonte: Sheldon, 2016; Dias, 2019.

Os produtos formados na pirólise são influenciados pela interação entre os componentes da biomassa e a temperatura utilizada para desconstruí-la com o intuito de se obter esses produtos. A celulose, a hemicelulose e a lignina são desconstruídas em temperaturas distintas, entre 220-315°C; 315-400°C e 150-900°C, respectivamente. O maior teor de açúcares provém da celulose, e a partir dela e da hemicelulose são formados outros compostos como o furfural e o ácido acético (Jiang et al., 2019). Dentre os produtos formados na pirólise estão: o biocarvão, o bio-óleo e os gases não condensáveis.

- ✓ Biocarvão – É o resíduo sólido obtido da pirólise rápida, rico em carbono que permanece após o desprendimento dos voláteis liberados pela biomassa (Dhyani e Bhaskar, 2018). O seu poder calorífico é cerca de 29 MJ kg⁻¹ (Encinar et al., 2009). O biocarvão pode ser utilizado como combustível, o *char*, pode ser utilizado como carvão ativado, fertilizante, além disso, melhora a retenção de água no solo e repõe carbono, nitrogênio e micronutrientes (Dhyani e Bhaskar, 2018; Jarboe, et al. 2011).
- ✓ Gases não condensáveis – Os gases não condensáveis resultantes do craqueamento dos principais compostos da biomassa durante o processo de pirólise são: hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano e etileno (Park et al., 2012; Jarboe, et al. 2011; Islam et al., 2010). Seu poder calorífico é cerca de 10 MJ kg⁻¹ e dentre as suas aplicações estão: a geração de eletricidade, combustível industrial em turbinas a gás, entre outras (Brigwater, 2012; Encinar et al., 2009).
- ✓ Bio-óleo – O principal produto do processo da pirólise rápida é o bio-óleo, que é formado pela condensação dos vapores de pirólise, ele possui cor escura, e sua composição elementar é semelhante à da biomassa que deu origem a ele. Sua composição é uma mistura de hidrocarbonetos oxigenados, incluindo ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, açúcares, furanos, guaiacóis e siringóis, além de compostos nitrogenados, água, e pode ser encontrado também o *char* (sólidos)

(Bridgwater, 2012; Islam, et al. 2010; Huber, et al. 2006) que são derivados das reações rápidas e simultâneas de despolimerização e fragmentação dos componentes principais da biomassa: celulose, hemiceluloses e lignina (Dhyani e Bhaskar, 2019; Li, et al. 2013; Huber, et al. 2006). Os açúcares, ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e furanos são originados da despolimerização dos produtos primários da celulose e hemicelulose, já os guaiacóis e siringóis são produtos da fragmentação da lignina (Huber et al., 2006). A Figura 11 ilustra o Bio-óleo produzido no processo de pirólise.

O bio-óleo possui diversas aplicações, tais como: a produção de uma infinidade de compostos interessantes para a indústria química, e a produção de anidro-açúcares, bem como a sua utilização como combustível limpo. O bio-óleo, pode ser utilizado também, na alimentação de motores, turbinas, caldeiras e gaseificadores. Entretanto, ele possui propriedades que dificultam a sua utilização como combustível, dessa forma, ele passa por processos termoquímicos e outras medidas são adotadas (refino) para diminuir a acidez, água e o teor de oxigênio presente nele (Han et al., 2019; Kersten e Garcia-Perez, 2013; Zhang et al., 2018).

Do bio-óleo, além da levoglucosana, um composto de grande importância para a produção de energia, que é extraída e adquirida pela despolimerização da celulose, também são encontrados os compostos fenólicos, que são produzidos através da despolimerização da lignina e das reações de craqueamento. Guaiacol e seus compostos alquilados são os compostos fenólicos mais importantes presentes no bio-óleo, por serem capazes de se transformar por meio de reações secundárias em fenóis alquilados e compostos aromáticos, que são desejáveis para a qualidade do bio-óleo. Já o ácido acético presente no bio-óleo, é formado pela desacetilação das hemiceluloses (Bertero et al., 2014).

2.5 Transformação termoquímica de Capim Elefante

Já existem alguns trabalhos utilizando o Capim Elefante nos processos de transformação termoquímica para gerar produtos de interesse, principalmente

utilizando a Pirólise. Na Tabela 5 estão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura utilizando Capim Elefante para a produção de biochar e biocarvão.

Dos trabalhos apresentados na Tabela 5, pode-se destacar o de Mohammed e colaboradores (2017), que estudaram a produção de bio-óleo a partir de Capim Napier e encontraram valores significativos para esses compostos, com um rendimento ótimo de bio-óleo de 50,57% em peso a 600°C. Este estudo demonstrou que a biomassa do capim Napier é uma matéria-prima viável para a produção de precursores de bioenergia de alto valor.

Outro estudo interessante foi o de De canto et al. (2016), que estudaram em um reator de forno rotativo, o rendimento de biochar e do bio-óleo em Capim elefante. Além do rendimento dos produtos, avaliaram-se as propriedades do biochar. O rendimento de bio-óleo foi superior ao relatado para pirólise de outras biomassas em reatores de forno rotativo, para Bio-óleo houve rendimento de 52.99% e para Biochar de 27.93%. Os biochars apresentaram pH alcalino (acima de 10) e interessantes teores de nutrientes, além de baixa condutividade elétrica, indicando alto potencial como corretivo do solo.

Lee e colaboradores (2010) avaliaram os rendimentos e a caracterização química de produtos pirolíticos da pirólise do capim Napier. Os resultados apresentaram um rendimento de bio-óleo de 36%, além disso, na composição do bio-óleo, foram encontrados compostos orgânicos, ácido acético, compostos oxigenados e nitrogenados, como fenóis, piridinas, pirazoles, imidazoles, aminas e cetonas.

Apesar de já existirem trabalhos utilizando o capim elefante nos processos termoquímicos para obtenção de produtos de valor agregado, nenhum trabalho reportou a utilização do capim elefante para a produção de açúcar anidro. Recentemente David et al. (2021) reportaram a produção de levoglucosana a partir de pré-tratamento da biomassa com compostos de nióbio (oxalato, cloreto e óxido) em distintas biomassas, seguido de pirólise rápida acoplada a cromatografia gasosa-espectrometria de massas (Py-GC-MS) em temperaturas de 350-600°C. O pré-tratamento catalítico reduziu a quantidade de lignina na biomassa, aumentando a quantidade de celulose e conseqüentemente de levoglucosana. Assim, os rendimentos de levoglucosana foram maiores em torno de 6,40 vezes para o

bagaço de cana, 4,15 vezes para o capim elefante, 4,13 vezes para a casca de arroz, 2,86 vezes para a casca de café e 1,86 vezes para a casca de coco em comparação com a biomassa in natura.

Tabela 5. Alguns estudos que mostram o uso do capim elefante no processo de Pirólise

Biomassa	Temperatura de pirólise (°C)	Tipo de reator	Biochar, bio-óleo e gás de síntese (%)	Propriedades de Biochar	Referências
Capim Elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> S.)	400	Reator pirolítico de leito fixo lento	Biochar (41.40)	Capacidade de adsorção (140.7mg/g)	Adesemuyi et al., 2020
	600	Reator pirolítico de leito fixo lento	Biochar (32.25)	Capacidade de adsorção (237.5 mg/g)	
Capim Napier (<i>Pennisetum purpureum</i>)	450 (10°C/min)	Reator de leito fixo	Biochar (44.27)	Estabilidade térmica em 300°C	Mohammed et al., 2017
	600 (50°C/min; 5 L/min N2)		Bio-óleo (50.57)		
Capim Napier (<i>Pennisetum purpureum</i>)	600 (30 °C/min; 7 L/min N2)	Reator de leito fixo	Bio-óleo (40.07)		Mohammed et al., 2016
Capim Elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> S.)	700	Reator de forno rotativo	Biochar (27.93) Bio-óleo (52.99)	Propósitos agrônômicos	De Conto et al., 2016
Capim Elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> Schumach)	480-540	Planta de pirólise	Bio-óleo (28)		Souza et al., 2016
Capim Elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum)	400	Reator parafuso	Biochar (37.5)	Capacidade de adsorção em 380°C	Ferreira et al., 2017
	500		Biochar (29.9)		
	600		Biochar (25.6)		
Capim Napier (<i>Pennisetum purpureum</i>)	650	Reator de leito fixo	Biochar (45.5)	Estabilidade térmica em 450°C/650°C	Mohammed et al., 2015
	600		Bio-óleo (32.26)		
Capim Elefante	650	Reator de leito fluidizado	Biochar (14.0)	-	Mesa-Pérez et al., 2014
Capim Napier (<i>Pennisetum purpureum</i>)	500 (150 °C/min)	Pirólise rápida de leito fixo	Bio-óleo (36)		Lee et al., 2010

2.6 Produtos pirolíticos de valor agregado: Levoglucosana

Dos açúcares formados a partir da pirólise da biomassa, pode-se destacar a Levoglucosana, fórmula molecular apresentada na Figura 9 (1,6-anidro-β-d-glucopiranoose), que é o principal açúcar extraído do bio-óleo, formada por reações de despolimerização, liberando unidades de glicose que sofrem desidratação e posteriormente sofre uma decomposição pirolítica que produz outros compostos em menores concentrações, como ácidos e furanos (Zhang, et al. 2013). A levoglucosana é um açúcar anidro que pode ser hidrolisado em glicose (açúcar fermentável), assim, a biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima de grande importância para a produção de biocombustíveis (David, et al. 2016; Jarboe et al., 2011; Lian et al., 2010).



Figura 9. Representação da molécula de levoglucosana.
Fonte: Adaptado de Janoszka e Czaplíka, 2018.

Para melhorar o rendimento em levoglucosana da biomassa lignocelulósica, realiza-se o pré-tratamento ácido antes do processo de pirólise, adicionando ácido diluído e posteriormente fazendo lavagem com água. Nesse pré-tratamento são utilizados diferentes tipos de ácidos, tais como: ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético, entre outros. O pré-tratamento ácido é importante, pois a biomassa possui em sua composição, os metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais compostos afetam o rendimento de formação de açúcares,

através de reações indesejáveis que reduzem o rendimento do bio-óleo (David, et al. 2017; Pecha et al., 2015; Li et al., 2013; Zhou et al., 2013; Patwardhan et al, 2010).

Alguns trabalhos encontrados na literatura utilizam distintos tipos de ácidos no pré-tratamento com o intuito de otimizar a produção de levoglucosana. Na Tabela 6 são encontrados trabalhos reportados pelo grupo de pesquisa do laboratório de Engenharia de Processos nos últimos anos, como o trabalho de David et al., (2017), que 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, com um aumento do rendimento em levoglucosana entre 5 e 7 vezes em relação à biomassa não tratada.

Silveira Júnior, et al. (2021), estudaram a produção de levoglucosana a partir da casca de amendoim, utilizando lavagem com ácido acético 10% a 90°C por 10 minutos, obtiveram resultados satisfatórios nos rendimentos de levoglucosana, com melhor rendimento em temperatura de pirólise a 550°C, e obtiveram 35% em peso de levoglucosana, um aumento de 9 vezes na produção de levoglucosana em relação à biomassa não tratada.

Outros estudos como o de Pecha e colaboradores (2015) utilizaram diferentes tipos de ácidos nítrico, etanoico, sulfúrico e fosfórico nas concentrações de 0,05, 0,1, 0,3 e 0,5 % em peso no pré-tratamento da biomassa da madeira de abeto de Douglas. Os resultados apontaram que todos os ácidos aumentaram o rendimento de Levoglucosana, sendo o ácido sulfúrico, nítrico e fosfórico, os que apresentaram maiores rendimentos. A lavagem com ácido nítrico removeu 56% do conteúdo dos metais. O ácido sulfúrico 0,05% (peso) obteve o maior rendimento de açúcar (85% de Levoglucosana) quando comparado à biomassa tratada e 400% comparado à biomassa não tratada, também os ácidos nítrico e acético aumentaram o rendimento de açúcar em 50% em comparação com o material lavado com ácido e 300% com o material não lavado. 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. O ácido acético não foi forte o suficiente para catalisar as reações de

desidratação. Conseqüentemente, uma gama muito mais ampla de concentrações pode ser usada, facilitando assim o controle do processo.

Tabela 6. Produção de Levoglucosana a partir de diferentes biomassas e pré-tratamentos (trabalhos do grupo de Pesquisa do Laboratório de Engenharia de Processos)

Tipo de biomassa	Pré-tratamento	Melhor Temperatura	Rendimento Levoglucosana	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	Lavagem com ácido nítrico 0,1% (m/m), seguida de impregnação ácida com solução de ácido sulfúrico (0,2% m/m)	350 °C	Aumento do rendimento entre 5 a 7 vezes em relação à biomassa in natura	David, et al., 2017
Bagaço de cana-de-açúcar	Lavagem com catalisador ácido, ácido p-sulfônico calix [4]	500°C	Formação de levoglucosana com rendimento de 32,2% (12,0 vezes mais do que na biomassa in natura)	David, et al. 2019
Semente de goiaba	Lavagem com ácido acético 10% a 90°C por 10 minutos	550°C	37% de peso do bio-óleo	Silveira-Junior, et al., 2021a
Casca de amendoim	Lavagem com ácido acético 10% a 90°C por 10 minutos	550°C	35% em peso de levoglucosana, um de 9 vezes na produção de levoglucosana em relação à biomassa in natura	Silveira-Júnior, et al., 2021b
Casca de arroz, Casca de café, Capim elefante, Casca de coco e Bagaço de cana	Pré-tratamento com oxalato de nióbio por 1 h a 23°C em água	450-600°C, melhor temperatura a 500°C para bagaço de cana	Aumento do rendimento em 6,40 vezes (bagaço de cana), 4,15 vezes (capim elefante), 4,13 vezes (casca de arroz), 2,86 vezes (casca de café) e 1,86 vezes (casca de coco) em relação ao não tratado biomassa.	David, et al., 2021

2.7 Separação/recuperação, mercado e aplicações de alguns produtos pirolíticos

A diversidade de produtos obtidos pela pirólise rápida do capim elefante mostra seu potencial como matéria-prima para o desenvolvimento de novos biorrefinarias de capim elefante ou qualquer outra biomassa, não é difícil entender que a eficiência de separação e purificação de produtos específicos é um problema muito complexo. Em geral, após a pirólise rápida ocorre a separação do bio-carvão formado (cerca de 12% da biomassa) dos gases pirolíticos, é uma etapa simples, enquanto a separação/purificação da fração condensável (cerca de 75% da biomassa) pode ser realizada por meio de etapas de condensação fracionária subsequentes, por exemplo, usando dois condensadores que basicamente geram bio-óleo bruto no primeiro condensador e uma fração aquosa contendo produtos químicos C1-C4 e ácido acético, no segundo condensador (Westerhof et al. 2011). O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos químicos e alto teor de oxigênio, incluindo açúcares cuja extração é desejável, pois contribui favoravelmente para a qualidade do bio-óleo como combustível verde.

Neste caso, a extração da levoglucosana contribui positivamente para a qualidade do bio-óleo. E, portanto, vários solventes, incluindo água e outros produtos químicos orgânicos, como etanol, metanol, isopropanol, éter e acetato de etila têm sido usados para a extração de levoglucosana do bio-óleo, mas os extratos obtidos também podem conter 5-hidroximetilfurfural, furfural, aldeídos, ácido acético e diversos fenóis, entre outros, devido à baixa especificidade dos solventes. Dependendo da aplicação de levoglucosana, vestígios desses compostos que constituem as impurezas de levoglucosana também precisam ser removidos. Por exemplo, quando é usado como um substrato de fermentação para produzir bioprodutos, esses compostos indesejáveis se comportam como inibidores do crescimento celular (Lian et al., 2010; Lian et al., 2013). Assim, várias estratégias de desintoxicação têm sido utilizadas para remover esses produtos químicos indesejáveis, que incluem, além da extração por solvente, a filtração por carvão ativado antes das etapas de cristalização, e às vezes é necessário combinar dois

ou mais procedimentos (Lian et al. 2010). Por outro lado, quando este açúcar com alto grau de pureza é necessário, pode-se recorrer ao procedimento descrito por Esterer (1967) no qual, a mistura aquosa contendo levoglucosana de produtos pirolíticos é tratada com um solvente, e em seguida a água é removida por destilação azeotrópica e, finalmente, após extração seletiva com metil isobutil cetona, a levoglucosana é recuperada por meio de uma etapa de cristalização.

A produção de levoglucosana é uma questão emergente devido ao seu valor comercial, que pode ultrapassar US \$ 150/g de açúcar puro, e pelo potencial de obtenção de outros produtos de alto valor agregado pela fermentação. Alguns exemplos são o bioetanol (Lian et al., 2010; Wang et al., 2012; Islam et al., 2018), estireno (Xiong et al., 2016), lipídios obtidos por microrganismos oleaginosos (Lian et al., 2010; Lian et al., 2013), e ácido cítrico (Zhuang et al., 2001) usando levoglucosana como fonte de carbono por diferentes microrganismos por fermentação.

O ácido acético é outro produto importante que, de acordo com a Grand View Research, o mercado global desse ácido foi avaliado em US \$ 9,30 bilhões em 2020 e deve ter uma taxa de crescimento anual de 5,2% até 2027, resultando em cerca de US \$ 13,41 bilhões (Grand View Research, 2020). A capacidade global de produção de ácido acético deve ficar em torno de 22 milhões de toneladas até 2023 (Garside, 2019) e sua tecnologia de produção atualmente é via metanol carbonilação (Qian et al., 2016), sendo alguns de seus principais derivados, os monômeros de acetato de vinila, anidrido acético, ésteres de acetato e ácido tereftálico purificado. No entanto, o ácido acético também é produzido por fermentação para fins alimentares essencialmente como vinagre (solução aquosa contendo até 12% de ácido acético). Nesse contexto, a produção de ácido acético a partir de biomassa incluindo resíduos agroindustriais pode ser uma forma atrativa no que diz respeito ao processo químico. É um produto pirolítico derivado de grupos acetato da hemicelulose e pode ser separado de uma fase aquosa pirolítica por destilação azeotrópica ou por meio de um processo de pervaporação.

Furfural e seus derivados têm aplicações importantes como precursor de uma gama de produtos químicos à base de furano, solventes, aditivos de combustível e gasolina, entre outros (Eseyin et al. 2015) cujo preço pode ser de

aproximadamente US \$ 1.500/tonelada (Thompson et al. 2021). De acordo com Xiang e Runge (Xiang e Runge 2014), a produção de álcool furfurílico é uma das aplicações mais importantes, pois representa 62% do consumo total de furfural. A produção comercial de furfural se dá pela hidrólise ácida de polissacarídeos pentosanos de várias fontes (Eseyin et al. 2015), no entanto, foi relatado que a pirólise é um processo mais barato e com impactos ambientais menores do que a via de hidrólise para sua produção (Thompson et al., 2021). Sua recuperação geralmente é feita por destilação por stripping (de Wild 2015), mas a extração com resinas macroporosas em baixa temperatura e condições amenas também tem sido explorada, com rendimentos acima de 70% (Yang et al. 2013).

O mercado global de compostos fenólicos deve atingir cerca de US \$ 40 bilhões em 2028 (Research and Markets, 2021). Nesse cenário, no caso particular do fenol o mercado atingiu um valor em torno de US \$ 23 bilhões em 2020, com previsão de crescimento moderado em torno de 4% até 2026 (Research and Markets, 2021). Os compostos fenólicos obtidos da pirólise do capim elefante podem ser uma alternativa renovável para substituir os produtos químicos fósseis. O fenol é a base de todos os compostos fenólicos que após purificados podem ser altamente reativos na síntese de resinas fenólicas (Kim, 2015) bisfenol A, alquilfenilos, entre outros, enquanto, que os compostos fenólicos monoméricos, como cresol, eugenol e vanilina, também são elevados produtos químicos de valor agregado. A vanilina, por exemplo, pode ser usada como aromatizante de alimentos, enquanto o eugenol também é considerado seguro como um aditivo alimentar, mas pode ser usado em uma ampla gama de outras aplicações, como um agente farmacológico e agrícola (Kamatou et al., 2012). Os fenóis oligoméricos também podem ser usados na síntese de resinas fenólicas (Kim, 2015). De acordo com o de Wild (de Wild, 2015; de Wild et al., 2017), a separação dos fenóis monoméricos de ponto de ebulição inferior da fração oligomérica pode ser realizada por evaporação, destilação a vaporização fracionada, destilação a vácuo, extração líquido-líquido ou combinações dessas operações e os fenóis individuais podem ser recuperados da mistura de fenóis monoméricos por destilação a vácuo. Por exemplo, fenol e catecol podem ser separados por processos de extração líquido-

líquido, destilação e recristalização para atingir cerca de 97% de pureza (Wilson et al., 2019).

2.8 Conclusões da pesquisa bibliográfica

- ✓ Nos últimos anos, os temas que são prioritários na comunidade científica, são temas que minimizem os problemas relacionados ao aquecimento global, como a utilização de combustíveis de origem fóssil. Assim, a utilização de biocombustíveis vem aumentando ao longo dos anos, pois possuem potencial para substituir integralmente ou parcialmente os combustíveis derivados do petróleo e gás natural nos processos de geração de energia.

- ✓ A biomassa é uma importante matéria-prima com elevado conteúdo de fibras (celulose, hemicelulose e lignina), que pode ser utilizada para substituir matérias-primas da cadeia de alimentos para a produção de energia, destaque pode ser dado para o Capim Elefante, que é uma gramínea que possui vantagens sobre outras importantes matérias-primas agrícolas, tais como milho, soja e cana-de-açúcar devido ao seu curto período de produção, a custo bem menor e sem interferir significativamente na cadeia produtiva de alimentos.

- ✓ A utilização de processos termoquímicos para a produção de compostos de interesse a partir de biomassa vem crescendo nos últimos anos, como o processo termoquímico de pirólise rápida, que produz diversos compostos de valor agregado, pode-se destacar a levoglucosana, que é um açúcar anidro que pode ser utilizado para a produção de biocombustíveis. Para otimizar a produção desse açúcar no processo de pirólise rápida, pode ser utilizado o pré-tratamento com ácidos diluídos, a fim de remover os metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na biomassa.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum*), variedade Napier, Canará e Capiáçu foram coletados na Unidade Agrícola Experimental do Centro de Ciências e Tecnologias Agrícolas/Universidade Estadual do Norte do Rio de Janeiro (UENF), cidade de Campos dos Goytacazes, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Todos os produtos químicos, incluindo os padrões usados neste trabalho, eram de grau analítico e adquiridos da Merck.

3.2 Pré-processamento da biomassa

Amostras de capim elefante foram inicialmente lavadas para remoção de impurezas e detritos, e posteriormente secas em estufa a vácuo (modelo Q819V2, Quimis, Brasil) a 0,085 MPa (MiliPascal) e 60°C para remoção de seu teor de umidade até peso constante. Em seguida, a biomassa foi moída em moinho de facas tipo Wiley (modelo TE-650, Tecnal, Brasil) até a obtenção de uma distribuição granulométrica média equivalente a 30 mesh (em torno de 0,595 mm) de acordo com ASTM D5644-01.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1. Pré-tratamento da biomassa com lavagem ácida variedade Napier

Antes da pirólise rápida, as amostras da biomassa seca foram tratadas com ácido acético (10% em peso) a 90°C por 10 min sob 200 rpm. Em seguida, a biomassa tratada foi lavada com água deionizada até atingir pH neutro e posteriormente submetida ao processo de secagem a 60°C em estufa a vácuo (modelo Q819V2, Quimis, Brasil) a 0,085 MPa até peso constante (Silveira Junior et al., 2021).

3.3.2 Pirólise rápida de capim elefante variedade Napier

As amostras de biomassa foram submetidas à pirólise rápida em um Single-Shot Pyrolyzer "PY-3030S" (Frontier Lab Inc., Fukushima, Japão) conectado a um sistema GC-2010 Plus com um espectrômetro GCMSQP2010 Ultra (Shimadzu, Kyoto, Japão). A temperatura da interface da válvula foi ajustada para 290°C, a coluna utilizada foi a Rtx-5MS (30 m × 0,25 mm id × 0,25 µm d_f) (Restek® Corp., Bellefonte, PA, EUA), com a temperatura do injetor ajustada para 250°C. A temperatura do forno foi mantida a 40°C durante 1 min, aquecida a 280°C a uma taxa de 6°C/min e depois mantida a 280°C durante 15 min. O hélio foi usado como gás de arraste a uma taxa de fluxo de 1 mL/min. Os experimentos foram realizados em duplicata e os compostos pirolíticos formados foram identificados usando o NIST Mass Spectral Search Program (2.0) juntamente com o NNIST / EPA / NIH (NIST 11 s) e Wiley 7v100 Mass Spectral Data Libraries. O rendimento de todos os produtos pirolíticos formados (%) foi calculado com base na quantidade de biomassa pirolisada (cerca de 0,5 mg) para padronização do teor de compostos formados e seguido por "Método de Normalização Interna das Áreas de Pico" para análise quantitativa, conforme descrito por Guiochon e Guillemin (Guiochon e Guillemin, 1988) considerando a área do pico do componente alvo como uma proporção da área total de todos os picos detectados.

3.3.3 Pirólise rápida variedade Canará e Capiaçú

Após o estudo prévio de pirolise rápida de Capim elefante tipo Napier às temperaturas de 350 a 600°C e tratamento com 10% de ácido acético, optou-se por avaliar o potencial de duas variedades de Capim elefante desenvolvidas para fins de energia pela Embrapa: Canará e Capiaçú utilizando a técnica de planejamento experimental para reduzir o número de experimentos e discriminar a variedade com maior potencial para a produção de levoglucosana. Além disso, a copirólise das misturas com razão mássica de 50:50% destas biomassas na produção de levoglucosana também foi avaliada. Desta forma, as variáveis consideradas foram: X_1 -temperatura de pirólise, X_2 -concentração de ácido acético e X_3 -tipo de biomassa, cujos valores reais e codificados estão mostrados na Tabela 7. Os experimentos foram conduzidos de acordo com Planejamento Experimental Completo Central Composto Ortogonal de Face Centrada 2^3 com 4 pontos centrais para estimar o erro experimental.

Tabela 7. Matriz do Planejamento Experimental Completo Central Composto Ortogonal de Face Centrada 2^3

Variáveis		Valor codificado		
		-1	0	+1
Valor real	X_1	400 °C	500 °C	600 °C
	X_2	5 %	10 %	15 %
	X_3	Canará	Co-pirólise 50/50% Canará/Capiaçú	Capiaçú

A variável resposta R1 – produção de levoglucosana foi expressa em função da área do pico/ massa (mg) de capim elefante pirolisado e os resultados foram analisados por ANOVA (análise de variância) usando Design Expert Software versão 9.0 (Stat-Ease, Inc., USA) ao nível de confiança de 90 % ($p < 0.1$).

Após a ANOVA, foi realizada uma otimização numérica para determinar as condições que favorecem a máxima produção de levoglucosana através de uma Função Objetivo "Desirability" (D) representada na Equação 1 de acordo com método descrito por Myers e Montgomery (1999). Esta função "Desirability" varia de 0 (least desirable) a 1 (most desirable).

$$D = (d_1 \times d_2 \times d_n)^{\frac{1}{n}} = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Em que: n é o número de respostas para obter o critério de máximo

$d_i = 0$ se a resposta < valor inferior

$0 < d_i < 1$ se a resposta varia de inferior para superior

$d_i = 1$ se a resposta > valor superior

3.4 Métodos analíticos

3.4.5 Análise ICP-OES

Os conteúdos de metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas amostras de capim elefante submetidos e não submetidos 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).

3.5.2 Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

A análise foi realizada em Espectrômetro de Infravermelho Modelo IRaffinity-1 Shimadzu 110V (Japão) e as pastilhas foram preparadas com Brometo de potássio (KBr). Inicialmente, o equipamento foi calibrado com uma pastilha de KBr (seco previamente a 100 °C por 2h), no modo transmitância, faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} com 40 scans. As pastilhas das amostras foram preparadas misturando uma pequena quantidade da amostra com o Brometo de potássio espectroscópico na proporção de cerca de 1:5 em massa. A mistura foi, então, homogeneizada com auxílio de almofariz e pistilo (feitos de ágata) e prensadas em prensa mecânica manual por 2 minutos a 8 toneladas.

As pastilhas prontas foram colocadas nos suportes do equipamento e analisadas uma de cada vez no espectrômetro. O software IR Solution foi utilizado para registrar e tratar os espectros obtidos.

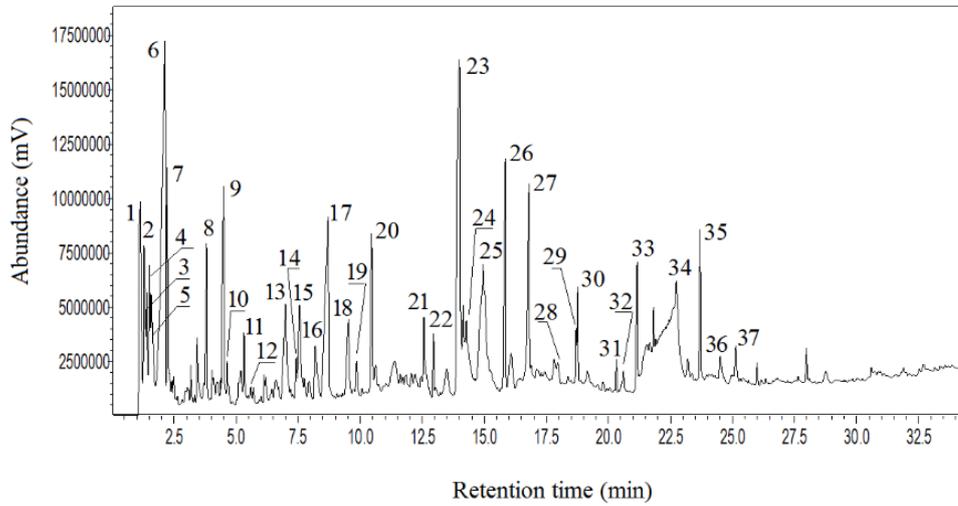
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados da pirólise rápida de Capim elefante Napier

4.1.1 Identificação de produtos de pirólise rápida

A Figura 10a mostra o potencial do capim elefante in natura como bio-base para obter uma ampla gama de produtos pirolíticos de valor agregado, conforme identificado na Tabela 8, para biomassa não tratada (*veja no Apêndice A os resultados da pirólise rápida da biomassa in natura em todas as temperaturas*). Em seguida, a biomassa foi submetida a pré-tratamento ácido como estratégia para alterar os perfis de formação dos produtos pirolíticos e convenientemente intensificar a formação de açúcares anidros (Figura 10b, Tabela 9), essencialmente açúcares anidros como produtos principais, com base em resultados satisfatórios de estudos anteriores utilizando ácido acético para pré-tratamento de várias biomassas antes da pirólise (David et al. 2018; David et al. 2017; Silveira Junior et al. 2021a; Silveira Junior et al. 2021b). Como pode ser observado na Figura 10, os perfis de formação dos compostos pirolíticos, antes e após o pré-tratamento com ácido, foram distintos (*veja no Apêndice B os resultados da pirólise rápida da biomassa em todas as temperaturas*).

a)



b)

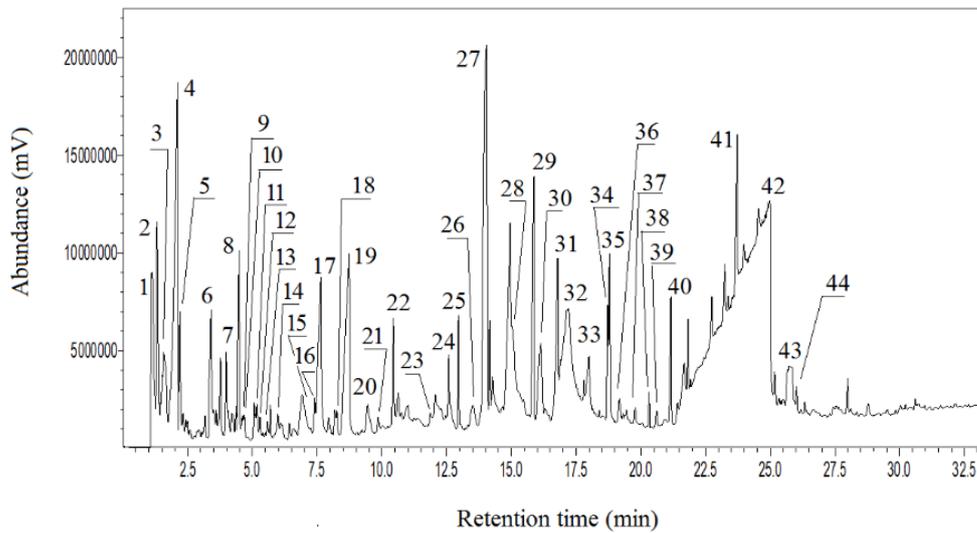


Figura 10. Pirogramas de capim elefante obtidos por Py-GS / MS a 500 °C de temperatura de pirólise: a) biomassa não tratada e b) biomassa pré-tratada.

Tabela 8. Compostos detectados de capim elefante não tratado por Py-GC-MS

Pico n°	Compostos	RT	Formula	m/z	MW	Conteúdo relativo (%)	
1	Carbon dioxide	1,138	CO ₂	44	44	4,02	
2	2-oxopropanoic acid	1,288	C ₃ H ₄ O ₃	43	88	1,41	
3	Hydroxyacetone	1,400	C ₃ H ₆ O ₂	43	74	0,30	
4	Methanoic acid	1,507	CH ₂ O ₂	46	46	0,62	
5	2-oxopropanal	1,589	C ₃ H ₄ O ₂	43	72	0,58	
6	Acetic acid	2,132	C ₂ H ₄ O ₂	43	60	11,03	
7	1,2-Ethanediol, monoacetate	2,224	C ₄ H ₈ O ₃	43	104	1,73	
8	Methyl 2-oxopropanoate	3,811	C ₄ H ₆ O ₃	43	102	0,60	
9	Furfural	4,494	C ₅ H ₄ O ₂	96	96	2,88	
10	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one	4,629	C ₅ H ₆ O ₂	98	98	0,19	
11	3-Methyl-2-butanone	5,320	C ₅ H ₁₀ O	43	86	0,48	
12	1,3-Cyclopentenedione	5,592	C ₅ H ₄ O ₂	42	96	0,09	
13	5-methyl-2(3H)-Furanone	6,990	C ₅ H ₆ O ₂	98	98	2,59	
14	5-Methyl-2-furfural	7,427	C ₆ H ₆ O ₂	43	110	0,54	
15	3-acetyldihydro-2(3H)-furanone	7,556	C ₆ H ₈ O ₃	55	86	1,33	
16	Phenol	8,191	C ₆ H ₆ O	94	94	1,38	
17	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-	8,704	C ₈ H ₁₇ NO	114	143	5,52	
18	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	9,531	C ₆ H ₈ O ₂	112	112	1,62	
19	o-Cresol	9,854	C ₇ H ₈ O	108	108	0,33	
20	4-Methoxyphenol	10,462	C ₇ H ₈ O ₂	124	124	2,07	
21	3-ethylphenol	12,571	C ₈ H ₁₀ O	107	122	0,43	
22	2-methoxy-4-methylphenol	12,954	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138	0,50	
23	Dihydrobenzofuran	13,999	C ₈ H ₈ O	120	120	8,15	
24	2,3-Anhydro-d-galactosan	14,150	C ₆ H ₈ O ₄	43	144	0,16	
25	5-Hydroxymethylfurfural	14,950	C ₆ H ₆ O ₃	97	126	5,10	
26	p-Vinylguaiacol	15,848	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150	3,25	
27	2,6-Dimethoxyphenol	16,801	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154	3,12	
28	Acetovanillin	17,963	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	152	152	0,43	
29	Isoeugenol	18,703	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164	1,42	
30	Phenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl)	18,768	C ₉ H ₁₂ O ₃		168	168	0,27
31	Methyleugenol	20,321	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	167	182	0,27	
32	Guaiacylacetone	20,609	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180	0,19	
33	3',5'-Dimethoxyacetophenone	21,158	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	180	1,63	
34	Levoglucosan	22,740	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162	4,97	
35	Methoxyeugenol	23,724	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194	0,35	
36	Acetosyringone	24,503	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	181	196	0,42	
37	Desaspidinol	25,137	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	167	210	0,51	

RT - Tempo de retenção (min); m / z - Razão massa-carga no espectro de massas; MW- Peso molecular (kg/kmol)

Tabela 9. Compostos detectados de capim elefante tratado por Py-GC-MS

Pico n°	Compostos	RT	Formula	m/z	MW	Conteúdo relativo (%)
1	Carbon dioxide	1,104	CO ₂	44	44	1,89
2	2-oxopropanoic acid	1,299	C ₃ H ₄ O ₃	43	88	0,08
3	Methanoic acid	1,517	CH ₂ O ₂	46	46	0,91
4	Acetic acid	2,090	C ₂ H ₄ O ₂	43	60	5,22
5	Methyl acetate	3,392	C ₃ H ₆ O ₂	43	73	1,02
6	Methyl 2-oxopropanoate	3,760	C ₄ H ₆ O ₃	43	102	0,10
7	Furfural	4,475	C ₅ H ₄ O ₂	96	96	0,46
8	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one	4,575	C ₅ H ₆ O ₂	98	98	0,12
9	3-Methylfuran	4,619	C ₅ H ₆ O	43	96	0,01
10	2-Cyclopentene-1,4-dione	5,320	C ₅ H ₁₀ O	43	86	0,67
11	5-methyl-2(3H)-Furanone	5,165	C ₅ H ₆ O ₂	98	98	2,00
12	2-Butanone, 3-methyl-	5,282	C ₅ H ₁₀ O	43	86	0,08
13	1,3-Cyclopentenedione	5,571	C ₅ H ₄ O ₂	42	96	0,08
14	5,6-Dihydro-2H-pyran-2-one	5,974	C ₅ H ₆ O ₂	43	68	0,08
15	Cyclohexanone	6,914	C ₆ H ₁₀ O	55	98	0,68
16	5-Methyl-2-furfural	7,397	C ₆ H ₆ O ₂	43	110	0,24
17	3-acetyldihydro-2(3H)-furanone	7,639	C ₆ H ₈ O ₃	55	86	2,36
18	Phenol	8,171	C ₆ H ₆ O	94	94	0,28
19	Ni	8,721	-	-	-	3,57
20	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	9,447	C ₆ H ₈ O ₂	112	112	0,16
21	o-Cresol	9,854	C ₇ H ₈ O	108	108	0,10
22	4-Methoxyphenol	10,439	C ₇ H ₈ O ₂	124	124	0,55
23	Maltol	11,857	C ₆ H ₆ O ₃	126	126	0,15
24	3-ethylphenol	12,577	C ₈ H ₁₀ O	107	122	0,32
25	2-methoxy-4-methylphenol	12,957	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138	1,50
26	Methyl-β-l-Arabinopyranoside	13,516	C ₆ H ₁₂ O ₅	43	69	0,39
27	Dihydrobenzofuran	14,039	C ₈ H ₈ O	120	120	1,23
28	5-Hydroxymethylfurfural	15,016	C ₆ H ₆ O ₃	97	126	0,06
29	p-Vinylguaiacol	15,864	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150	0,52
30	1,3-Di-O-acetyl-α-β-D-ribopyranose	16,132	C ₈ H ₁₄ O ₆	43	69	1,26
31	2,6-Dimethoxyphenol	16,783	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154	0,10
32	D - (+)- Melezitose	17,204	C ₇ H ₁₂ O ₅	43	144	3,03
33	Vanillin	17,993	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	152	152	0,75
34	Isoeugenol	18,721	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164	0,15
35	4-methoxy-3-methoxymethyl phenol	18,797	C ₉ H ₁₂ O ₃	168	168	0,11
36	p-Propylguaiacol	19,173	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	137	137	0,19
37	Acetovanillone	19,781	C ₉ H ₁₀ O ₃	151	166	0,11
38	Methyleugenol	20,321	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	167	182	0,16
39	Guaiacylacetone	20,613	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180	0,79
40	3',5'-Dimethoxyacetophenone	21,161	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180	0,79
41	Levoglucosan	22,740	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162	54,27
42	Methoxyeugenol	23,724	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194	1,11
43	1,6-Anhydro-β-D-Glucofuranose	25,734	C ₆ H ₁₀ O ₅	43	73	1,11
44	Acetosyringone	26,020	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	181	196	0,07

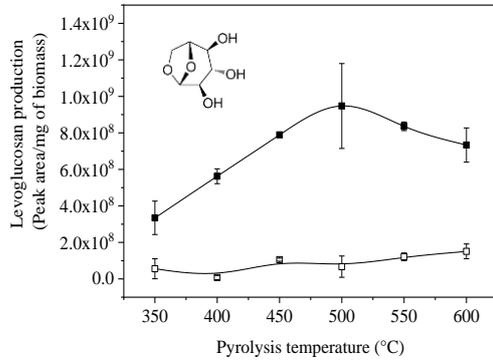
RT - Tempo de retenção (min); m / z - Razão massa-carga no espectro de massas; MW- Peso molecular (kg/kmol)

4.1.2 Produção de anidro-açúcar do Capim Elefante Napier

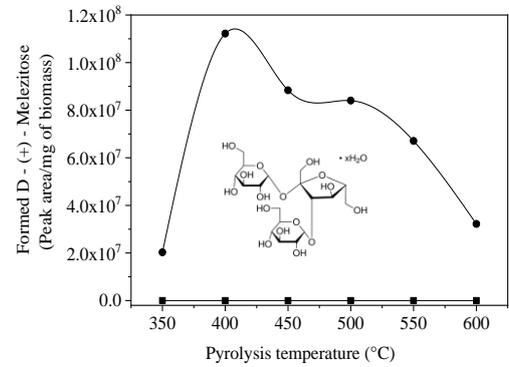
A Figura 11 mostra, além da 1,6-anidro- β -D-glucopiranosose (Levoglucosana) produzida, outros anidro-açúcares formados na fração volátil em função da temperatura de pirólise, tais como: 1,3-Di-O-acetil - α - β -D-ribopiranosose; D - (+) - Melezitose; 1,6-anidro- β -D-glucofuranose. Já se sabe que a levoglucosana é o principal produto pirolítico derivado da celulose, basicamente formado pela fragmentação da celulose devido às reações de despolimerização e desidratação (David et al. 2018; Liaw et al. 2014). No entanto, a detecção de 1,6-anidro- β -d-glucopiranosose em conjunto com 1,6-anidro- β -d-glucofuranose sugere que sua formação pode ocorrer por meio de compostos intermediários (Shafizadeh e Fu, 1973). Além disso, a produção de levoglucosana foi maior em todas as temperaturas de pirólise para a biomassa tratada com ácido acético (10% em peso), atingindo um rendimento máximo em torno de 54,3% a 500°C (Figura 11a), um valor aproximadamente 14 vezes maior de açúcar anidro formado por biomassa pirolisada de acordo com os pirogramas obtidos (Figura 10). O capim elefante tem sido extensivamente estudado em processos de pirólise apenas com foco na produção de biochar e bio-óleo. Mais recentemente foi avaliado o efeito do pré-tratamento desta biomassa com 3% em peso de oxalato de nióbio por 1h a 23°C em água seguido por pirólise rápida alcançando um aumento moderado de 4,15 vezes no rendimento de levoglucosana em comparação com a biomassa não tratada (David et al. 2021).

Fontes et al. (2019) analisaram o perfil dos compostos formados na pirólise do capim elefante, dentre os compostos formados, o benzofurano foi o principal produto, com um percentual de área de 24,7%, enquanto a levoglucosana apresentou apenas 3,53% de percentual de área, rendimento abaixo do encontrado em nosso estudo (cerca de 54%).

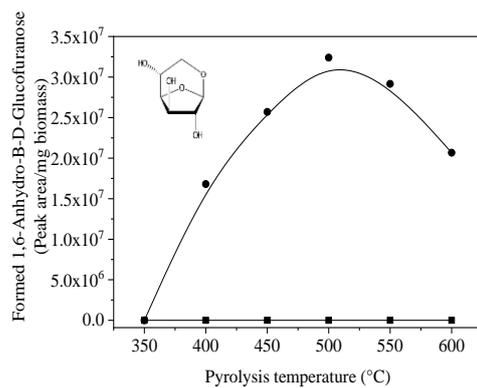
a)



c)



b)



d)

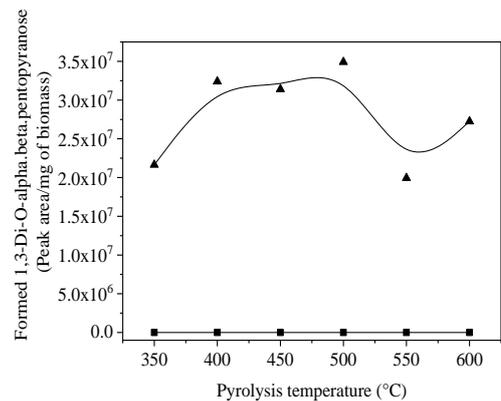


Figura 11. Produção de anidro-açúcares pirolíticos do capim elefante. Símbolos: □ biomassa não tratada; ■ biomassa pré-tratada com ácido acético (10% em peso).

Além disso, o aumento na produção de levoglucosana após tratamento ácido de biomassa de outras fontes e usando diferentes tipos de ácidos orgânicos e/ou inorgânicos também foi investigado e relatado na literatura (David et al. 2018; David et al. 2019; Rodríguez -Machín et al. 2018; Silveira Junior et al. 2021a; Silveira Junior et al. 2021b; Wang et al. 2016; Yang et al. 2013; Zhou et al. 2013) conforme ilustrado na Tabela 5. No entanto, o capim-elefante ainda não foi explorado para obter altos rendimentos de levoglucosana como foi verificado em

nosso estudo. Os resultados mostram que esta biomassa é muito atrativa para este propósito, uma vez que o rendimento de levoglucosana por peso de biomassa tratada foi superior ao de quase todos os estudos mostrados na Tabela 10 para as diferentes biomassas.

Sabe-se também que esse aumento no rendimento de açúcar anidro por massa seca de biomassa foi atribuído à lixiviação ou passivação de metais alcalinos e alcalino-terrosos (AAEMs) presentes na biomassa após tratamento com ácido e de fato foi observado experimentalmente no estudo em questão, os valores de Ca de 3,53 mg/kg de biomassa/biomassa não tratada foram reduzidos para 1,08 mg/kg de biomassa, enquanto que para K e Mg (19,4 e 3,13 mg/kg de biomassa, respectivamente) seu conteúdo foi totalmente removido. Resultados semelhantes foram relatados na literatura para diferentes biomassas submetidas a pré-tratamentos ácidos de diferentes tipos (David et al. 2018; David et al. 2019; Pecha et al. 2015; Silveira Junior et al. 2021a; Silveira Junior et al. 2021b; Zhou et al. 2013). AAEMs catalisam reações de fragmentação do anel de piranose durante a pirólise, diminuindo assim o rendimento de açúcares pirolíticos e aumentando o rendimento de compostos oxigenados (Kuzhiyil et al. 2012; Patwardhan et al. 2010).

Por outro lado, outro aspecto tem chamado a atenção, a respeito do pré-tratamento com ácido acético de biomassa que parece hidrolisar parcialmente hemicelulose e lignina, resultando em maior concentração no conteúdo de celulose e, conseqüentemente, favorecendo a formação de levoglucosana na fração líquida. Como pode ser visto na Tabela 11, obtivemos aumento de 2,6 vezes no teor de celulose na fração volátil quando a biomassa foi pré-tratada nas condições adotadas. Em estudos anteriores do grupo de pesquisa, já foram observados resultados semelhantes, mas utilizando resíduos agroindustriais como sementes de goiaba e cascas de amendoim pré-tratadas com ácido acético (Silveira Junior et al. 2021a; Silveira Junior et al. 2021b) e inclusive no bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com heteropoliácidos (Teixeira et al. 2020).

Tabela 10. Produção de levoglucosana por pirólise rápida de biomassa de diferentes fontes

Biomassa	Tratamento ácido	Temperatura de pirólise (°C)	Rendimento de Levoglucosana (%)		Referências
			Biomassa não tratada	Biomassa tratada	
Capim elefante	Ácido acético (10%)	500	4.96	54.27	Neste estudo
Capim elefante	Oxalato de Nióbio (10%)	500	0.71	2.95	(David et al. 2021)
Capim elefante	In natura	600	3.53	-	(Fontes et al. 2019)
Semente de goiaba	Ácido acético (10%)	550	2.64	37	(Silveira Junior et al. 2021a)
Casca de amendoim	Ácido acético (10%)	550	3.8	35	(Silveira Junior et al. 2021b)
Bagaço de cana	Ácido p-sulfônico calix (3%)	500	2.69	32.3	(David et al. 2019)
Bagaço de cana	Ácido acético (10%)	400	4.3	39	(David et al. 2018)
Palha da cana	Ácido clorídrico/ ácido sulfúrico/ ácido cítrico (25°C, 12h)	500	~ 2.5	9/ 17.5/ 13	(Rodríguez-Machín et al. 2018)
Bagaço de cana	Ácido clorídrico/ ácido sulfúrico/ ácido cítrico (25°C, 12h)	500	~2.5	18/ 23/ 20.5	(Rodríguez-Machín et al. 2018)
Palha de algodão	Ácido clorídrico	500	12.67	19.45	(Wang et al. 2016)
Pinheiro	Ácido clorídrico/ ácido nítrico		6.58	16.43	(Li et al. 2013)

Tabela 11. Conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina na fração volátil do capim elefante pirolisado de acordo com a análise dos produtos pirolíticos formados por GC-MS a 500°C.

Condição da Biomassa	Composição da Biomassa (%)		
	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Não tratada	25,72	26,91	13,82
Tratada (ácido acético 10%)	66,65	10,77	5,95

Para validar os resultados da Tabela 11, amostras de capim elefante, pré-tratadas com ácido acético e não tratadas, foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), cujo espectro representativo está ilustrado na Figura 12. Em seguida, as bandas de adsorção foram associadas aos grupos funcionais dos compostos para fins comparativos. Mostrando sinais típicos de alcenos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois, dos quais estão representados na Tabela 12 (Bilba e Ouensanga 1996; Yang et al. 2007; Zhao et al. 2017). Comparando os espectros da Figura 15 é possível observar uma redução na intensidade do pico em todas as áreas do espectro da biomassa pré-tratada, sugerindo mudanças qualitativas na estrutura da biomassa após o pré-tratamento ácido que podem ser atribuídas à remoção parcial de hemicelulose e lignina (David et al. 2021; Teixeira et al. 2020). Por outro lado, também é possível observar uma ampla faixa de transmitância nas regiões entre 3410 e 3430 cm^{-1} , 2918 e 2914 cm^{-1} e 1716-1714 (m) correspondendo às vibrações moleculares dos grupos funcionais OH, CH e C=O, presentes nos ácidos, álcoois, alquil, alifático, aromático, cetona, carbonila e éster característicos dos compostos presentes na hemicelulose. O pico característico do anel de piranose presente na celulose foi identificado em 1068 cm^{-1} para biomassa não tratada e 1049 cm^{-1} para biomassa pré-tratada. Por fim, comparando hemicelulose e celulose, foi encontrada grande diferença na região da

impressão digital, que compreende a faixa entre 1510 e 460 cm^{-1} e característica dos grupos funcionais OH, C-C, C-O, presentes nos compostos fenólicos da lignina.

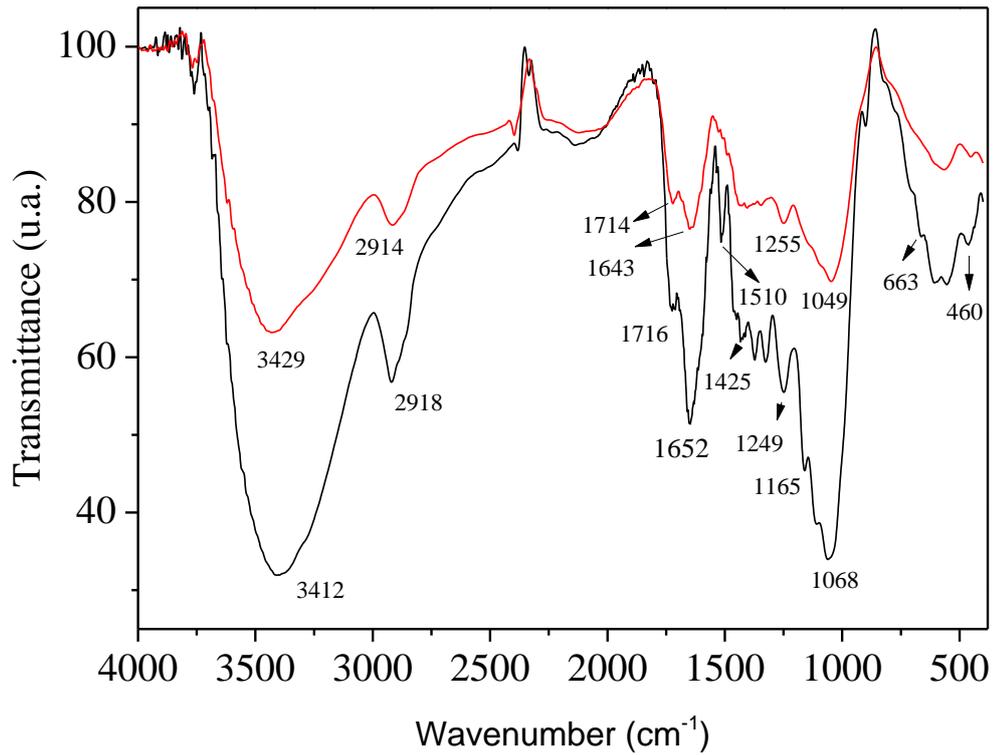


Figura 12. Análise de Capim elefante por FTIR. Simbolos: - biomassa não tratada; - biomassa pré-tratada.

Tabela 12. Grupos funcionais da composição de celulose, hemicelulose e lignina em capim elefante

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionais	Compostos
3429–3412 (s)	O-H alongamento	Ácido, álcool
2918–2914 (m)	C-H _n alongamento	Alquil, alifático, aromático
1716–1714 (m)	C=O alongamento	Cetona, carbonil, éster, etanol
1652 (m), 1643 (m)	C=C	Anel de alongamento de benzeno
1510 (w)	C=C alongamento	Modo esquelético aromático
1455–1425 (s)	O-CH ₃	Metoxil-O-CH ₃
1380-1320 (w), 1255 (s), 1249 (s)	OH, C-C, C-O	Fenol
1165 (s), 1068 (s), 1049 (w), 898 (s)	C-O-C alongamento de vibração	Anel de piranose
700-400 (w)	C-C alongamento	–

s: forte, m: médio, w: fraco.

4.1.3 Outros produtos pirolíticos do Capim Elefante Napier

Para comparar os rendimentos dos produtos de interesse entre biomassa pré-tratada e não tratada, outros produtos pirolíticos formaram-se a 500°C, foram agrupados em ácidos, furanos, cetonas e fenóis que são derivados de celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente. No caso dos anidro-açúcares, o rendimento de outros produtos pirolíticos derivados da hemicelulose e da lignina também foi afetado pelo pré-tratamento com ácido e remoção parcial da hemicelulose e da lignina. Os produtos detectados também foram apresentados nas Tabelas 4 e 5, e foram agrupados de acordo com sua funcionalidade química. Porém, de acordo com a proposta deste trabalho, embora o efeito do pré-tratamento ácido da biomassa possa convenientemente alterar o perfil de formação de compostos pirolíticos, por exemplo, favorecendo a formação de açúcares anidros, apesar da diminuição ou aumento de outros derivados, neste tópico a maior relevância é dada pela presença na fração líquida de diferentes produtos com

valor agregado e que podem ser, portanto, separados/recuperados para diferentes aplicações industriais.

A Figura 13 apresenta o perfil de formação de alguns compostos oxigenados contendo basicamente ácidos orgânicos: ácido 2-oxopropanoico, ácido metânico e ácido acético. Dentre estes, o ácido acético é o composto mais importante que também é o principal composto derivado da hemicelulose e sua formação ocorre a partir das unidades o-acetilxilano e 4-o-metilglucurônico desta fração (Pecha et al. 2015). Como pode ser visto, houve diminuição dos compostos formados a partir da biomassa pré-tratada com ácido acético. Nesse caso, a despolimerização parece estar ocorrendo em menor grau de acordo com os dados da Fig. 16 e a quantidade de hemicelulose calculada após a pirólise, apresentou maior despolimerização o que justifica a menor concentração de ácido acético, devido à redução ou passivação de metais alcalinos e alcalinos terrosos em amostras pré-tratadas com ácido (Pecha et al. 2015; Rodríguez-Machín et al. 2018; Zhou et al. 2013) ou mesmo devido à perda parcial de hemicelulose (Tabela 11).

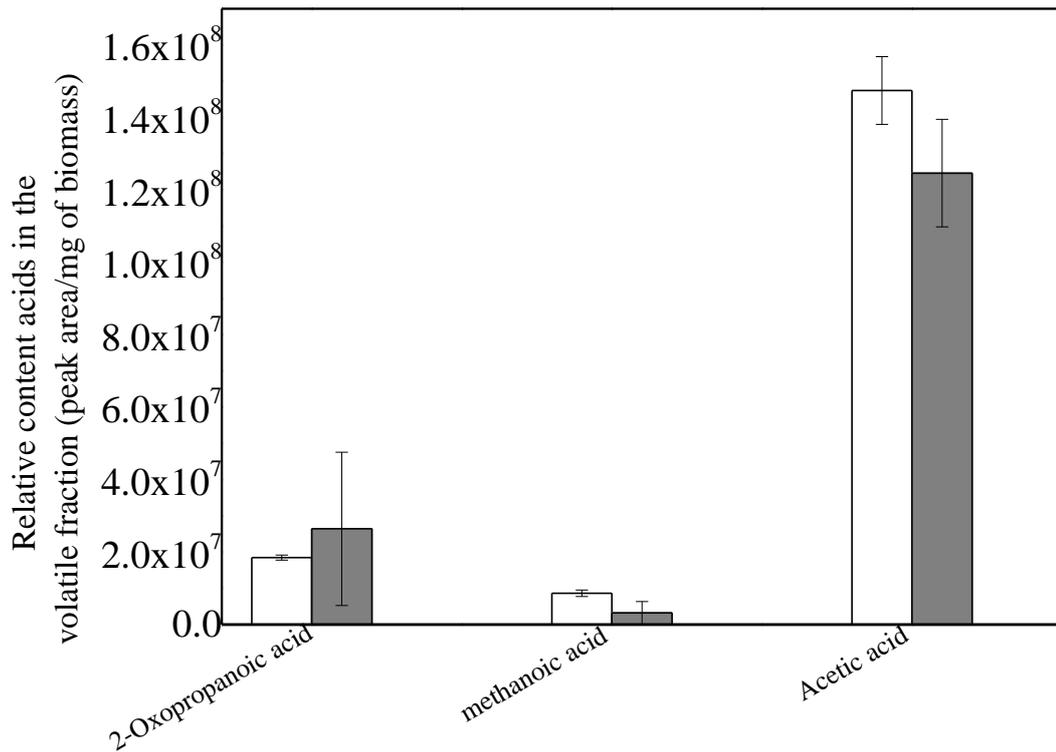


Figura 13. Teor de ácidos orgânicos na fração volátil da biomassa de capim elefante pirolisado a 500 °C. Símbolos: □ biomassa não tratada e ■ biomassa pré-tratada com ácido acético (10% em peso).

A Figura 14 apresenta o perfil de formação de furanos e cetonas. Entre os furanos, apenas quatro compostos foram identificados na fração líquida, tais como: furfural, diidrobenzofurano, 5-hidroximetilfurfural e 5-metil-2 (3H) -furanona. O diidrobenzofurano é o furano mais abundante na biomassa bruta, mas o furfural é um produto muito importante, pois é um precursor de uma variedade de produtos químicos à base de furano. Em relação às cetonas, identificadas nos pirogramas (Tabelas 9 e 10), houve redução de quase 54% após o pré-tratamento com ácido para quase todos os produtos, exceto para 3-metil-2-butanona e 2-hidroxi-2-ciclopenten-1-one (Figura 14).

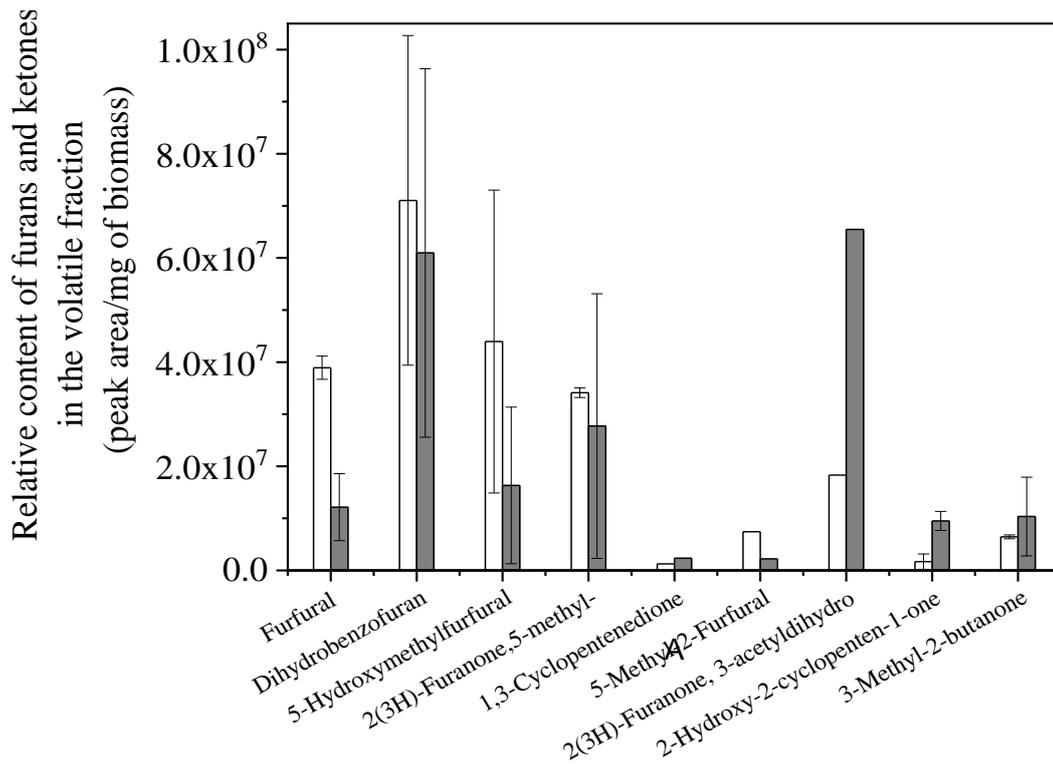
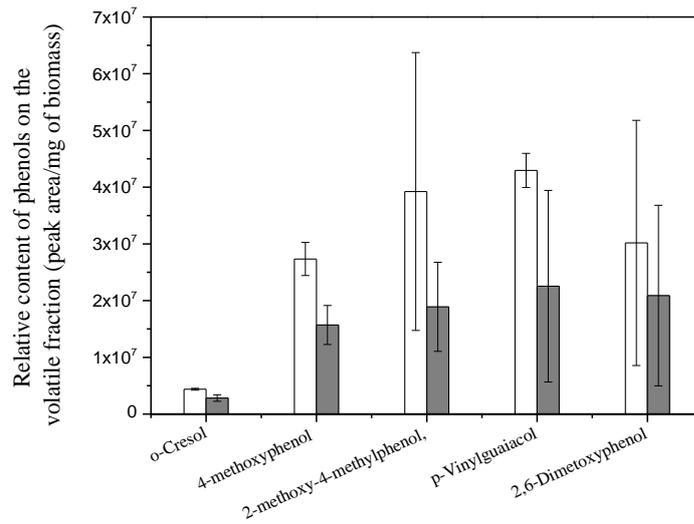


Figura 14. Teor de furanos e cetonas na fração volátil da biomassa de capim elefante pirolisado a 500 °C. Símbolos: □ biomassa não tratada e ■ biomassa pré-tratada com ácido acético (10% em peso).

A Figura 15 mostra a produção de compostos fenólicos para biomassa pré-tratada e não tratada com ácido acético. Esses fenóis derivados da lignina lignocelulósica são compostos que contêm uma mistura complexa de fenóis monoméricos e oligoméricos. Mas, como nos casos anteriores, a remoção de minerais por lavagem ácida, bem como a remoção parcial de hemicelulose e lignina contribuíram para a diminuição dos rendimentos desses compostos (Fig. 18a) enquanto outros derivados fenólicos tiveram seus rendimentos aumentados (Fig. 18b). De acordo com os resultados, a formação de diferentes compostos fenólicos na fração volátil foi constituída por guaiacóis (4-metoxifenol; 2-metoxi-4-metilfenol; 4-vinilguaiacol; isoeugenol; metileugenol; metoxyeugenol), alquilfenóis (fenol, 3-etifenol) e siringóis (2,6-dimetoxifenol) (de Wild et al. 2017). Em alguns casos, a redução desses fenóis pode ser interessante quando se trata principalmente da extração e purificação da levoglucosana em bio-óleo, por estarem presentes em

extratos líquidos, maior esforço deve ser feito como estratégia de desintoxicação (Lian et al. 2010; Lian et al. 2013; Liaw et al. 2014).

a)



b)

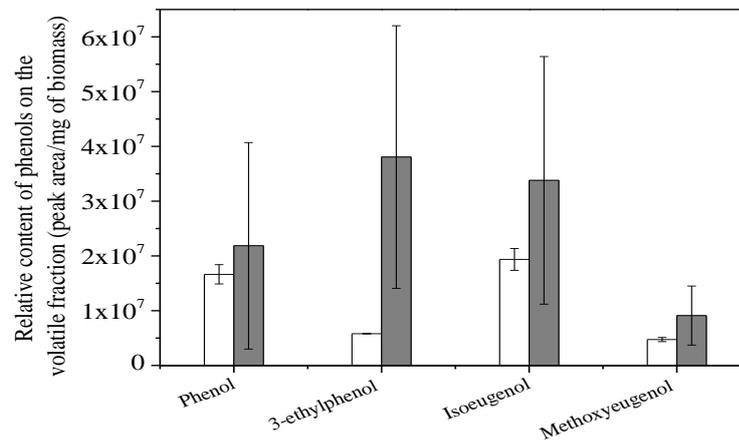


Figura 15. Teor de fenóis na fração volátil da biomassa de capim elefante pirolisado a 500 °C. Símbolos: □ biomassa não tratada e ■ biomassa pré-tratada com ácido acético (10% em peso).

Finalmente, a Figura 16 apresenta o perfil de formação dos compostos oxigenados produzidos após a pirólise rápida do capim elefante em diferentes temperaturas. Como já relatado na literatura (Mohan et al. 2006; Oasmaa et al. 2010), o bio-óleo pode conter entre 42 a 48% em peso de compostos oxigenados que incluem ácidos, aldeídos, cetonas e fenóis. Esses compostos contribuem para a baixa qualidade do bio-óleo e, portanto, devem ser reduzidos, por exemplo, por meio de processos de hidrogenação catalítica para melhorar suas propriedades como combustível verde, tais como: alto poder calorífico, alta estabilidade, baixa corrosividade e viscosidade adequada, entre outros (Pham et al. 2019). Em nosso estudo, o pré-tratamento da biomassa com ácido acético favoreceu a redução desses compostos em todas as faixas de temperatura de pirólise rápida estudadas, porém, a maior redução, em torno de 48%, foi alcançada quando a pirólise foi realizada a uma temperatura de 500°C. No entanto, alguns compostos oxigenados são produtos químicos valiosos (Bridgwater 1999; Mohan et al. 2006), que podem ser isolados do bio-óleo por processos físico-químicos e comercializados de acordo com seu valor agregado.

O mecanismo de formação de furanos, cetonas, aldeídos e compostos alifáticos é devido à maior estabilidade do anel pirano ser atribuída ao mecanismo de reação para a formação de cada grupo de compostos e a clivagem da ligação β (1 \rightarrow 4) -glicosídica, oxigênio e a posição C-5, nas moléculas de celulose com maior grau de rearranjo intramolecular e polimerização, resultando em diminuição dos açúcares anidros (Vulli et al. 2021).

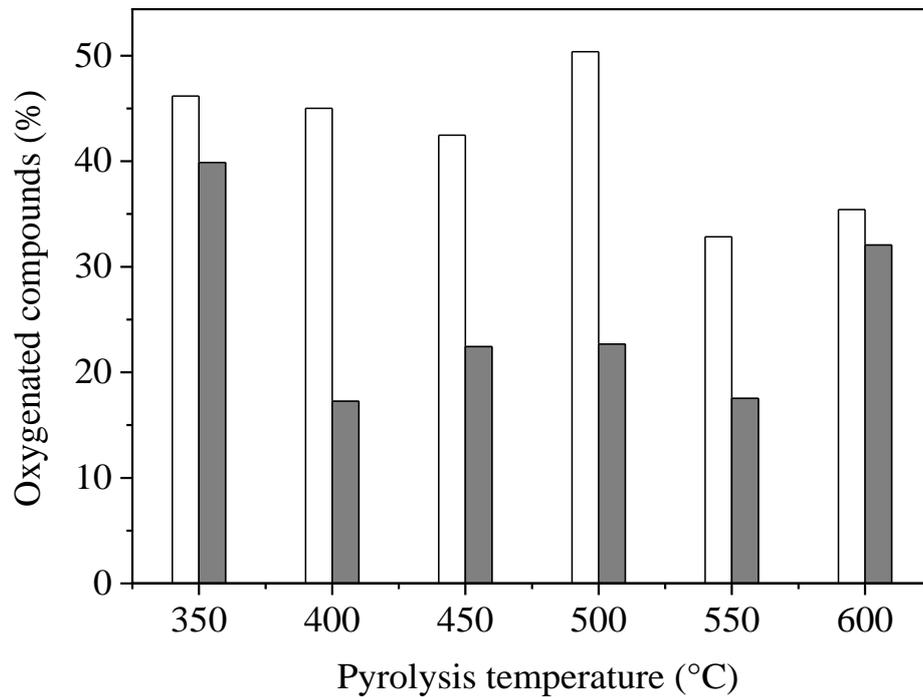


Figura 16. Perfil dos compostos oxigenados presentes na fração volátil antes e após o tratamento ácido da biomassa após pirólise rápida a 500 °C. Símbolos: □ biomassa não tratada; ■ biomassa pré-tratada.

4.2 Pirólise rápida das variedades Embrapa de Capim elefante Canará e Capiaçú

Primeiramente para avaliar o efeito da temperatura de pirólise, concentração de ácido acético no tratamento das biomassas e o tipo de biomassa (Canara e/ou Capiaçú) na produção de levoglucosana foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 com 4 pontos centrais para estimar o erro experimental. A Tabela 13 apresenta a matriz experimental e os resultados de levoglucosana formados para cada experimento.

Uma análise preliminar dos efeitos das variáveis independentes através do Gráfico de Pareto (Figura 17) indica que as variáveis representadas em cor laranja

podem ser consideradas como possíveis significantes ao nível de confiança de 90%. Entretanto, de acordo com o coeficiente limite de Bonferroni, ilustrado no gráfico pela linha vermelha, apenas a temperatura de pirólise foi confirmada por ser certamente significativa uma vez que o valor de seu efeito está acima deste limite.

Tabela 13. Matriz do planejamento experimental fatorial completo 2^3 com 4 pontos centrais

N° Exp.	Variáveis codificadas			R1- Produção de Levoglucosana (Área do pico/ mg de biomassa)
	X1	X2	X3	
1	-1,000	-1,000	-1,000	1,72092E+008
2	1,000	-1,000	-1,000	2,23636E+008
3	-1,000	1,000	-1,000	2,94132E+009
4	1,000	1,000	-1,000	4,07944E+009
5	-1,000	-1,000	1,000	5,08633E+008
6	1,000	-1,000	1,000	7,56531E+007
7	-1,000	1,000	1,000	3,38367E+009
8	1,000	1,000	1,000	4,05979E+009
9	0,000	0,000	0,000	2,52684E+009
10	0,000	0,000	0,000	2,33514E+009
11	0,000	0,000	0,000	3,27564E+009
12	0,000	0,000	0,000	2,95399E+009

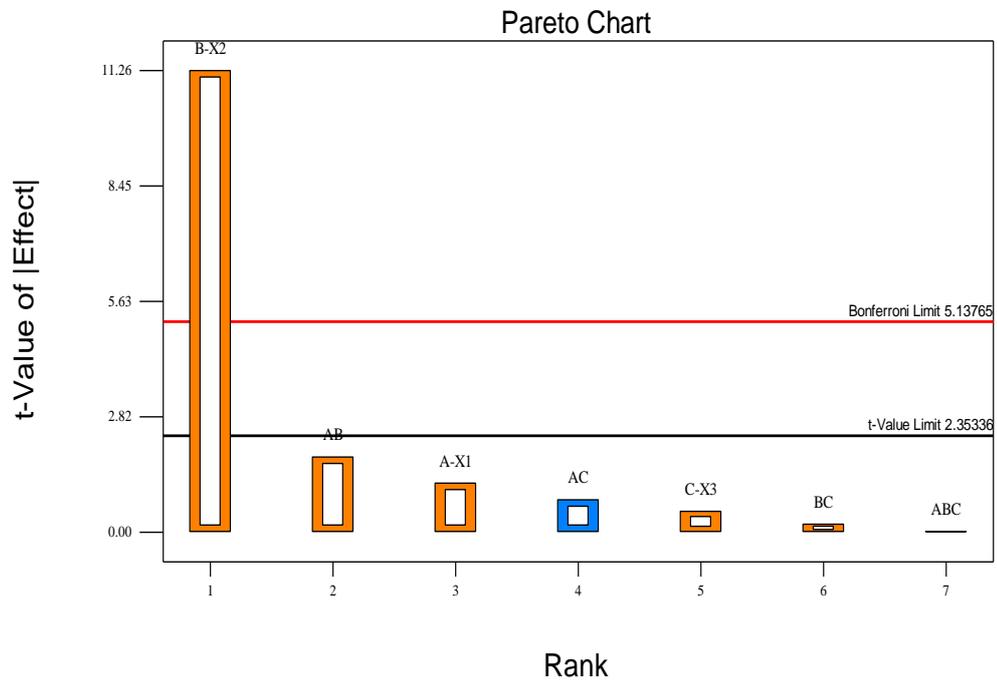


Figura 17. Gráfico de Pareto referente ao planejamento experimental fatorial completo 2^3 com 4 pontos centrais.

Na sequência foi realizada a análise da variância (ANOVA) a qual apresenta os resultados de duas maneiras: a) considerando as informações dos pontos centrais, isto é, com curvatura, separados do modelo de regressão (modelo ajustado) e b) com os pontos centrais incluídos no modelo de regressão (não ajustado). Neste caso, como a curvatura e falta de ajuste foram significativos (Tabela 14), ambos os modelos, ajustado e não ajustado não são apropriados para predição dos efeitos (Tabela 15) ao nível de confiança de 90% ($p < 0.10$) e por este motivo experimentos adicionais foram realizados para explorar melhor o possível efeito das variáveis independentes e de suas interações sobre a produção de levoglucosana.

Neste contexto, um Planejamento Experimental Completo Central Composto Ortogonal de Face Centrada 2^3 foi realizado, cuja matriz experimental contendo os resultados de levoglucosana formada para cada experimento estão

mostrados na Tabela 16. Neste caso, a análise da variância (ANOVA) para nível de confiança de 90% ($p < 0.10$) revelou que valor do F de 6,07 implica que o modelo (Equação 2) é significativo e existe apenas 1,28% de chance de que este valor F tão grande ocorra devido ao ruído (Tabela 17).

Tabela 14. Resumo de ANOVA para o planejamento experimental fatorial completo 2^3 com 4 pontos centrais

	Modelo ajustado		Modelo não ajustado	
	F -valor	p -valor	F -valor	p -valor
Modelo	18,93	0,0173	5,59	0,0579
Curvatura	10,56	0,0475		
Falta de ajuste			10,56	0,0475

Tabela 15. Resultados da análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental fatorial completo 2^3 com 4 pontos centrais

Fonte	Soma dos quadrados	df	Quadrado médio	F Valor	p-valor Prob > F	
Modelo	2,375E+019	7	3,393E+018	5,59	0,0579	Significante
<i>A-X1</i>	2,566E+017	1	2,566E+017	0,42	0,5512	-
<i>B-X2</i>	2,273E+019	1	2,273E+019	37,41	0,0036	Significante
<i>C-X3</i>	4,671E+016	1	4,671E+016	0,077	0,7953	-
<i>AB</i>	6,026E+017	1	6,026E+017	0,99	0,3756	-
<i>AC</i>	1,120E+017	1	1,120E+017	0,18	0,6898	-
<i>BC</i>	6,853E+015	1	6,853E+015	0,011	0,9205	-
<i>ABC</i>	6,337E+013	1	6,337E+013	1,043E-4	0,9923	-
Residual	2,430E+018	4	6,075E+017	-	-	-
<i>Falta de ajuste</i>	1,892E+018	1	1,892E+018	10,56	0,0475	Significante
<i>Erro</i>	5,377E+017	3	1,792E+017	-	-	-
Cor Total	2,618E+019	11	-	-	-	-

Tabela 16. Matriz do Planejamento Experimental Central Composto Ortogonal de Fase Centrada 2^3 com 4 pontos centrais

Nº Exp.	Variáveis codificadas			R1- Produção de Levoglucosana (Área do pico/ mg de biomassa)
	X1	X2	X3	
1	-1	-1	-1	1,72092E+008
2	1	-1	-1	2,23636E+008
3	-1	1	-1	2,94132E+009
4	1	1	-1	4,07944E+009
5	-1	-1	1	5,08633E+008
6	1	-1	1	7,56531E+007
7	-1	1	1	3,38367E+009
8	1	1	1	4,05979E+009
9	-1	0	0	2,86979E+009
10	1	0	0	3,21593E+009
11	0	-1	0	2,20112E+008
12	0	1	0	4,67338E+009
13	0	0	-1	4,60414E+009
14	0	0	1	2,21228E+009
15	0	0	0	2,52684E+009
16	0	0	0	2,33514E+009
17	0	0	0	3,27564E+009
18	0	0	0	2,95399E+009

Tabela 17. Resultados da análise de variância (ANOVA) referente ao planejamento experimental Central Composto Ortogonal de Fase Centrada 2^3 com 4 pontos centrais

Fonte	Soma dos quadrados	df	Quadrado médio	F Valor	p-valor Prob > F	
Modelo	3,787E+019	10	3,787E+018	6,07	0,0128	Significante
X ₁	3,165E+017	1	3,165E+017	0,51	0,4993	-
X ₂	3,218E+019	1	3,218E+019	51,58	0,0002	Significante
X ₃	3,171E+017	1	3,171E+017	0,51	0,4989	-
X ₁ X ₂	6,026E+017	1	6,026E+017	0,97	0,3584	-
X ₁ X ₃	1,120E+017	1	1,120E+017	0,18	0,6845	-
X ₂ X ₃	6,853E+015	1	6,853E+015	0,011	0,9195	-
X ₁ ²	1,998E+017	1	1,998E+017	0,32	0,5891	-
X ₂ ²	2,040E+018	1	2,040E+018	3,27	0,1135	-
X ₃ ²	2,384E+016	1	2,384E+016	0,038	0,8506	-
X ₁ X ₂ X ₃	6,337E+013	1	6,337E+013	1,016E-04	0,9922	-
Residual	4,366E+018	7	6,237E+017	-	-	-
Falta de ajuste	3,828E+018	4	9,571E+017	5,34	0,1001	Não significante
Erro	5,377E+017	3	1,792E+017	-	-	-
Cor Total	4,224E+019	17	-	-	-	-

O coeficiente de correlação R^2 de aproximadamente 0,9 (Tabela 18) pode ser considerado como satisfatório em virtude da complexidade da natureza dos processos de transformação termoquímica de biomassa. Além disso, uma análise do coeficiente "*Adeq Precision*", o qual mede a relação sinal-ruído, pode ser usada como mais um critério para validar a qualidade do modelo, desde que o valor desta razão seja maior que 4. Desta forma, o valor de razão obtida de 7,66 indica um sinal adequado e corrobora, portanto, que este modelo pode ser usado para navegar no

espaço do planejamento experimental e ser adotado para descrever a superfície de resposta da variação da produção de levoglucosana em função das variáveis independentes. Salienta ainda, como pode ser verificado na Tabela 17, que o modelo ajustado não apresentou “Falta de ajuste”, desde que, o valor F calculado de “Falta de ajuste” de 5,34 implica que a falta de ajuste não é significativa em relação ao erro puro e existe apenas 10,01% de chance de que o “valor F de falta de ajuste” tão grande possa ocorrer devido ao ruído. Ao mesmo tempo, valores de “Prob > F ” menores que 0,1 indicam que os termos do modelo são significativos. Neste caso, apenas a temperatura de pirólise foi o termo significativo do modelo. Valores maiores que 0,1 indicam que os termos do modelo não são significativos e assim sendo, esses poderiam ser eliminados para melhorar a qualidade do modelo sem afetar o critério de “Hierarquia”. Porém, por se tratar de um modelo estatístico, o interesse neste trabalho é apenas para diagnóstico, posto que, a Equação 2 em termos de fatores codificados pode ser usada somente para prever respostas para determinados níveis de cada fator e identificar o impacto relativo dos fatores, comparando seus coeficientes.

$$\begin{aligned}
 R_1 = & 3,044 * 10^9 + 1,779 * 10^8 X_1 + 1,794 * 10^9 X_2 - 1,781 * 10^8 X_3 & (2) \\
 & + 2,745 * 10^8 X_1 X_2 - 1,183 * 10^8 X_1 X_3 + 2,927 * 10^7 X_2 X_3 \\
 & - 2,716 * 10^8 X_1^2 - 8,677 * 10^8 X_2^2 + 9,379 * 10^7 X_3^2 + 2,814 \\
 & * 10^6 X_1 X_2 X_3
 \end{aligned}$$

Tabela 18. Coeficientes do modelo estatístico ajustado (Equação 2)

Desvio	7,898E+008	R-quadrado	0,8966
Média	2,463E+009	Ajuste R-quadrado	0,7490
C.V. %	32,07	Previsto R-quadrado	-1,6486
PRESS	1,119E+020	Precisão adequada	7,660

As condições mais favoráveis para alcançar os níveis máximos de rendimento de levoglucosana foram estimados por otimização numérica, conforme apresentado na Figura 18, de acordo com uma função de “Desejabilidade” (D) como definida previamente na sessão “Materiais e métodos” para o nível de confiança de 90% ($p < 0.1$). De acordo com os resultados de otimização numérica, pode-se observar que para alcançar valores de D tendendo a 1, isto é, máxima produção de levoglucosana, a variedade Canará parece ser a biomassa mais adequada e a sua combinação com valores de temperatura de pirólise acima 550 °C com tratamento da biomassa com ácido acético também acima de 10% de concentração, fornece valores de Desejabilidade elevados de 0.8, se aproximando até 0.9 (Figura 18a). Enquanto, que para a biomassa Capiáçu (Figura 18b) não se atinge sequer 0.8 de Desejabilidade nas mesmas condições experimentais. Esses resultados corroboram o efeito das variáveis independentes na produção de levoglucosana representadas nas superfícies de resposta da Figura 19, em que Canará se apresenta como a biomassa mais atrativa. De fato, comparativamente com a biomassa não tratada a produção de levoglucosana de Canará foi 16 vezes maior quando submetida à pirolise rápida a 500 °C e pré-tratamento ácido com 10% de concentração (Figura 20), sendo praticamente o dobro do rendimento alcançado para Capiáçu.

Uma outra questão relevante que pode sustentar os resultados acima descritos, é o fato de correlacionar os rendimentos de levoglucosana observados como uma função do teor e da remoção dos metais alcalinos e alcalinos terrosos de biomassa não tratada e tratada, respectivamente, para as diferentes concentrações de ácido acético exploradas na etapa de pré-tratamento. Conforme ilustrado na Tabela 19, pode-se verificar que o tratamento ácido da biomassa em todas as concentrações avaliadas propiciou a remoção total dos teores de potássio e magnésio para Canartá, Capiáçu e as misturas destas biomassas em relação às biomassas não tratadas. Entretanto, a remoção dos teores de cálcio foi mais eficiente para Canará, que apresentou uma redução entre 66 a 80% em relação à biomassa in natura, enquanto no Capiáçu a redução foi em torno de 55%. O efeito catalítico dos metais alcalinos e alcalinos terrosos nas reações de fragmentação que afetam a formação de levoglucosana durante a pirolise rápida é bem conhecido

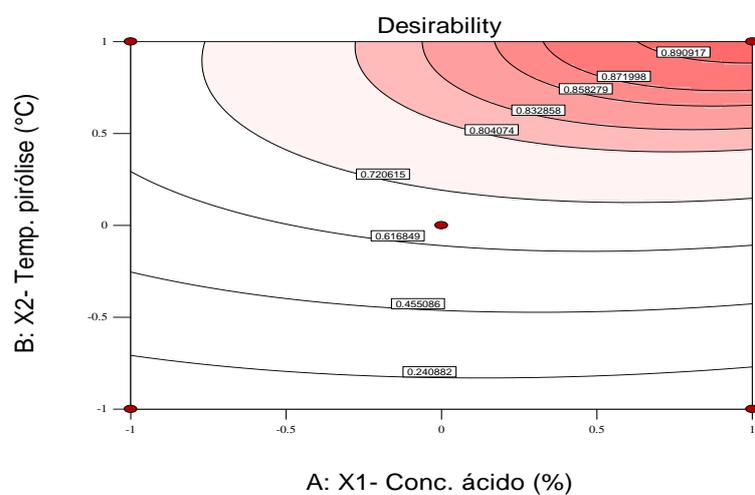
(David, et al. 2017; Silveira-Júnior et al., 2021b). Estudos prévios com tratamento da biomassa com 10% de ácido acético já haviam revelado efeitos positivos na formação de levoglucosana de diferentes biomassas (Silveira-Júnior et al., 2021a; Silveira-Júnior et al., 2021b; David et al. 2021). Neste estudo, mostramos também que Capim elefante da Variedade Napier tratado com 10% de ácido acético obteve 14 vezes mais levoglucosana em relação à biomassa não tratada.

a)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Desirability
● Design Points
1.000

X1 = A: X1- Conc. ácido
X2 = B: X2- Temp. pirólise

Actual Factor
C: X3-Biomass kind = -1



b)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Desirability
● Design Points
1.000

X1 = A: X1- Conc. ácido
X2 = B: X2- Temp. pirólise

Actual Factor
C: X3-Biomass kind = 0.984986

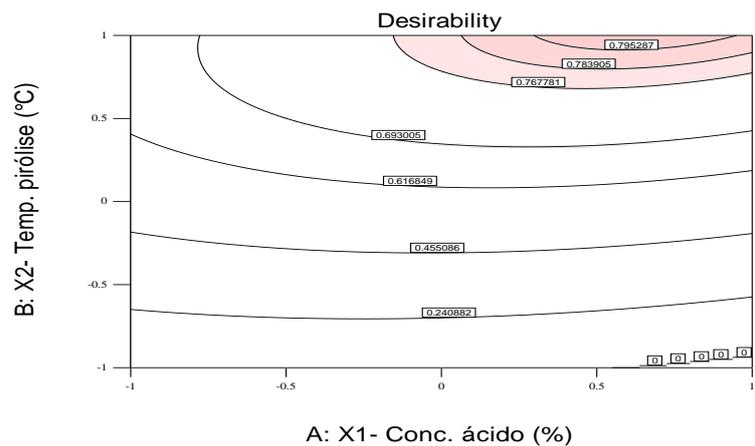


Figura 18. Otimização numérica da Simulação de “Desejabilidade”: a) Biomassa Canara (X_3 codificada=-1); e b) Biomassa Capiáçu (X_3 codificada=+1).

a)

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

R1-Levoglucozan (Área/mg biomassa)

● Design points above predicted value

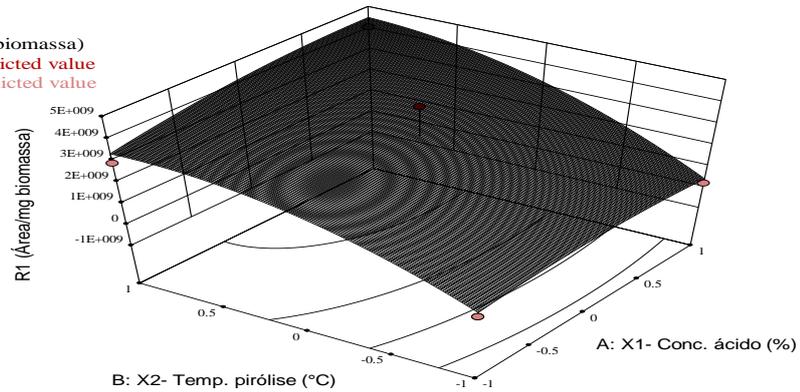
● Design points below predicted value

X1 = A: X1- Conc. ácido

X2 = B: X2- Temp. pirólise

Actual Factor

C: X3-Biomass kind = -1



b)

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

R1-Levoglucozan (Área/mg biomassa)

● Design points above predicted value

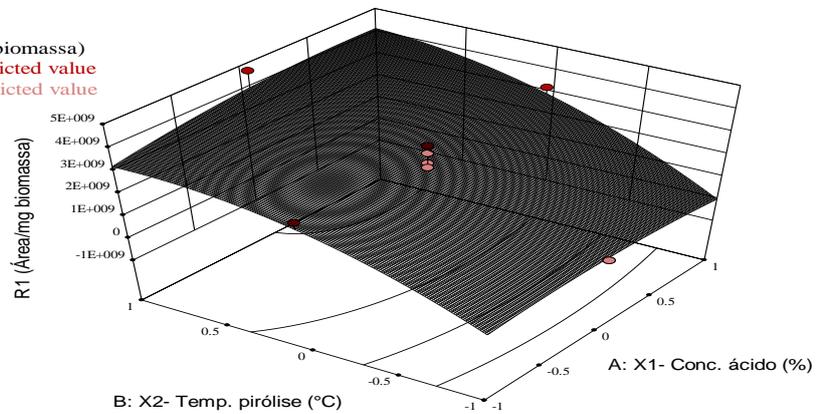
● Design points below predicted value

X1 = A: X1- Conc. ácido

X2 = B: X2- Temp. pirólise

Actual Factor

C: X3-Biomass kind = 0



c)

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

R1-Levoglucozan (Área/mg biomassa)

● Design points above predicted value

● Design points below predicted value

X1 = A: X1- Conc. ácido

X2 = B: X2- Temp. pirólise

Actual Factor

C: X3-Biomass kind = 1

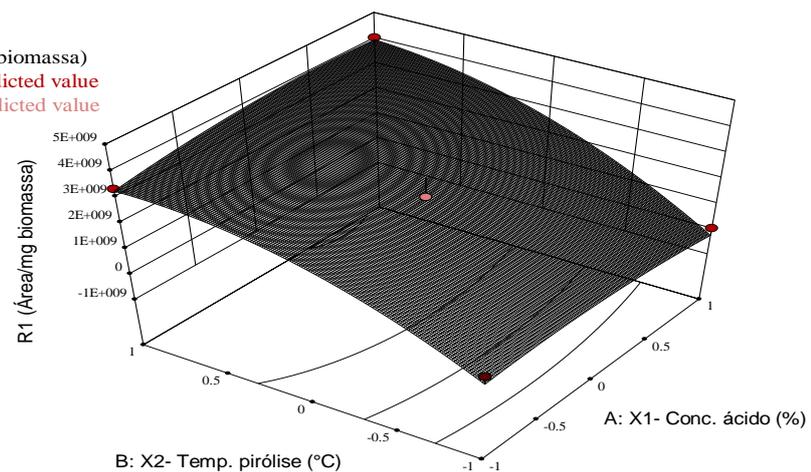


Figura 19. Superfície de resposta da produção de levoglucozan como uma função das variáveis independentes.

Tabela 19. Análise de ICP dos diferentes tratamentos da Biomassa de Capim Elefante e da Biomassa não tratada

Amostras		B (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Ni (mg/kg)	P (mg/kg)	S (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Canará	In natura	11,0	2,90	4,71	94,1	14,3	4,07	14,9	2,53	2,34	0,21	2,45	82,4
	5%	1,3	0,99	3,99	53,5	-	-	5,33	2,38	2,54	0,31	0,57	19,6
	10%	3,6	0,43	2,26	36,9	-	-	1,22	2,30	1,78	0,21	0,41	10,2
	15%	1,3	0,59	2,44	56,3	-	-	2,63	2,09	1,97	0,25	0,46	13,5
Capiáçu	In natura	10,6	4,20	5,25	269	26	2,73	80,4	2,20	2,27	1,15	2,01	61,1
	5%	8,7	2,40	2,80	272	-	-	12,7	2,26	1,78	0,32	0,90	14,7
	10%	4,3	1,91	2,84	245	-	-	8,35	2,37	1,95	0,28	0,80	19,2
	15%	4,2	1,91	4,17	195	-	-	8,5	2,32	2,24	0,26	1,12	9,95
Copirólise	In natura	10,9	3,53	4,61	137	19,4	3,13	102	2,08	1,95	1,50	1,96	60,5
	5%	6,6	1,62	2,21	153	-	-	9,8	1,84	2,43	0,24	0,56	15,6
	10%	5,0	1,08	1,80	123	-	-	3,87	2,51	1,71	0,23	0,53	12,5
	15%	1,2	1,63	5,14	114	-	-	6,71	1,96	2,33	0,26	0,59	11,1

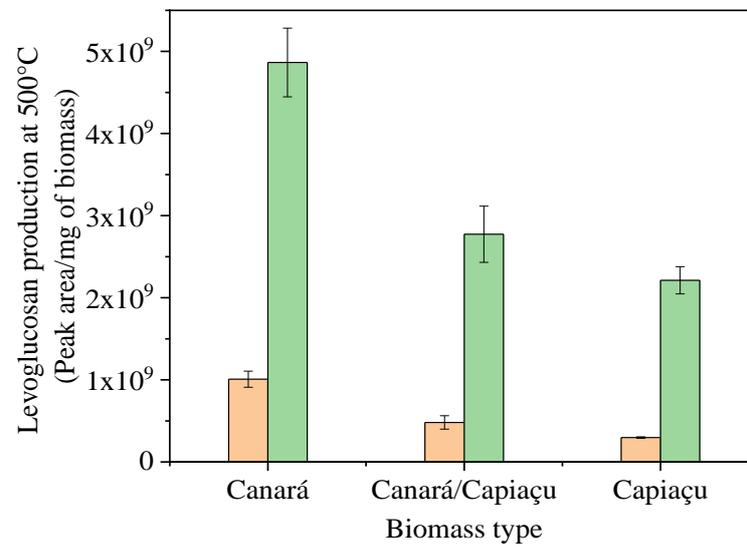


Figura 20. Pirólise rápida de Capim elefante Canará, Capiaçu e co-pirólise a 500°C. Símbolos: ■ Biomassa não tratada (Controle); ■ Biomassa tratada com 10% de ácido acético.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Este trabalho reporta os resultados da transformação termoquímica de capim elefante por pirolise rápida em diferentes temperaturas de 350 a 600°C com prévios pré-tratamentos ácidos da biomassa visando intensificar a produção de açúcar pirolítico levoglucosana e alterar os perfis de formação dos compostos pirolíticos formados. Neste contexto, três variedades de Capim Elefante foram exploradas: Napier, Canará e Capiaçú para fins comparativos. A primeira delas, em fase de desenvolvimento e avaliação agrícola experimental, mostrou a eficiência desta biomassa para a produção de levoglucosana atingindo em torno de 14 vezes mais levoglucosana a 500°C e tratamento com 10% de ácido acético, em relação à biomassa não tratada.

O tratamento ácido das biomassas, parece não apenas ter favorecido a produção de levoglucosana pela remoção dos metais alcalinos e alcalino terrosos, mas também por ter afetado a estrutura da biomassa lixiviando parcialmente hemicelulose e lignina e conseqüentemente, aumentando a disponibilidade da celulose para sua conversão em levoglucosana.

Simultaneamente, mostrou o potencial de Capim elefante como biobase para a obtenção de uma família de compostos orgânicos que tem um importante valor comercial.

As outras duas variedades: Canará e Capiaçú, desenvolvidas pela Embrapa para fins energéticos foram avaliadas variando não apenas a temperatura

de pirólise, mas também, a concentração de ácido acético e co-pirólise das biomassas. Os resultados foram igualmente atrativos desde que a variedade Canará produziu 16 vezes mais açúcar pirolítico que a biomassa não tratada e quase o dobro que a variedade Capiáçu nas mesmas condições experimentais de pré-tratamento e pirolise rápida.

Estes resultados em relação ao potencial do Canará foram confirmados por otimização numérica de acordo com a função objetivo definida como “Desejabilidade” usada neste estudo. Entretanto, a simulação numérica também apontou a necessidade de conduzir experimentos futuros que permitam explorar o efeito de outras variáveis relacionadas com a transformação termoquímica destas biomassas visando à sua implantação em escala industrial.

A importância deste trabalho fica evidente quando se pretende avaliar o potencial de novos materiais lignocelulósicos para fins de energia e assim contribuir com a cadeia produtiva da biomassa. Neste contexto, este estudo aponta para novas oportunidades de aproveitamento de capim elefante como matéria-prima não apenas para a produção de levoglucosana, mas também para uma ampla gama de outros produtos pirolíticos de valor agregado, além de seu potencial para obter biocarvão e bio-óleo que já tem sido reportado na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adesemuyi, M. F., Adebayo, M. A., Akinola, A. O., Olasehinde, E. F., Adewole, K.A., Lajide, L. (2020). Preparation and characterisation of biochars from elephant grass and their utilisation for aqueous nitrate removal: Effect of pyrolysis temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, n. 6.
- Adewale, P., Dumont, M., & Ngadi, M. (2015). Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45: 574–588.
- Agenda 2030 (2021) Plataforma Agenda 2030. Disponível em: <http://www.agenda2030.com.br/>. Acesso em: 08/05/2020.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2016) Biocombustíveis. Available at: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 27/04/2020.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (2020) Boletim trimestral de preços e volumes de combustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/btpvc/boletim-trimestral-4.pdf>. Acesso em: 07/06/2021.
- Anwar, Z., Gulfranz, 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.
- Asgher, M., Ahmad, Z., Iqbal, H. M. N. (2013). Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production. *Industrial Crops and Products* 44: 488–495.
- Balat, M., Balat, H., Oz, C. (2008) Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34: 551-573.
- Bertero, M., Gorostegui, H. A., Orrabalís, C. J., Guzmán, C. A., Calandri, E. L.,

- Sedran, U. (2014). Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses. *Fuel*, 116: 409-414. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.027>.
- Bevilqua, D. B. (2010). Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz. Dissertação (Mestrado) – Santa Maria - RS, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 87p.
- Bilba, K., Ouensanga, A. (1996). Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 38: 61-73.
- Braga, R. M., Melo, D. M. A., Sobrinho, E. V., Barros, J. M. F., Melo, M. A. F., Carvalho, A. F. M., Fontes, M. do S. B., Freitas, J. C. O. (2017). Catalytic upgrading of Elephant grass (*Pennisetum purpureum Schum*) pyrolysis vapor using WO₃ supported on RHA and RHA-MCM-41. *Catalysis Today*, 279- Part 2: 224-232.
- Bridgwater, A. V. (1999). Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, p. 3-22.
- 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, T. (2018). Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part I. *Johnson Matthey Technology Review*, 62(1): 118-130. <https://doi.org/10.1595/205651318x696693>.
- Cai, W., Liu, R. (2016). Performance of a commercial-scale biomass fast pyrolysis plant for bio-oil production. *Fuel*, 182: 677-686.
- 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.
- Cardona, C. A., Sánchez, Ó. J. (2007). Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, 98: 2415–2457.
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J. M., Hampichavant, F., Cansell, F., Aymonier, C. (2011). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35: 298-307. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>.
- 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.
- Collard F. X., Blin J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of

- cellulose, hemicelluloses and lignina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38: 594-608.
- Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., Chiralt Boix, A. (2018). Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 191: 205-215.
- Cruz, B. C. C., Santos-Cruz, C. L., Pires, A. J. V., Rocha, J. B., Santos, S., Bastos, M. P. V. (2010) Composição bromatológica da silagem de capim-elefante com diferentes proporções de casca desidratada de maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa*). *Revista Brasileira de Ciências Agrárias. Recife*, 5(3): 434-440.
- Da Silva, A. L. e Castañeda-Ayarza, J. A. (2021). Análise macroambiental do desenvolvimento do etanol combustível de milho no Brasil. *Revisões de energia renovável e sustentável*, 135: 110387.
- David G. F. (2016). Transformação termoquímica de biomassa visando à produção de bioetanol de levoglucosana em biorreator não convencional. Tese (Doutorado) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 306p.
- 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. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.004>.
- 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. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.051>.
- David G. F., Ríos-Ríos A. M., de Fátima Â., 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 and Products*, 134: 382-387 doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.034>.
- David, G. F., Pereira, S. de P. S., Fernandes, S. A., Cubides-Roman, D. C., Siqueira, R. K., Perez, V. H., Lacerda, V., (2021). Fast pyrolysis as a tool for obtaining levoglucosan after pretreatment of biomass with niobium catalysts. *Waste Management*, 126: 274-282.
- De Conto, D., Silvestre, W.P., Baldasso, C., Godinho, M. (2016). Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. *Bioresource Technology*, 218: 153-160.
- Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30: 219-230. [https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(04\)80660-x](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(04)80660-x)
- 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).
- de Moraes, R. F., Quesada, D. M., Reis, V. M., Urquiaga, S., Alves, B. J. R., Boddey,

- R. M. (2012). Contribuição da fixação biológica de nitrogênio no capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.). *Plant Soil*, 356: 23–34. <https://doi.org/10.1007/s11104-011-0944-2>.
- Deresz, F. (1999) Utilização do capim-elefante sob pastejo rotativo para produção de leite e carne. Juiz de Fora, Embrapa-CNPGL, 29p. (Circular técnica 54).
- de Wild, P. (2015). Biomass Pyrolysis for Hybrid Biorefineries, pp. 341-368.
- de Wild P. J., Huijgen, W. J. J., Kloekhorst, A., Chowdari, R. K., Heeres, H. J. (2017) Biobased alkylphenols from lignins via a two-step pyrolysis – Hydrodeoxygenation approach. *Bioresource Technology*, 229: 160-168.
- Dias, D. F. S. (2019). Análise técnico-econômica e ambiental de processo integrado de bioetanol-biodiesel e transformação termoquímica de biomassa. Tese (Doutorado) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), 222p.
- Dhyani, V., Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129: 695-716.
- EMBRAPA, Agroenergia (2012). Biorrefinarias: cenários e perspectivas. (S. Vaz Jr, Ed.).
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2013). Jornal Eletrônico do ILPF. EMBRAPA Cerrados, 04, 11. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/17002039/nova-cultivar-decapim-elefante-apresenta-produtividade-30-maior>. Acesso em: 17/04/2020.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2016). Soluções tecnológicas: Capim Elefante – BRS Capiaçú.
- Encinar, J. M., González, J. F., Martínez, G., Román, S. (2009). Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2): 197-203, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.018>.
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética; Nota Técnica. Análise de conjuntura dos biocombustíveis – Ano 2020. Disponível em https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-615/NT-EPE-DPG-SDB-2021-03_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_ano_2020.pdf. Acesso em 10 de julho de 2021.
- Eseyin, A. E., Philip, H. Steele (2015). An overview of the applications of furfural and its derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry*, 3: 42-47.
- Esterer A. K. (1967). Separating lewogucosan and carbohydrate acids from aqueous mixtures containing the same-by solvent extraction. United States Patent Office, USA.
- FAO (2013) FAO statistical yearbook 2013 world food and agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Romep. 307.
- Ferreira, S. D., Lazzarotto, I. P., Junges, J., Manera, C., Godinho, M., Osório, E., (2017). Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. *Energy Conversion and Management*, 153: 163-174.

- Ferreira, V. F., Rocha, D. R., da Silva, F. C. (2009). Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. *Química Nova*, 32 (3): 623-638.
- Fontes, M. D. S. B., Melo, D. M. A., Fontes, L. A. O., Braga, R. M., Costa, C. C., Martinelli, A. E. (2019). Ex situ catalytic biomass pyrolysis using mesoporous Ti-MCM-41. *Environmental Science and Pollution Research*, 26: 5983-5989.
- Fontoura, C. F., Brandão, L. E., Gomes, L. L. (2015). Elephant grass biorefineries: towards a cleaner Brazilian energy matrix?. *Journal of Cleaner Production*, 96 (1): 85-93.
- 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.
- García-Peréz, M., Chaala, A., Roy, C. (2002). Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 65: 111-136.
- Garcia-Perez, M., Wang, S., Shen, J., Rhodes, M., Lee, W. J., Li, C. Z. (2008). Effects of Temperature on the Formation of Lignin-Derived Oligomers during the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass. *Energy & Fuels*, 22(3): 2022-2032 doi:10.1021/ef7007634.
- Garcia, R. A., Cabeza, M., Rahbek, C., Araújo, M. B. (2014) Multiple Dimensions of Climate and Their Implications for Biodiversity. *Science*, 344:486-493.
- Garside, M. (2019). Global production capacity of acetic acid 2018 e 2023. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1063215/acetic-acid-production-capacity-globally/>. Acessado em 20/07/2021.
- Genin, C. (2021) Meta brasileira de antecipar a neutralidade climática é gesto importante, mas contradiz as ações climáticas atuais do governo. Disponível em: <https://wribrasil.org.br/pt/blog/clima/meta-brasileira-de-anteciparneutralidade-climatica-e-gesto-importante-mas-contradiz>. Acesso em: 05/06/2021.
- Grand View Research, (2020). Acetic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Vinyl Acetate Monomer, Purified Terephthalic Acid, Acetate Esters, Ethanol), By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/acetic-acid-market>. Acessado em 20/07/2021.
- Guiochon, G., Guillemin, C. L. (1988). Chapter 13 Quantitative Analysis By Gas Chromatography Basic Problems, Fundamental Relationships, Measurement of the Sample Size, in: Guiochon, G., Guillemin, C. L. (Eds.) *Journal of Chromatography Library*, Elsevier, pp. 563-586.
- Gunnarsdottir, I., Davidsdottir, B., Worrell, E., Sigurgeirdottir, S. (2021) Sustainable energy development: History of the concept and emerging themes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 141: 110770.
- 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 (1): 106140.

- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R. (2012). Perception of climate change. *Proceedings of National Academy of Science*, 109: 2415-2423.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.008>.
- Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106(9): 4044-4098.
- Intergovernment Panel on Climate Changes (IPCC, 2018). Aquecimento Global de 1,5°C. Relatório especial do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) sobre os impactos do aquecimento global de 1,5°C acima dos níveis pré-industriais e respectivas trajetórias de emissão de gases de efeito estufa, no contexto do fortalecimento da resposta global à ameaça da mudança do clima, do desenvolvimento sustentável e dos esforços para erradicar a pobreza. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/07/SPM-Portuguese-version.pdf>. Acesso em 22 de julho de 2021.
- Islam, M. R., Parveen, M., Haniu, H. (2010). Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. *Bioresource Technology*, 101(11): 4162-4168. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.137>.
- Islam, Z. U., Klykov, S. P., Yu, Z., Chang, D., Hassan, E. B., Zhang, H. (2018). Fermentation of Detoxified Acid-Hydrolyzed Pyrolytic Anhydrosugars into Bioethanol with *Saccharomyces cerevisiae* 2.399. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 54: 58-70.
- Itabaiana Junior, I., Nascimento, M. A., Souza, R. O. M. A., Dufour, A., Wojcieszak, R. (2020). Levoglucosan: a promising platform molecule?. *Green Chemistry*, 22: 5859–5880.
- Janoszka, K., Czaplika, M. (2019). Methods for the determination of levoglucosan and Other sugar anhydrides as biomass burning tracers in environmental samples – A review. *Journal of Separation Science*, 42:319-329.
- Jarboe, L. R., Wen, Z., Choi, D. W. (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. 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.
- Juchelková, D., Corsaro, A., Hlavsová, A., Raclavská, H. (2015) Effect of composting on the production of syngas during pyrolysis of perennial grasses. *Fuel*, 154: 380-90.
- 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.

- Kamatou G. P., Vermaak, I., Viljoen, A. (2012). Eugenol-From the Remote Maluku Islands to the International Market Place: A Review of a Remarkable and Versatile Molecule. *Molecules (Basel, Switzerland)*,17: 6953-6981.
- Kawamoto H., Morisaki H., Saka S. (2009). Secondary decomposition of levoglucosan in pyrolytic production from cellulosic biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85: 247-251
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.08.009>.
- Kersten, S., Garcia-Perez, M. (2013). Recent developments in fast pyrolysis of ligno-cellulosic materials. *Current opinion in biotechnology*, 24(3): 414-420.
- Kim, J. S. (2015). Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil-- a review. *Bioresource Technology*, 178: 90-98.
- Korhonen, J., Honkasalo, A., Seppälä, J. (2018). Circular economy: the concept and its limitations. *Ecological economics*, 143: 37-46.
- Kuzhiyil, N., Dalluge, D., Bai, X., Kim, K.H., Brown, R.C. (2012). Pyrolytic Sugars from Cellulosic Biomass. *Chem Sus Chem*, 5: 2228-2236.
- Lee, M., Tsai, W., Tsai, Y., Lin, S., (2010). Pyrolysis of napier grass in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88: 110-116.
- Li, Q., Steele, P.H., Mitchell, B., Ingram, L.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*, 8 (2): 1868-1880.
- Li, Q., Hu, G. (2016). Techno-economic analysis of biofuel production considering logistic configurations. *Bioresource Technology*, 206: 195-203.
- 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. (2013). Fermentation of levoglucosan with oleaginous yeasts for lipid production, *Bioresource Technology* 133, 183-189.
- Liaw, S. S., Perez, V. H., Zhou, S., Justo, O. R., 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 (Print)*, 109: 140-151.
- Mamleev V., Bourbigot S., Le Bras M., Yvon, J. (2009) The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis: Interdependence of the steps. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84: 1–17.
- Manera, C., Perondi, D., Barcellos, T., Godinho, M. (2020). CO₂ gasification of elephant grass: Effect of Ni/mayenite catalyst on dry reforming of tar. *Biomass and Bioenergy*, 143: 105829.
- MAPA. (2021). Sustentabilidade/Agroenergia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em 08 de junho de 2021.

- Marengo, J., Soares, W. (2003). Impacto das modificações da mudança climática Síntese do Terceiro Relatório do IPCC. Condições climáticas e recursos hídricos no Norte do Brasil. Chapter 6 in *Clima e Recursos Hídricos 9*. Associação Brasileira de Recursos Hídricos/FBMC-ANA. Porto Alegre, Brasil, 209-233.
- Marques, F. (2009). O alvo é o bagaço: Subproduto abundante da indústria da cana dá vantagem competitiva ao Brasil na busca do etanol de segunda geração. *Pesquisa FAPESP*, 163, 17.
- Mckendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83:. 37-46. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00118-3)
- Mesa-Pérez, J. M., Cortez, L. A. B., Marín-Mesa, H. R., Rocha, J. D., Peláez-Samaniego, M. R., Cascarosa, E., (2014). A statistical analysis of the auto thermal fast pyrolysis of elephant grass in fluidized bed reactor based on produced charcoal. *Applied Thermal Engineering*, 65: 322-329.
- Mohan, D., Pittman, C. U., Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20: 848-889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
- Mohammed, I. M., Abakr, Y. A., Kazi, F. K., Yusuf, S., Alshareef, I., Chin, S. A., (2015). Pyrolysis of napier grass in a fixed bed reactor: effect of operating conditions on product yields and characteristics. *Bioresources*, 10: 6457-6478.
- Mohammed, I. Y., Abakr, Y. A., Yusup, S., Kazi, F. K. (2017). Valorization of Napier grass via intermediate pyrolysis: Optimization using response surface methodology and pyrolysis products characterization. *Journal of Cleaner Production*, 142: 1848-1866.
- Mohammed, I. Y., Kazi, F. K., Yusup, S., Alaba, P. A., Sani, Y. M., Abakr, Y. A. (2016). Catalytic intermediate pyrolysis of napier grass in a fixed bed reactor with ZSM-5, HZSM-5 and zinc-exchanged zeolite-a as the catalyst. *Energies*, 246: 1-17.
- Moraes, M. S. A., Georges, F., Almeida, S. R., Damasceno, F. C., Maciel, G. P. da S., Zini, C. A., Jacques, R. A., Caramão, E. B. (2012) Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw. *Fuel Processing Technology*, 101: 35-43.
- Nascimento, S. A., Rezende, C. A. (2018). Combined approaches to obtain cellulose nanocrystals, nanofibrils and fermentable sugars from elephant grass. *Carbohydrate Polymers*, 180: 38-45.
- Oasmaa, A., Solantausta, Y., Arpiainen, V., Kuoppala, E., Sipilä, K., (2010). Fast pyrolysis bio-oils from wood and agricultural residues. *Energy Fuels*, 24: 1380-1388.
- Ojha, D. K., Viju, D., Vinu, R., (2020). Fast pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass of varying compositions. *Energy Conversion and Management X*, 10: 100071.
- Ortiz, A. P., Segura, F. J. N., Jabalera, R. S., Paula, M. M. da S., Campo, E. A. D., Gutiérrez, J. S., Bretado, M. A. E., Collins-Martínez, V. (2013). Low temperature

- sugar cane bagasse pyrolysis for the production of high purity hydrogen through steam reforming and CO₂ capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 12580-12588.
- Park, Y. K., Heo, H. S., Lee, H. W., Park, S. H., Jung, S. C., Park, S. S., Seo, S. G. (2012). Wild reed of Suncheon Bay: Potential bio-energy source. *Renewable Energy*, 42: 168-172. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.025>.
- Patwardhan, P. R., Satrio, J. A., Brow, 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. Analytical and Applied Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 114: 127-137.
- Pereira Jr., N., Couto, M. A. P. G., Santa Anna, L. M. M. (2008). Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In Series on Biotechnology. Escola de Química - UFRJ, Rio de Janeiro, 2: 45.
- Pham, L. K. H., Ngo, S. D., Tran, T. T. V., Kongparakul, S., Reubroycharoen, P., Chaiya, C., Vo, D. N., Guan, G., Samart, C. (2019). Integrated catalytic hydrodeoxygenation of Napier grass pyrolysis vapor using a Ni₂P/C catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140: 170-178.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W., Ying, X. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48: 87-92.
- Qian, Q., Zhang, J., Cui, M., Han, B. (2016) Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO₂ and H₂. *Nature Communications*, 7: 11481.
- Qu, T., Guo, W., Shen, L., Xiao, J., Zhao, K. (2011). Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (18): 10424-10433. <https://doi.org/10.1021/ie1025453>.
- REN 21. (2020) Renewables 2020, Global Status Report. 367 p. Disponível em: <https://www.ren21.net/gsr-2020/>. Acesso em: 06/06/2021.
- Research and Markets (2021). Phenol Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2021-2026. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/>. Acessado em 20/07/2021.
- Ritter, S. K. (2008). Lignocellulose: A complex biomaterial. *Chemical and Engineering News*, 86 (49): 10-15.
- Rizhikovs, J., Brazdausks, P., Dobeles, G., Jurkjane, V., Paze, A., Meile, K., Puke, M. (2019). Pretreated hemp shives: Possibilities of conversion into levoglucosan and levoglucosenone. *Industrial Crops and Products* 139: 111520 doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111520>.
- Rocha, G. J. M., Gonçalves, A. R., Nakanishi, S. C., Nascimento, V. M., Silva, V. F. N. (2015). Pilot scale steam explosion and pre-treatments with dilute sulfuric

- acid: Comparative study aiming at the saccharification of sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 74: 810 – 816.
- Rodrigues, L. R. A., Monteiro, F. A., Rodrigues, T. J. D. (2001). Capim elefante. In: Peixoto, A. M., Pedreira, C. G. S., Moura, J. V., Faria, V. P. (Eds.) Simpósio sobre manejo da pastagem, 17, Piracicaba, 2ª edição. Anais. Piracicaba: FEALQ, 2001, p.203-224.
- Rodríguez-Machín, L., Arteaga-Pérez, L. E., Verduyck, J., Pérez-Bermúdez, R. A., Prins, W., Ronsse, F., (2018). Py-GC/MS based analysis of the influence of citric acid leaching of sugarcane residues as a pretreatment to fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134: 465 – 475.
- Sánchez, C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances*, 27: 185-194. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.001>.
- 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.
- Scholl, A. L., Menegol, D., Pitarelo, A. P., Fontana, R. C., Filho, A. Z., Ramos, L. P., Dillon, A. J. P., Camassola, M. (2015). Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum.) pretreated via steam explosion as a carbon source for cellulases and xylanases in submerged cultivation. *Industrial Crops and Products*, 70: 280-291.
- Sheldon, R. A. (2016). Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422: 3-12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.013>.
- Silva, G. (2018). Alimentando o mundo em 2050 e além - Parte 1: Desafios de produtividade. Disponível em: <https://www.canr.msu.edu/news/feeding-the-world-in-2050-and-beyond-part-1>. Acesso em: 03/06/2021.
- Silveira-Junior, E. G., Perez, V. H., Justo, O. R. et al. (2021a). Valorization of guava (*Psidium guajava* L.) seeds for levoglucosan production by fast pyrolysis. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03506-x>.
- Silveira-Junior, E. G., Silva, N. R. F., Perez, V. H., David, G. F., Olivares, F. L., Fernandes, S. A., Justo, O. R., Simionatto, E. (2021b). Fast Pyrolysis of Peanut Husk Agroindustrial Waste: Intensification of Anhydro Sugar (Levoglucosan) Production. *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01403-3>.
- Sousa, J. F., Bezerra, M. B. D., Almeida, M. B. B., Moure, G. T., Mesa-Perez, J. M., Caramao, E. B., (2016). Characteristics of bio-oil from the fast pyrolysis of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schumach) in a fluidized bed reactor. *Journal of the American Chemical Society*, 14: 1-10.
- Strezov, V., Evans, T. J., Hayman, C., (2008). Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresource Technology*, 99: 8394-8399.
- Teixeira, M. G., Pereira, S. P. S., Fernandes, S. A., da Silva, M. J. (2020). Enhancement of levoglucosan production via fast pyrolysis of sugarcane

- bagasse by pretreatment with Keggin heteropolyacids. *Industrial Crops and Products*, 154:112680. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112680>.
- Tessini, C., Veja, M., Müller, N., Bustamante, L., Von Baer, D., Berg, A., Mardones, C. (2011). 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 doi:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.037>.
- Thompson, M. A., Mohajeri, A., Mirkouei, A. (2021). Comparison of pyrolysis and hydrolysis processes for furfural production from sugar beet pulp: A case study in southern Idaho, USA. *Journal of Cleaner Production*, 311: 127695.
- Tollefson, J. (2015). Tropical forest losses outpace UN estimates. *Nature*, 527:437-438.
- Tollefson, J., Weiss, K. (2015). Nations approve historic global climate accord. *Nature*, 528: 315-316.
- Tomei, J., Helliwell, R. (2015). Food versus fuel? Going beyond biofuels. *Land Use Policy*. 56: 320-326.
- Tsai, W. T., Lee, M. K., Chang, Y. M. (2006). Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76: 230-237.
- 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: 19/04/2021.
- Vamvuka, D., Kakaras, E., Kastanaki, E., Grammelis, P. (2003). Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel*, 82: 1949-1960. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00153-4).
- Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew Energy*, 35: 232-42.
- Vea, E. B., Romeo, D., Thomsen, M. (2018). Biowaste valorisation in a future circular bioeconomy. *Procedia Cirp*, 69: 591-596.
- Veiga, P. A. da S., Schultz, J., Matos, T. T. da S., Fornari, M. R., Costa, T. G., Meurer, L., Mangrich, A. S., (2020). Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 148: 104823.
- Ververis, C., Georghiou, K., Danielidis, D., Hatzinikolaou, D. G., et al. (2007). Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. *Bioresource Technology*, 98 (2): 296-301.
- Vidal, F. (2020) Produção e mercado de etanol. Caderno Setorial ETENE (Banco do Nordeste), Ano 5, nº 121. Disponível em:

https://www.bnb.gov.br/documents/80223/6888601/2020_CDS_121.pdf/9ab6ae84-a1f1-2fa5-0c0f-837553f9879f. Acesso em: 15/07/2021.

- Volli, V., Gollakota, A. R. K., Shu, C. M. (2021). Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS. *The Science of the total environment*, 792: 148392.
- Xiang, Z., Runge, T. (2014). Co-production of feed and furfural from dried distillers' grains to improve corn ethanol profitability. *Industrial Crops and Products*, 55: 207-216.
- 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*, 168: 1568-1583.
- 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 doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.013>.
- Wang, S., Luo, Z. (2017). Pyrolysis of biomass. Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 268p.
- Wang, S., Nam, H., Nam, H. (2020). 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.
- Wilson, A. N., Dutta, A., Black, B. A., Mukarakate, C., Magrini, K., Schaidle, J. A., Michener, W. E., Beckham, G. T., Nimlos, M. R. (2019) Valorization of aqueous waste streams from thermochemical biorefineries. *Green Chemistry*, 21: 4217-4230.
- Westerhof, R. J. M., Brilman, D. W. F., Garcia-Perez, M., Wang, Z., Oudenhoven, S. R. G., Van Swaaij, W. P. M., Kersten, S. R. A. (2011). Fractional Condensation of Biomass Pyrolysis Vapors. *Energy e Fuels*, 25: 1817-1829.
- Yang Z, Liu X, Yang Z, Zhuang G, Bai Z, Zhang H, Guo Y (2013) Preparation and formation mechanism of levoglucosan from starch using a tubular furnace pyrolysis reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102: 83-88. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.012>.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86: 1781-1788.
- 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.
- Zandalinas, S. I., Fritschi, F. B., Mittler, R. (2021). Global Warming, Climate Change, and Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination Disaster. *Trends in Plant Science*, 26(6): 588-599.
- 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, X., Yanga, W., Dong, C. (2013). Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104: 19-27.
- Zhao, C., Jiang, E., Chen, A. (2017). Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of the Energy Institute*, 90: 902-913.
- Zhou, L., Yang, H., Wu, H., Wang, M., Cheng, D. (2013a). Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. *Fuel Processing Technology*, 106: 385-391. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.003>.
- Zhou, S., Wang, Z., Liaw, S.S., Li, C.Z., Garcia-Perez, M. (2013b). Effect of sulfuric acid on the pyrolysis of Douglas fir and hybrid poplarwood: 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

Tabela 1A. Compostos do Capim Elefante Napier in natura.

Pico	Compostos	TR	Formula	M/Z	MW
1	Carbon dioxide	1,14	CO ₂	44	44
2	Propanoic acid, 2-oxo-	1,29	C ₃ H ₄ O ₃	43	88
3	2-Propanone, 1-hydroxy-	1,41	C ₃ H ₆ O ₂	43	74
4	Formic acid	1,51	CH ₂ O ₂	46	46
5	Propanal, 2-oxo-	1,58	C ₃ H ₄ O ₂	43	72
6	Acetic acid	2,15	C ₂ H ₄ O ₂	43	60
7	1,2-Ethanediol, monoacetate	2,24	C ₄ H ₈ O ₃	43	104
8	NI	3,19			
9	NI	3,44			
10	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	3,82	C ₄ H ₆ O ₃	43	102
11	Furfural	4,50	C ₅ H ₄ O ₂	96	96
12	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	4,63	C ₅ H ₆ O ₂	98	98
13	2-Butanone, 3-methyl-	5,32	C ₅ H ₁₀ O	43	86
14	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	7,00	C ₅ H ₆ O ₂	98	98
15	NI	7,57			
16	Phenol	8,19	C ₆ H ₆ O	94	94
17	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-	8,73	C ₈ H ₁₇ NO	114	143
18	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	9,55	C ₆ H ₈ O ₂	112	112
19	NI	9,86			
20	Phenol, 4-methoxy-	10,47	C ₇ H ₈ O ₂	124	124
21	NI	10,64			
22	Phenol, 3-ethyl	12,57	C ₈ H ₁₀ O	107	122
23	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	12,96	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138
24	NI	13,50			
25	Benzofuran, 2,3-dihydro-	14,00	C ₈ H ₈ O	120	120
26	NI	14,15			
27	2,3-Anhydro-d-galactosan	14,27	C ₆ H ₈ O ₄	43	144
28	5-Hydroxymethylfurfural	14,95	C ₆ H ₆ O ₃	97	126
29	2-Methoxy-4-vinylphenol	15,85	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150
30	NI	16,10			
31	Phenol, 2,6-dimethoxy-	16,81	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154
32	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)	18,77	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164
33	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	20,32	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	167	182
34	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-	20,62	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
35	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	21,16	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	180
36	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	21,82	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194
37	Levoglucozan	22,74	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162
38	NI	23,19			
39	NI	23,70			
40	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-	24,50	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	181	196
41	Desaspidinol	25,14	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	167	210
42	NI	25,99			
43	NI	27,98			
44	NI	28,76			

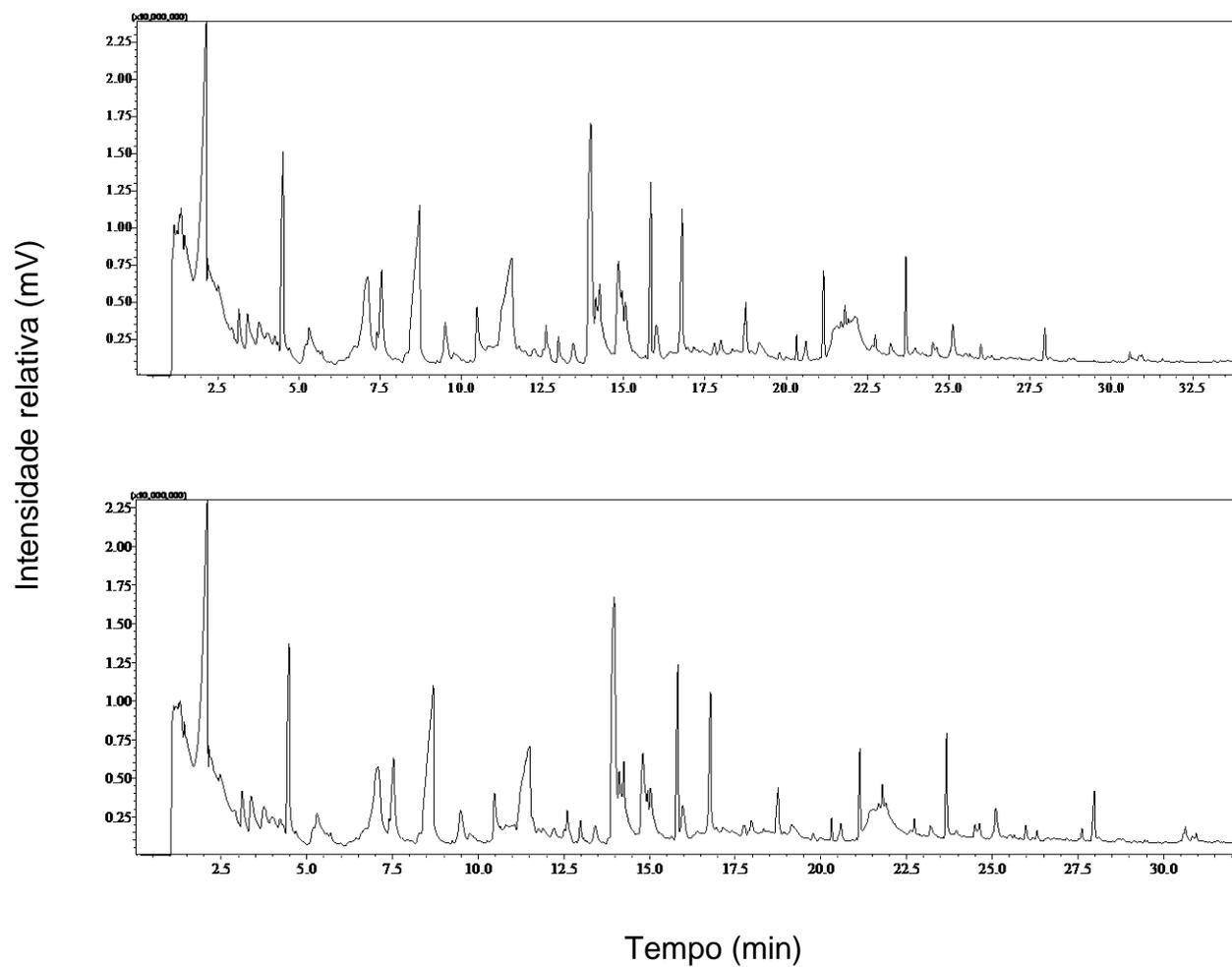


Figura 1A. Cromatograma do Capim elefante Napier in natura e pirolisado a 350°C.

Tabela 2A. Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 350°C

Peak n°	350°C		Average	STDEV
	1	2		
1	59653410.1	62259422.33	60956416.22	1842728.919
2	444064.6465	474707.767	459386.2067	21667.95832
3	1741043.434	8435129.126	5088086.28	4733433.387
4	2911878.788	1454828.155	2183353.472	1030290.383
5	1686774.747	0	843387.3737	1192729.862
6	159649411.1	146751514.6	153200462.8	9120190.112
7	10347373.74	14636564.08	12491968.91	3032915.575
8	16742898.99	18159134.95	17451016.97	1001430.052
9	9355653.535	11347242.72	10351448.13	1408266.217
10	62026671.72	52449377.67	57238024.69	6772169.566
11	8465813.131	10060215.53	9263014.333	1127412.751
12	66771059.6	54415486.41	60593273	8736709.587
13	27642415.15	35276119.42	31459267.28	5397844.052
14	117241036.4	106591294.2	111916165.3	7530504.92
15	18272873.74	16128816.5	17200845.12	1516077.408
16	19246172.73	14336352.43	16791262.58	3471767.229
17	103271975.8	69280986.41	86276481.08	24035259.07
18	8966088.889	5010986.408	6988537.648	2796679.785
19	7238832.323	4491113.592	5864972.958	1942930.547
20	8234362.626	7182969.903	7708666.265	743446.9244
21	126090438.4	103708679.6	114899559	15826293.4
22	6377650.505	4028540.777	5203095.641	1661071.419
23	11808969.7	6607594.175	9208281.936	3677927.903
24	49810624.24	25036272.82	37423448.53	17518111.89
25	6763145.455	1419174.757	4091160.106	3778757.918
26	41034745.45	7034406.796	24034576.13	24041870.03
27	13574622.22	36835111.65	25204866.94	16447649.81
28	40015671.72	11396734.95	25706203.33	20236644.26
29	3526235.354	35153607.77	19339921.56	22363929.5
30	5555070.707	13678205.83	9616638.266	5743923.927
31	16141670.71	1817892.233	8979781.47	10128440.89
32	9197812.121	3587183.495	6392497.808	3967313.548
33	4337020.202	6102847.573	5219933.887	1248628.508
34	19539468.69	16725843.69	18132656.19	1989533.315
35	3841964.646	3548836.893	3695400.77	207272.6221
36	0	0	0	0
37	94444133.33	16960783.5	55702458.41	54789002.1
38	4227722.222	2204781.553	3216251.888	1430435.065
39	19657558.59	3045010.68	11351284.63	11746845.28
40	6201397.98	19078590.29	12639994.14	9105550.006
41	11621947.47	3060689.32	7341318.398	6053723.696
42	3895912.121	2461704.854	3178808.488	1014137.684
43	6876373.737	8447557.282	7661965.509	1110994.539
44	0		0	0

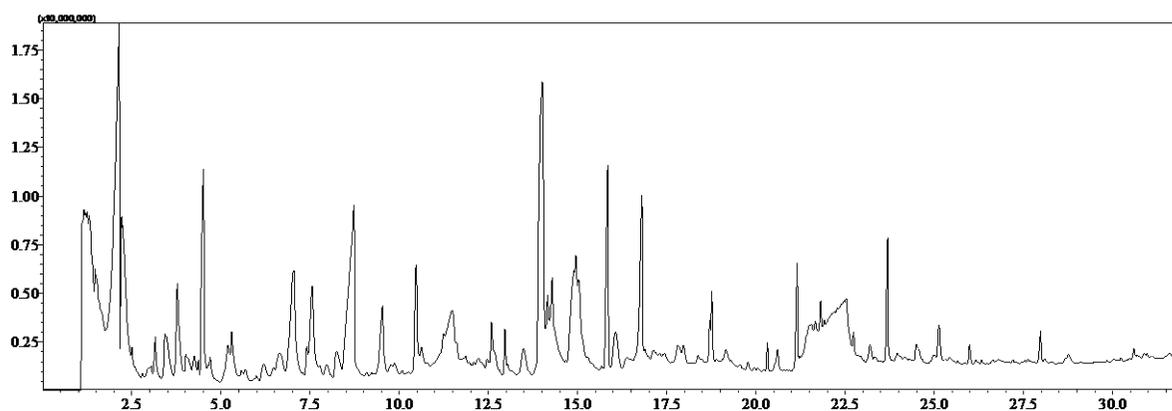
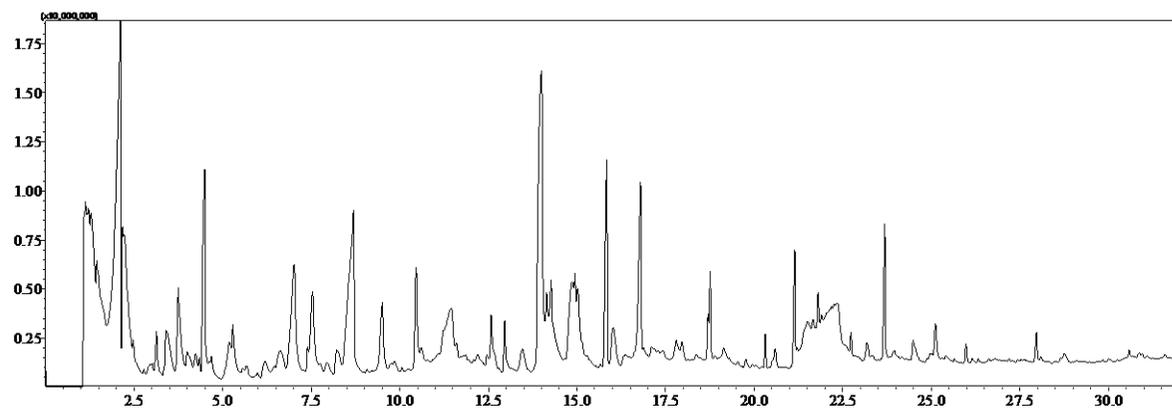


Figura 2A. Cromatograma do Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 400°C

Tabela 3A. Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 400°C

Peak n°	400°C		Average	STDEV
	1	2		
1	17092895,24	7667310,68	16788010,6	431171,9904
2	6179338,095	1408296,117	2651631,276	3099108,872
3	715820	1224023,301	2042196,485	1874536,639
4	56593,33333	19799419,42	9397252,968	9914125,931
5	4029575,238	5967835,922	3888236,412	2153749,971
6	24713546,67	138171462,1	92960824,73	60134763,28
7	135358258,1	52373388,35	78634495,61	49169118,09
8	54788415,24	1239567,961	21169129,02	29281840,66
9	6765459,048	5867751,456	11741650,3	9407168,061
10	19665344,76	25477546,6	22406877,57	2920046,326
11	40373428,57	46255353,4	40501864,18	5690358,597
12	0	1358941,748	452980,5825	784585,3838
13	3501611,429	4338342,718	3915491,446	418437,7796
14	44751756,19	45048937,86	43338287,76	2709643,276
15	16898036,19	21101366,02	17511278,94	3326138,455
16	0	8434719,417	2811573,139	4869787,526
17	71762259,05	84237509,71	72751104,01	11025291,65
18	19423689,52	15244333,98	16057786,04	3041875,966
19	0	0	0	0
20	18913684,76	19935814,56	17727275,74	2984198,472
21	0	2048766,99	682922,3301	1182856,173
22	5154780,952	4954144,66	5034480,973	106120,4569
23	6171462,857	5464641,748	6450597,048	1151189,639
24	103455881	0	37358544,61	57403993,23
25	2655769,524	104003688,3	66436079,23	55526384,87
26	4345096,19	3680597,087	3793698,4	504447,8328
27	48498447,62	6650100	19639929,98	25033627,1
28	0	33526995,15	18143892,93	16933142,8
29	37277917,14	3445494,175	13574470,44	20599948,95
30	0	0	0	0
31	37139309,52	0	12379769,84	21442390,35
32	17873485,71	5534624,272	7802703,329	9150055,183
33	3623029,524	3349709,709	2324246,411	2017490,264
34	0	4949336,893	1649778,964	2857500,988
35	15663396,19	15444896,12	10369430,77	8980854,994
36	92413898,1	3472372,816	31962090,3	52381582,09
37	20733162,86	1729473,786	7487545,548	11503588,71
38	0	3645757,282	1215252,427	2104878,948
39	0	18135800,97	6045266,99	10470709,57
40	0	4771784,466	1590594,822	2754991,046
41	6666282,857	6502808,738	4389697,198	3802467,892
42	2506408,571	3033981,553	1846796,708	1620980,22
43	4534848,571	5035362,136	3190070,236	2773993,428

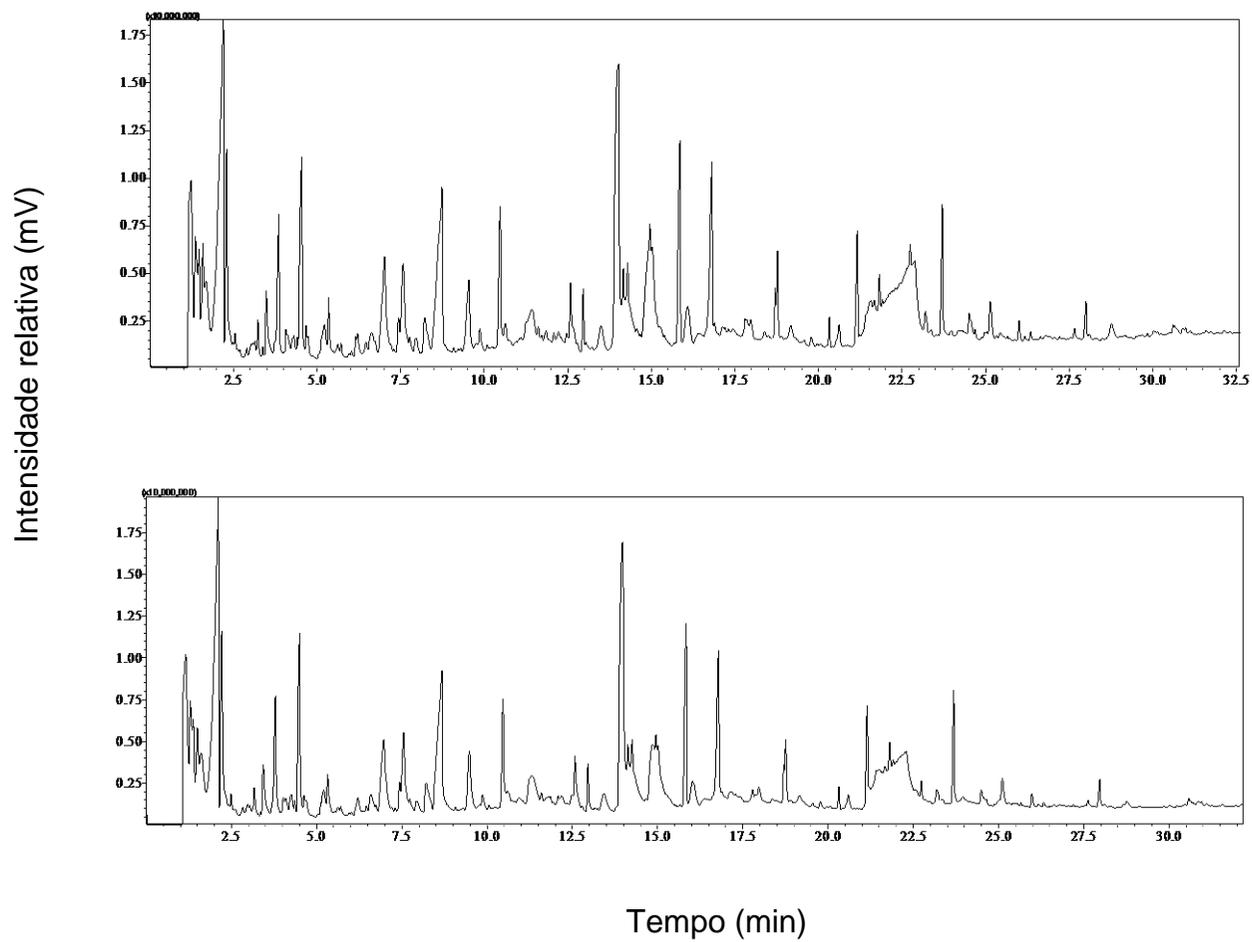


Figura 3A. Cromatograma do Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 450°C.

Tabela 4A. Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 450°C

Peak n°	450°C		Average	STDEV
	1	3		
1	60498616,5	106457342,3	83477979,39	32497727
2	9859997,087	65986089,69	37923043,39	39687141
3	4351046,602	11185824,74	7768435,672	4832918
4	6307914,563	14165928,87	10236921,71	5556455
5	3149766,019	12891046,39	8020406,206	6888125
6	152046522,3	163910879,4	157978700,9	8389367
7	30127433,98	37831937,11	33979685,55	5447906
8	1546039,806	1799457,732	1672748,769	179193,5
9	4185672,816	5306015,464	4745844,14	792201,9
10	24794221,36	27146641,24	25970431,3	1663412
11	43121962,14	42316929,9	42719446,02	569243,8
12	0	0	0	0
13	5807676,699	6390222,68	6098949,69	411922,2
14	36004027,18	39249143,3	37626585,24	2294644
15	18300918,45	30971316,49	24636117,47	8959324
16	13292091,26	14618046,39	13955068,83	937591,9
17	79495884,47	80195379,38	79845631,92	494617,6
18	21583204,85	22764073,2	22173639,03	835000
19	3229553,398	2561725,773	2895639,586	472225,4
20	27421061,17	23302826,8	25361943,98	2912031
21	0	0	0	0
22	5996081,553	10026529,9	8011305,725	2849957
23	7877577,67	8553763,918	8215670,794	478135,9
24	9246486,408	0	4623243,204	6538253
25	105776328,2	105355514,4	105565921,3	297560,2
26	3606888,35	3055111,34	3330999,845	390165,3
27	5456565,049	4334271,134	4895418,091	793581,6
28	0	62229452,58	31114726,29	44002868
29	15494443,69	42197905,15	28846174,42	18882199
30	44337876,7	12081292,78	28209584,74	22808849
31	15966904,85	40086740,21	28026822,53	17055299
32	19636502,91	18414060,82	19025281,87	864397,1
33	3887759,223	3577903,093	3732831,158	219101,4
34	3153263,107	4553737,113	3853500,11	990284,7
35	18159620,39	18685597,94	18422609,16	371922,3
36	4272555,34	3793594,845	4033075,093	338676,2
37	111736382,5	99768072,16	105752227,3	8462873
38	4349838,835	3182696,907	3766267,871	825294
39	20293680,58	21388880,41	20841280,5	774423,2
40	5720899,029	4109670,103	4915284,566	1139311
41	7514333,981	7243924,742	7379129,361	191208,2
42	3566228,155	2962512,371	3264370,263	426891,5
43	6290812,621	5271485,567	5781149,094	720773,1

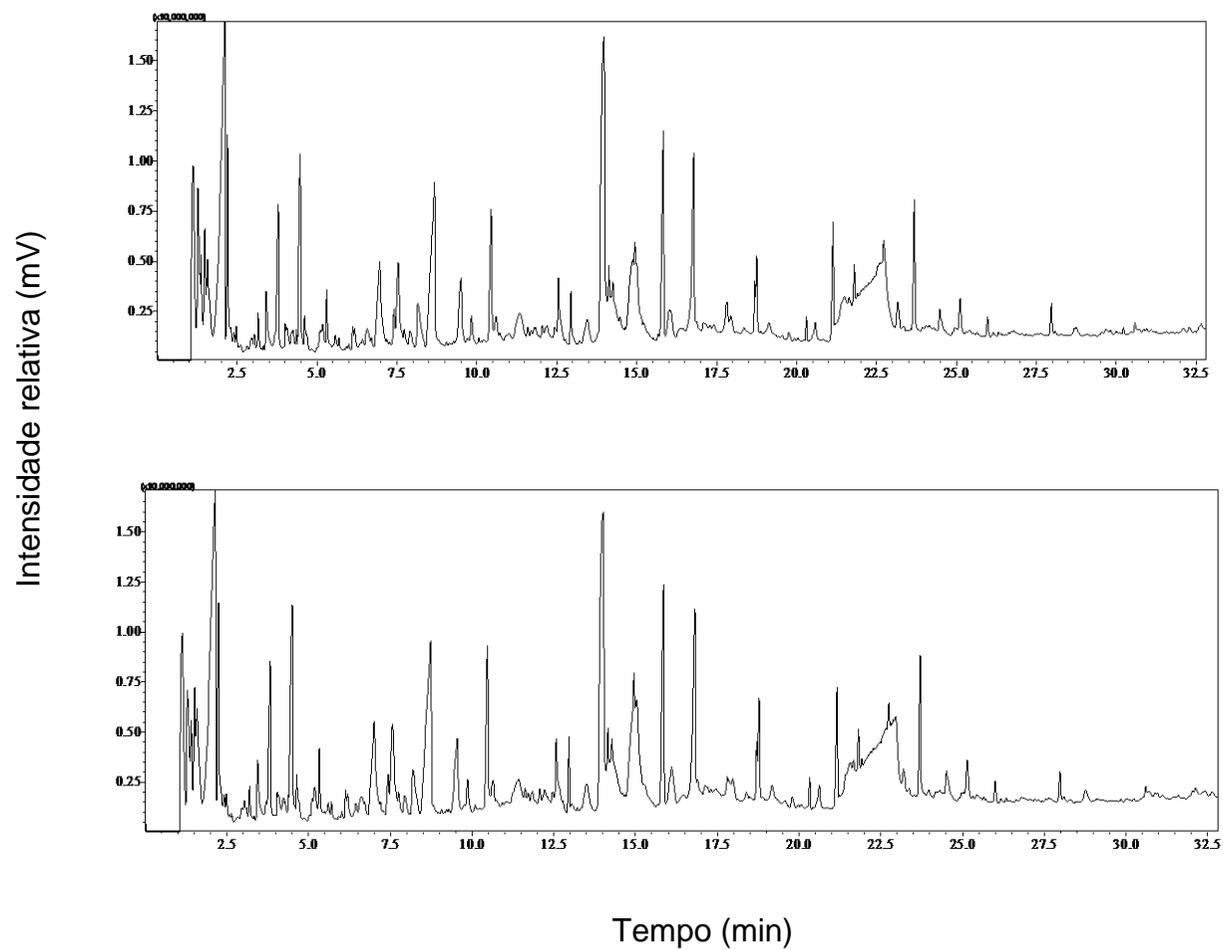


Figura 4A. Cromatograma do Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 500°C

Tabela 5A. Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 500°C

Peak n°	500°C		Average	STDEV
	1	2		
1	52494932,67	51037259,81	52650916,12	1697033,058
2	18615364,36	17738004,67	18485205,36	691372,0739
3	2612684,158	4502966,355	3722214,223	987098,2185
4	9633661,386	7932075,701	8634003,539	889005,5286
5	7504400,99	6841288,785	7392350,84	504458,1635
6	137309030,7	155765921,5	147424484,7	9355456,024
7	23013735,64	21772380,37	22720669,06	840968,3337
8	0	3616137,383	1205379,128	2087777,892
9	4245994,059	8780599,065	5571725,486	2792906,893
10	23231121,78	25369478,5	18912579,83	9392855,41
11	36806814,85	41259404,67	38922279,06	2234555,742
12	0	2580595,327	1696352,037	1469526,632
13	6045447,525	6771452,336	6438656,49	366753,3985
14	33225289,11	34090850,47	34129625,61	924334,2452
15	15622950,5	19426575,7	17383541,08	1917478,07
16	15963795,05	15320774,77	16641898,76	1760980,506
17	67918937,62	80081306,54	74232532,37	6094493,256
18	19737509,9	24463585,05	22046592,43	2364884,777
19	4204000,99	4979301,869	4570207,162	389425,7735
20	24163448,51	29893215,89	27341229,96	2915694,354
21	5844663,366	4013166,355	3285943,24	2989425,122
22	5792935,644	5788914,953	5806921,768	27779,53498
23	102153789,1	8724026,168	39233494,96	54498865,59
24	0	11868142,06	7321214,999	6402007,822
25	0	102837604,7	71045804,17	61640496,73
26	2590566,337	3441726,168	3141472,665	477743,0207
27	1692491,089	2775887,85	2230184,156	541742,8017
28	50680528,71	12103528,04	43949096,69	29070365,32
29	39560906,93	45299222,43	42949572,53	3006947,192
30	32036821,78	14825842,99	20434766,04	10049511,3
31	5219930,693	43088016,82	30168729,56	21610873,4
32	17462863,37	21423089,72	19364994,49	1984714,537
33	2875729,703	3312757,944	3277067,451	384736,0877
34	2395025,743	5681176,636	3533802,1	1860819,614
35	16681873,27	18110777,57	17576446,36	779597,6747
36	4349899,01	5096934,579	4735396,817	374093,7027
37	98231977,23	103446562,6	67226179,95	58277932,6
38	6340050,495	3517406,542	4630360,516	1502963,778
39	20026408,91	22315691,59	21468332,85	1255123,349
40	3851688,119	5997414,019	5193035,353	1169310,199
41	6526857,426	7136372,897	6855404,552	307530,6209
42	3272160,396	3670660,748	3398034,826	236331,6165
43	4565716,832	4338175,701	4525315,485	170566,3161

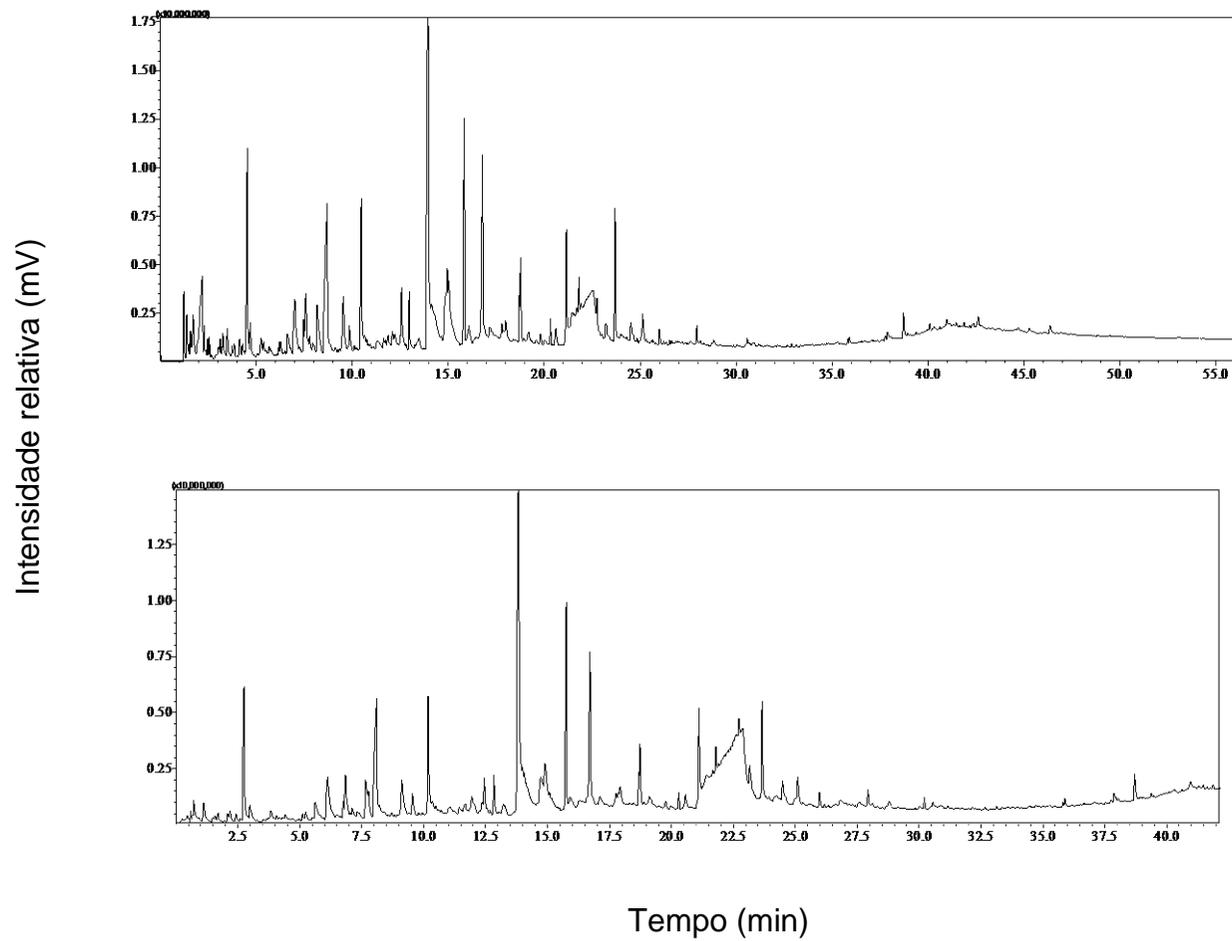


Figura 5A. Cromatograma do Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 550°C.

Tabela 6A. Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 550°C

Peak n°	550°C		Average	STDEV
	1	2		
1	8154782,075	8445341,121	8300061,598	205456,2718
2	6325324,528	6042881,308	6184102,918	199717,5161
3	593155,6604	748288,785	670722,2227	109695,6844
4	2064038,679	1641502,804	1852770,741	298777,9829
5	4280985,849	6353028,972	5317007,411	1465155,743
6	29849644,34	27809898,13	28829771,24	1442318,376
7	1937592,453	1960751,402	1949171,927	16375,84991
8	0	1738037,383	869018,6916	1228978,02
9	0	2298792,523	1149396,262	1625491,782
10	1578785,849	1720696,262	1649741,055	100345,8151
11	1689359,434	1661622,43	1675490,932	19613,02366
12	4598603,774	4391163,551	4494883,662	146682,3878
13	1055217,925	35589071,96	18322144,94	24419122,37
14	1211718,868	3754802,804	2483260,836	1798231,896
15	36359515,09	5058824,299	20709169,7	22132930,72
16	3844209,434	11360937,38	7602573,409	5315129,305
17	21890338,68	2786080,374	12338209,53	13508750,6
18	10326378,3	10425256,07	10375817,19	69917,14371
19	16427367,92	983028,972	8705198,448	10920796,8
20	60586429,25	11120379,44	35853404,34	34977779,26
21	17021545,28	57935200,93	37478373,11	28930323,35
22	3970012,264	15103457,01	9536734,637	7872534,277
23	27095853,77	3557549,533	15326701,65	16644094,55
24	7409957,547	26442656,07	16926306,81	13458150,19
25	7239545,283	7516059,813	7377802,548	195525,2993
26	107700364,2	7171885,981	57436125,07	71084368,62
27	41182467,92	106234470,1	73708469,01	45998711,86
28	41926220,75	33842815,89	37884518,32	5715830,396
29	36799505,66	42053107,48	39426306,57	3714857,47
30	19192739,62	36683670,09	27938204,86	12367955,55
31	3180133,962	19197353,27	11188743,62	11325884,39
32	4103170,755	3250708,411	3676939,583	602781,9038
33	18961466,98	4293421,495	11627444,24	10371874,43
34	4435393,396	18142399,07	11288896,23	9692316,658
35	1665672,642	4525390,654	3095531,648	2022125,999
36	2358312,264	0	1179156,132	1667578,594
37	106172237,7	136415557,9	121293897,8	21385256,8
38	2676616,981	19490470,09	11083543,54	11889189,55
39	3244212,264	2879171,028	3061691,646	258123,1335
40	20144483,02	4337132,71	12240807,86	11177484,6
41	5037602,83	2663810,28	3850706,555	1678524,809
42	6760702,83	2570609,346	4665656,088	2962843,517
43	2981966,981	755451,4019	1868709,192	1574384,265

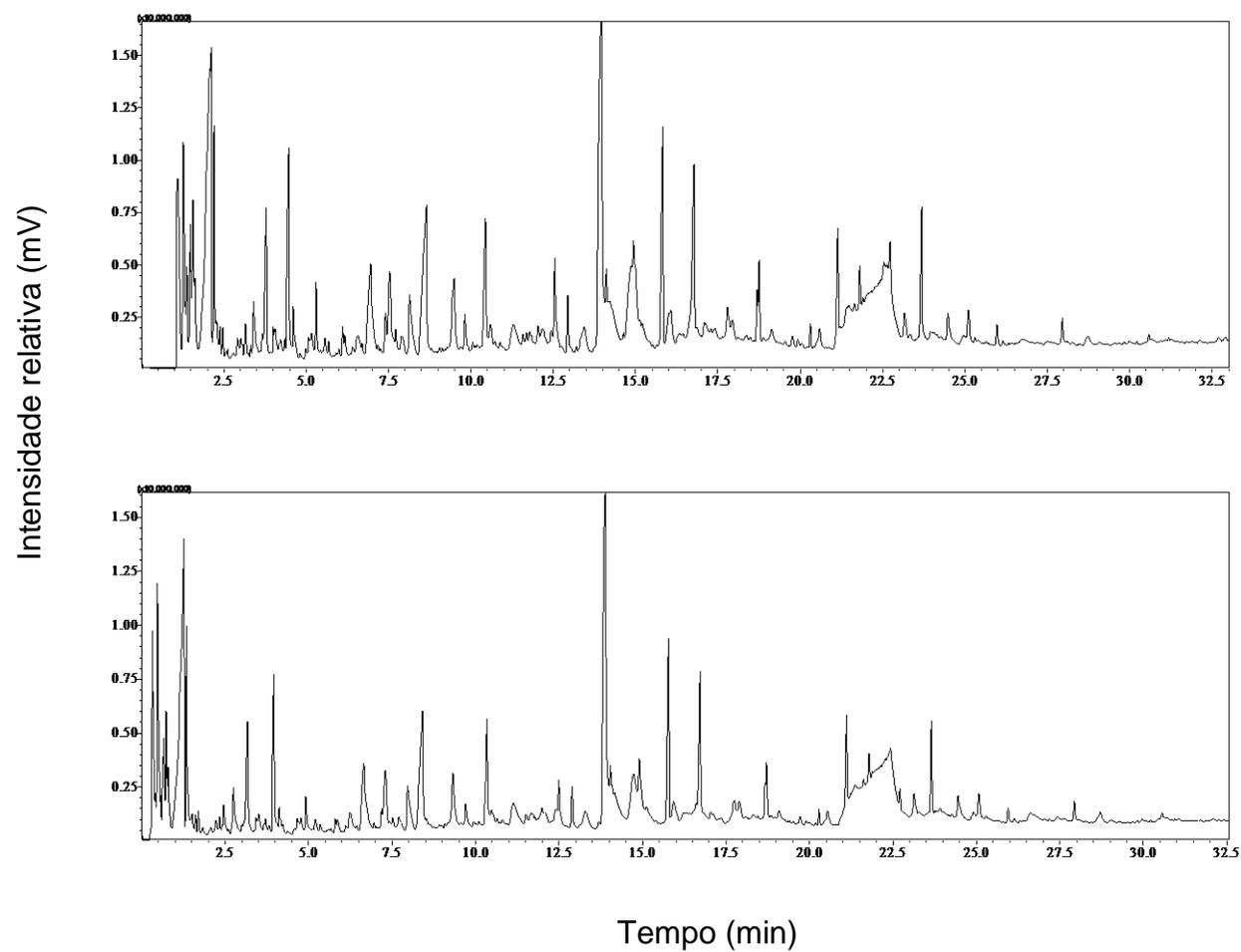


Figura 6A. Cromatograma do Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 600°C

Tabela 7A. Capim elefante Napier in natura e pirolisado à 600°C

Peak n°	600°C		Average	STDEV
	1	2		
1	45029916,04	9758860,204	25830934,89	17842225,28
2	27384898,11	1325652,041	19165716,06	15465836,67
3	4650485,849	10329775,51	7932814,898	2941341,652
4	8865017,925	2641195,918	5897570,627	3121954,416
5	9535160,377	1706231,633	4205822,173	4618293,538
6	141127836,8	19441448,98	89256572,05	62796343,71
7	17339445,28	10023125,51	15979938,96	5406806,667
8	1836615,094	537466,3265	1630780,735	1006311,338
9	2672410,377	3899648,98	4283287,433	1833056,936
10	7629440,566	939210,2041	7970866,597	7208436,3
11	20902900	3587035,714	15756086,09	10580342,28
12	32885109,43	2474893,878	13145930,84	17113406,94
13	3551316,038	652227,551	8754151,458	11613080,73
14	6700842,453	4024695,918	8523265,078	5635303,268
15	6319963,208	1020487,755	6762527,772	5975626,359
16	32643580,19	5571990,816	23139341,32	15230826,13
17	14130450,94	2582669,388	9271181,287	5987270,672
18	12158102,83	3119708,163	6177521,312	5179775,647
19	54133520,75	1236888,776	23805711,02	27288547,67
20	18342665,09	7017986,735	9752475,119	7601250,938
21	4910736,792	1874969,388	3956515,132	1804748,078
22	24057733,96	1161948,98	36844468,5	43508685,15
23	10908069,81	2083634,694	4857699,541	5245788,473
24	6146208,491	1188836,735	13261895,47	16801781,31
25	100128498,1	1308162,245	42917335,15	51224322,99
26	2996595,283	29092344,9	17848710,78	13416888,25
27	49983026,42	3185745,918	21216230,97	25178316,78
28	36855438,68	6918291,837	15174735,66	18953000,85
29	28282799,06	6950069,388	12651768,57	13700914,35
30	4156212,264	3558947,959	6434275,63	4472947,635
31	16228383,96	898466,3265	6485083,43	8468182,009
32	2767745,283	3940472,449	2236072,577	2023323,424
33	2522777,358	0	840925,7862	1456526,187
34	15679890,57	0	5226630,189	9052789,039
35	4835053,774	0	1611684,591	2791519,598
36	4085179,245	0	1361726,415	2358579,337
37	191507461,3	110548616,3	151035021,6	40479424,3
38	4715924,528	3147040,816	3224219,821	1454651,59
39	17032023,58	1059590,816	7567638,461	8386572,638
40	5068758,491	1131007,143	5780165,669	5042640,173
41	4976291,509	0	3142460,242	2734090,642
42	2817989,623	0	2237343,6	2010908,134
43	3209960,377	0	1775372,413	1631889,07

APÊNDICE B

Tabela 1B. Compostos do Capim Elefante Napier após tratamento ácido.

Pico	Compostos	TR	Fórmula	M/Z	MW
1	Carbon dioxide	1,14	CO ₂	44	44
2	Propanoic acid, 2-oxo-	1,29	C ₃ H ₄ O ₃	43	88
3	2-Propanone, 1-hydroxy-	1,41	C ₃ H ₆ O ₂	43	74
4	Formic acid	1,51	CH ₂ O ₂	46	46
5	Propanal, 2-oxo-	1,58	C ₃ H ₄ O ₂	43	72
6	Acetic acid	2,15	C ₂ H ₄ O ₂	43	60
7	1,2-Ethanediol, monoacetate	2,24	C ₄ H ₈ O ₃	43	104
8	NI	3,19			
9	NI	3,44			
10	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	3,82	C ₄ H ₆ O ₃	43	102
11	Furfural	4,50	C ₅ H ₄ O ₂	96	96
12	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	4,63	C ₅ H ₆ O ₂	98	98
13	2-Butanone, 3-methyl-	5,32	C ₅ H ₁₀ O	43	86
14	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	7,00	C ₅ H ₆ O ₂	98	98
15	NI	7,57			
16	Phenol	8,19	C ₆ H ₆ O	94	94
17	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-	8,73	C ₈ H ₁₇ NO	114	143
18	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	9,55	C ₆ H ₈ O ₂	112	112
19	NI	9,86			
20	Phenol, 4-methoxy-	10,47	C ₇ H ₈ O ₂	124	124
21	NI	10,64			
22	Phenol, 3-ethyl	12,57	C ₈ H ₁₀ O	107	122
23	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	12,96	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138
24	NI	13,50			
25	Benzofuran, 2,3-dihydro-	14,00	C ₈ H ₈ O	120	120
26	NI	14,15			
27	2,3-Anhydro-d-galactosan	14,28	C ₆ H ₈ O ₄	43	144
28	5-Hydroxymethylfurfural	14,95	C ₆ H ₆ O ₃	97	126
29	2-Methoxy-4-vinylphenol	15,85	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150
30	NI	16,10			
31	Phenol, 2,6-dimethoxy-	16,81	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154
32	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)	18,77	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164
33	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	20,32	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	167	182
34	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-	20,62	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180
35	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	21,16	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	180
36	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	21,82	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194
37	Levogluconan	22,74	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162
38	NI	23,19			
39	NI	23,70			
40	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-	24,51	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	181	196
41	Desaspidinol	25,14	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	167	210
42	NI	25,99			
43	NI	27,98			
44	NI	28,76			

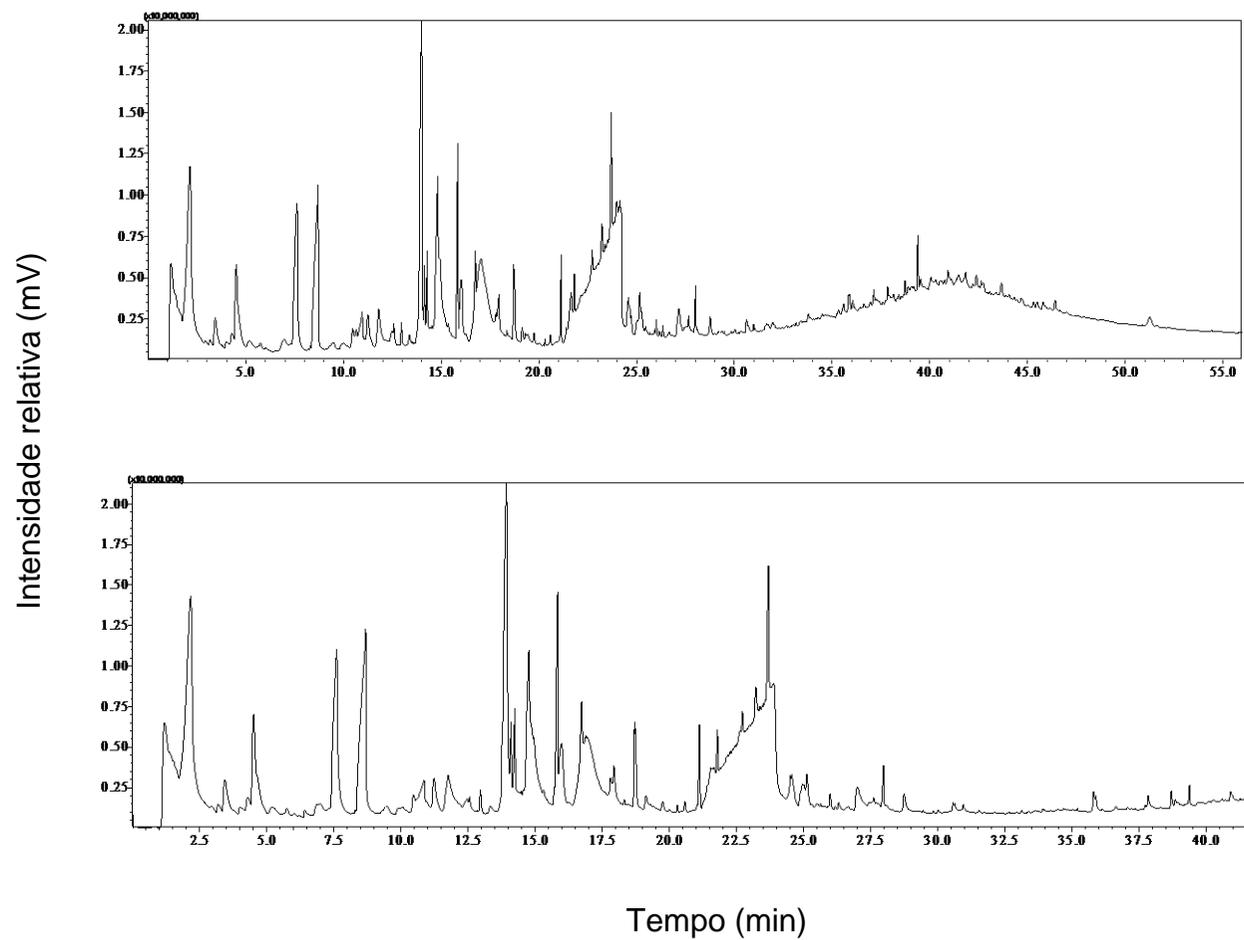


Figura 1B. Cromatograma do Capim elefante variedade Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 350°C.

Tabela 2B. Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) pirolisado à 350°C

Peak n°	350°C		Average	STDEV
	1	2		
1	32438645,5	114640405,1	61769967	45878642
2	0	180629249,5	60209750	1,04E+08
3	0	57732549,49	19244183	33331903
4	506992,929	0	168997,6	292712,5
5	0	0	1047330	1814029
6	154832741	0	99120199	86060809
7	0	0	0	0
8	12559677,8	57732549,49	28372925	25451431
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	50556385,9	0	27132699	25481456
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0
14	0	110180223,2	36726741	63612582
15	92924097	0	54167022	48340685
16	0	0	0	0
17	121112387	148166810,1	1,25E+08	21095883
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	0	1223324	2118859
21	12509396	0	4169799	7222303
22	10229864,6	0	3409955	5906215
23	4753443,43	4967506,061	4421014	768656,4
24	0	0	39970374	69230719
25	147220241	9388502,02	54364061	80428929
26	7362168,69	0	2454056	4250550
27	11588876,8	15268292,93	12757879	2175791
28	0	0	11782928	20408629
29	101471982	37260630,3	48238607	48681757
30	22494439,4	0	11388629	11249886
31	10323761,6	17938928,28	10298278	7653424
32	23101271,7	27636378,79	24061208	3204901
33	0	0	267777,6	463804,3
34	0	0	535604,8	927694,7
35	16471901	16834568,69	15119535	2662627
36	5342103,03	5002708,081	5122821	190192
37	534173521	469877076,8	3,35E+08	2,92E+08
38	0	0	0	0
39	0	0	0	0
40	21048417,2	0	1,11E+08	1,74E+08
41	6032195,96	0	3401584	3089117
42	3396656,57	12940145,45	6163711	5901347
43	0	9003039,394	4595868	4504485

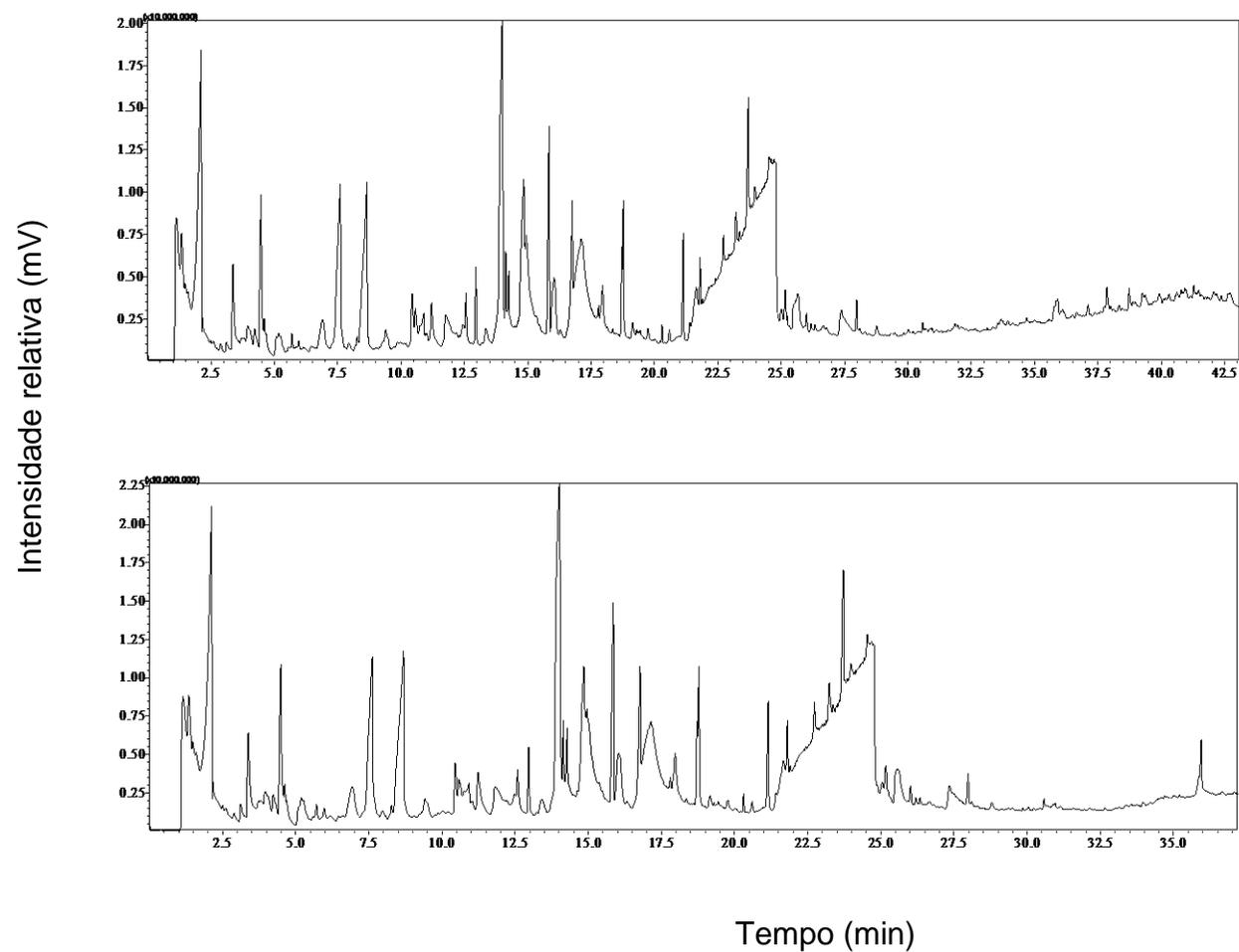


Figura 2B. Cromatograma do Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 400°C.

Tabela 3B. Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 400°C

Peak n°	400°C		Average	STDEV
	1	2		
1	45714746	44036810	44875778	1186479
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	11639517	13321191	12480354	1189123
5	0	0	0	0
6	1,25E+08	1,52E+08	1,39E+08	18741595
7	0	1175807	587903,7	831421,4
8	0	0	0	0
9	23722246	26237432	24979839	1778506
10	0	0	0	0
11	35540113	38229017	36884565	1901342
12	0	1147232	573616,2	811215,8
13	0	0	0	0
14	18711853	24246500	21479177	3913586
15	85462836	81364051	83413443	2898278
16	0	0	0	0
17	96824181	1,04E+08	1,01E+08	5241193
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	11055650	10448067	10751858	429625,9
21	0	14460169	7230084	10224883
22	6286440	6182971	6234705	73163,14
23	13663651	12831944	13247798	588106,3
24	1,44E+08	1,65E+08	1,55E+08	14748643
25	0	0	0	0
26	8635528	7321850	7978689	928910,4
27	6347219	8375344	7361282	1434101
28	30618952	30207082	30413017	291236,1
29	30263548	50630551	40447049	14401646
30	0	0	0	0
31	0	0	0	0
32	38126244	39313565	38719904	839562,9
33	2609710	2646121	2627916	25746,74
34	0	0	0	0
35	19523424	21462392	20492908	1371057
36	6987693	6951768	6969730	25403,15
37	5,91E+08	5,34E+08	5,62E+08	40818160
38	0	8888246	4444123	6284939
39	0	0	0	0
40	0	0	0	0
41	4672636	5003744	4838190	234129,3
42	4672636	3447949	4060292	865984,2
43	5555013	5863174	5709093	217902,9

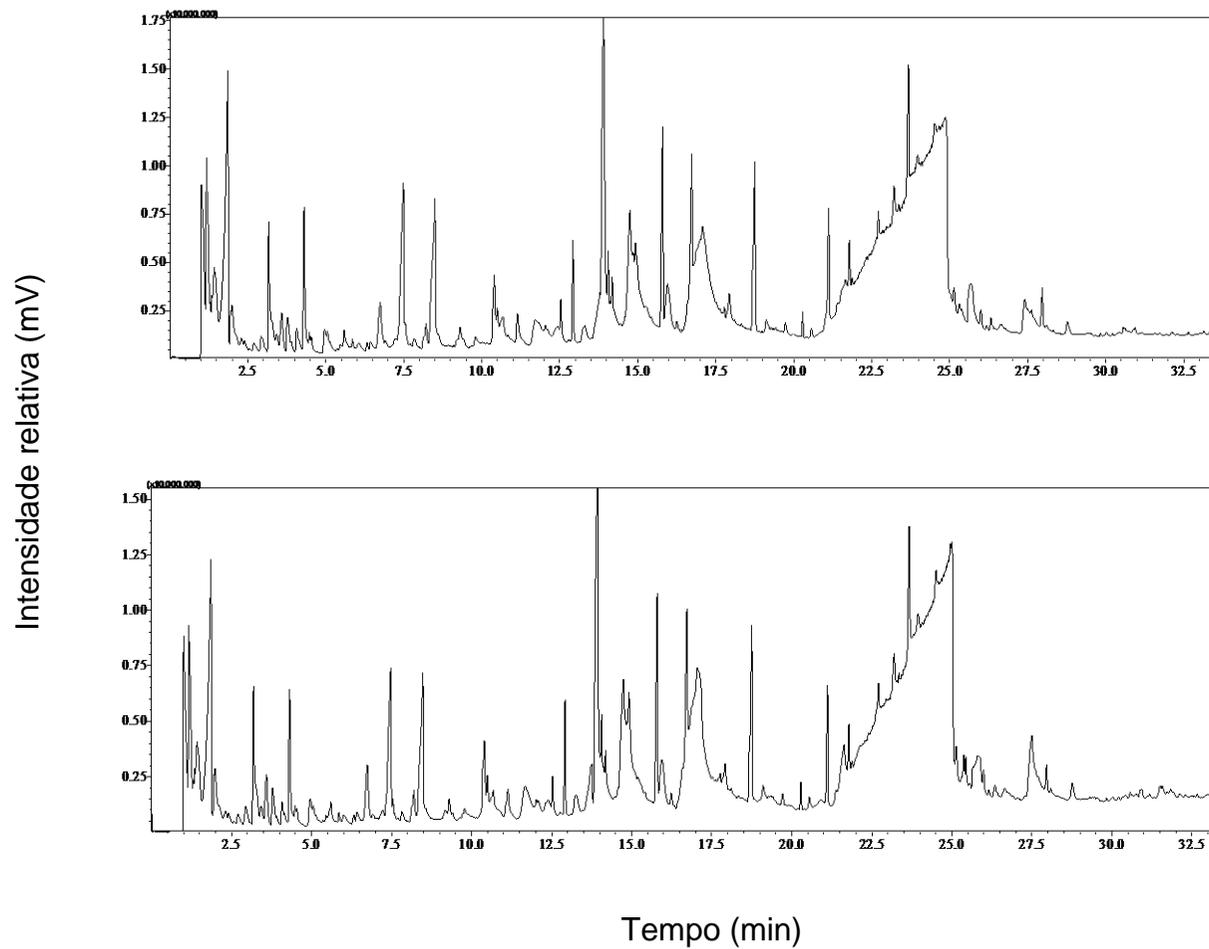


Figura 3B. Cromatograma do Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 450°C.

Tabela 4B. Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 450°C

Peak n°	450°C		Average	STDEV
	1	2		
1	40556676	36717358	44496441	10328778
2	28456658	26755447	27635919	852177
3	0	14774122	5488262	8086098
4	16879185	70271874	29442552	36220408
5	0	9516546	3172182	5494381
6	85315386	13218197	78169014	61688869
7	10595625	9839525	15128280	8513989
8	0	6053260	5900432	5825522
9	13977693	2717378	9897749	6237640
10	8792053	16777268	20358111	13711760
11	21914933	13739076	15397071	5867273
12	0	33398284	29604468	27901679
13	0	35569598	40931507	43858972
14	43228233	2099851	17922931	22143178
15	45289321	11147342	23832730	18684731
16	0	2205024	3975105	5096166
17	0	1567400	5435915	8095893
18	0	6415614	51229008	83236994
19	0	12658671	6484141	6335012
20	10419118	3448075	5838084	3968539
21	6197569	12205981	37363305	48869628
22	4323285	13200395	22480069	24171682
23	13365858	69532816	37653071	28842966
24	73699704	3428930	34266802	35915196
25	4355685	2141342	28404012	43584667
26	2399582	17820996	11114046	7904276
27	18210520	6451396	21648638	17176343
28	31771843	28037126	20679104	16087571
29	13607101	13262104	10222749	5565767
30	0	19366417	6455472	11181206
31	19951460	58557037	33155293	22004304
32	44859278	29793462	26988142	19426312
33	2806035	2609702	4739524	3520300
34	0	14632292	4877431	8447957
35	14618373	3795348	15308106	11872660
36	5242723	4589344	3277356	2857013
37	7,78E+08	7,88E+08	7,89E+08	11767777
38	6079287	16255599	7444962	8213399
39	18928336	0	6309445	10928280
40	3082031	2339061	3135371	824274,9
41	2416097	1732432	2329296	558544,3
42	1145614	21841414	7662343	12292789
43	6853927	3199804	5822877	2288898

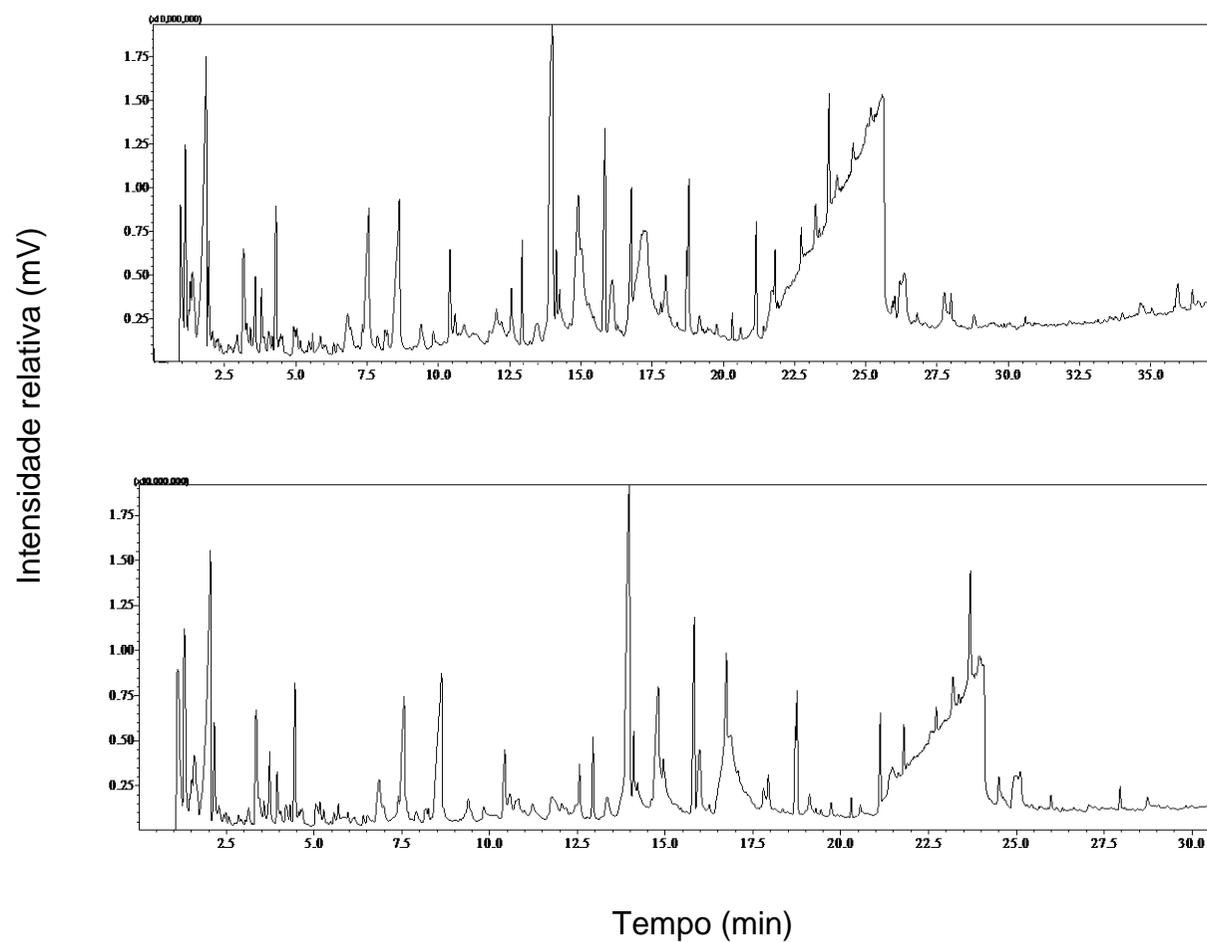


Figura 4B. Cromatograma do Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 500°C.

Tabela 5B. Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 500°C

Peak n°	500°C		Average	STDEV
	1	2		
1	39942924	46440537	45288402	4872662
2	39599357	37684797	26432185	21169809
3	1308297	1653307	2098196	1083182
4	3481767	6252272	3244680	3132871
5	11939255	0	8780008	7702672
6	1,29E+08	1,08E+08	1,25E+08	14855386
7	19292385	22674556	16704556	7601783
8	0	1719687	3448150	4564792
9	11799648	8528657	17913636	13521773
10	8356429	6237008	5745529	2888175
11	31090343	3472983	12141639	16429826
12	2102662	23137931	9502543	11822935
13	2470285	11052309	10355727	7561254
14	1572025	29278608	27718173	25401902
15	10086818	63567975	53289205	39090049
16	55075799	3076969	21860131	28847747
17	74911676	1862847	31925093	38200939
18	10120082	12936189	9054543	4509834
19	3224492	6138161	5888380	2548196
20	21633017	10953984	15700893	5437277
21	4504113	6555447	56159942	87700011
22	5557231	1E+08	38062531	53965985
23	10933169	6426239	18905673	17854674
24	16827089	30697450	33686680	18535871
25	1,46E+08	4117671	60966762	75373275
26	8713422	39047970	24956193	15281239
27	2639613	19143619	28338864	31325947
28	31723563	15561569	16317296	15042649
29	52762916	1271297	22535540	26890519
30	29592835	4599789	25335644	18968997
31	29245929	30885654	20889529	15914885
32	94548573	2996984	33808094	52604645
33	13425498	2199512	6134834	6320556
34	41946764	2620616	21710198	19688148
35	2759806	1245792	3671324	2987471
36	4005249	14750302	9115312	5391725
37	1,42E+09	5,72E+08	9,47E+08	4,33E+08
38	2909465	3710044	3751409	863370,3
39	946578,9	27210077	10261501	14701951
40	8160642	2007737	4019315	3586981
41	3880898	3244102	3910164	681166,9
42	4683985	2138268	3323447	1281886

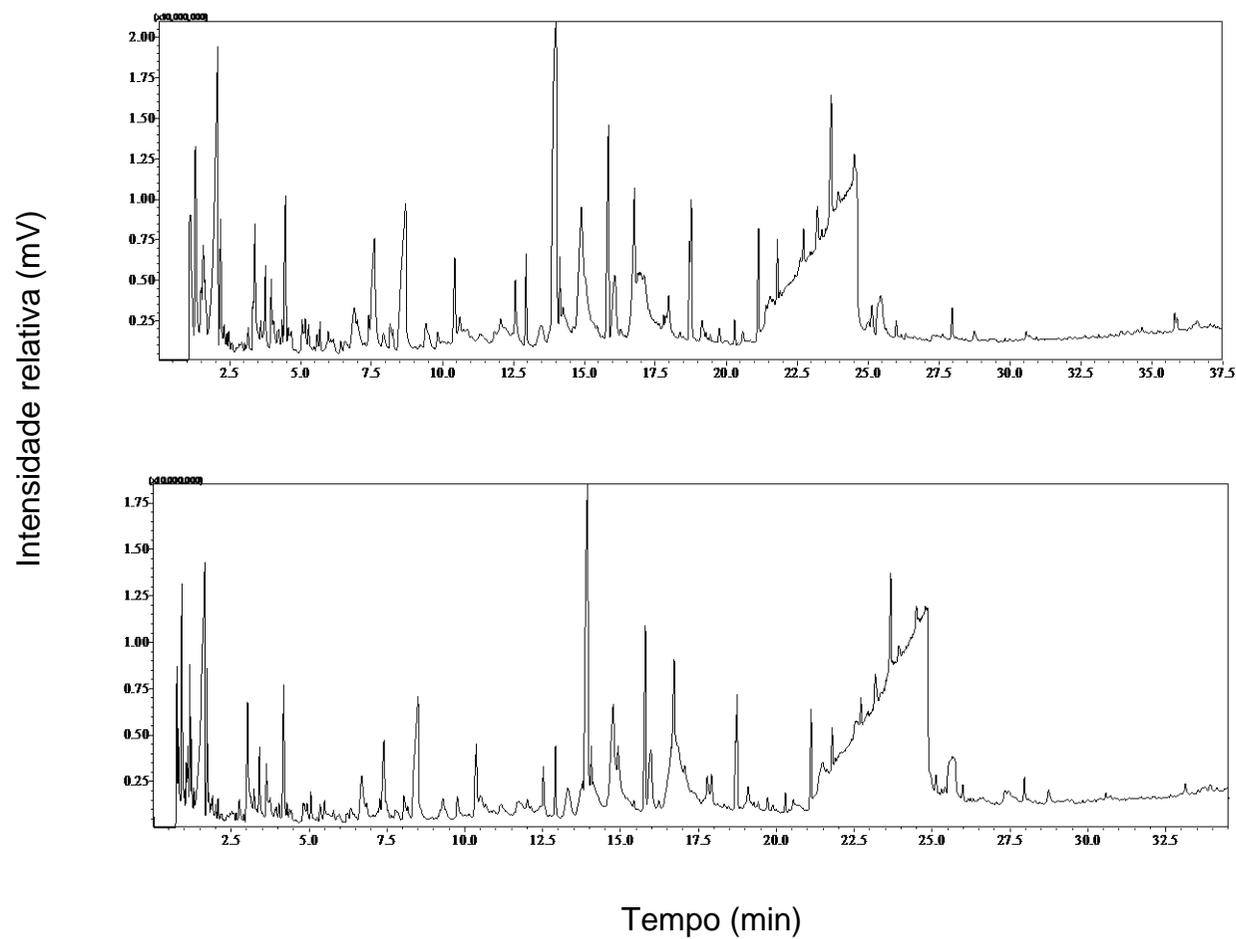


Figura 5B. Cromatograma do Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 550°C.

Tabela 6B. Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 550°C

Peak n°	550°C			
	1	3	Average	STDEV
1	51331830	11577486	31454657,9	28110566
2	45688105	4731254	25209679,4	28960867
3	4474353	21981294	13227823,8	12379277
4	6210192	10707972	8459082,03	3180411
5	1788321	3069261	2428791,27	905761,1
6	1,48E+08	0	74132540,3	1,05E+08
7	20681119	89356361	55018740,2	48560729
8	2375168	10882456	6628811,96	6015560
9	1578620	603150,9	1090885,67	689761,1
10	2783602	953129,6	1868365,84	1294339
11	3619111	1833697	2726404,22	1262478
12	8290672	2126803	5208737,61	4358514
13	20676853	17632254	19154553,4	2152857
14	2437745	1874157	2155951,15	398516,5
15	12168234	7195995	9682114,52	3515903
16	8586944	5462232	7024588,14	2209505
17	2988278	1400441	2194359,15	1122770
18	35214435	18710809	26962622	11669825
19	3297854	1242784	2270319,17	1453154
20	3011664	3091085	3051374,74	56159,06
21	2651439	2116169	2383804,11	378492,6
22	2721257	1593045	2157151,26	797766,2
23	3554346	10099972	6827159,07	4628457
24	1652685	1258766	1455725,22	278542,8
25	30683598	13597164	22140380,9	12081933
26	2422939	3317401	2870169,85	632480,3
27	49421115	43747089	46584102,1	4012143
28	4548088	2032744	3290415,64	1778617
29	9693017	3900659	6796838,3	4095816
30	99646286	12085073	55865679,4	61915127
31	12892884	4705981	8799432,11	5789015
32	21396453	8364984	14880718,7	9214640
33	13189230	12305844	12747537	624647,6
34	16065364	87062079	51563721,5	50202258
35	1,71E+08	3707459	87272051,1	1,18E+08
36	6517570	22993619	14755594,5	11650325
37	8,2E+08	8,52E+08	835977915	23264222
38	5741708	2947849	4344778,62	1975557
39	27775735	28242071	28008903	329749,8
40	2941183	1997936	2469559,38	666976
41	5587598	13076681	9332139,26	5295581
42	3503490	2906828	3205158,79	421903,8
43	0	7214514	7214513,89	0

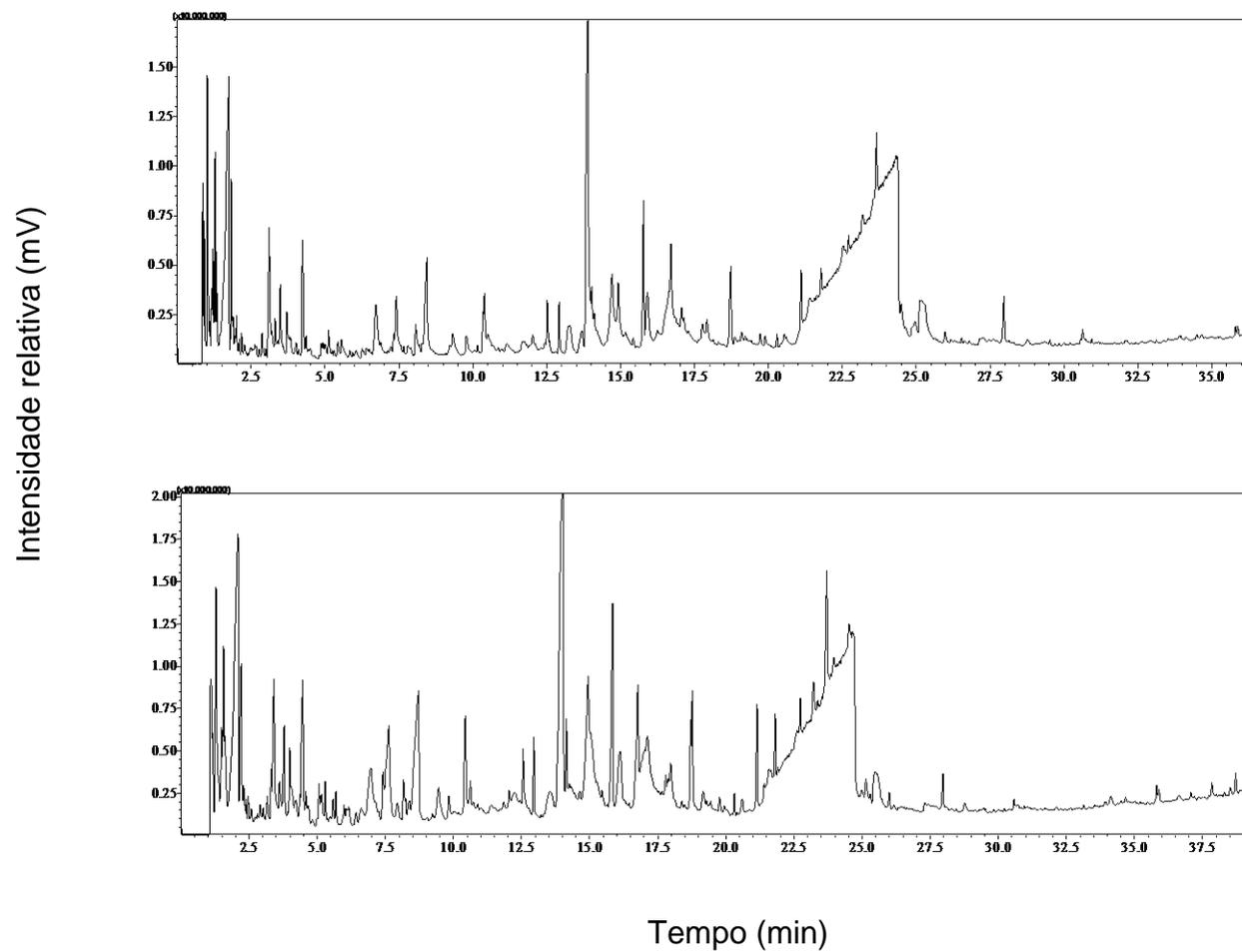


Figura 6B. Cromatograma do Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 600°C.

Tabela 7B. Capim elefante Napier tratado com ácido acético (10%) e pirolisado à 600°C

Peak n°	600°C		Average	STDEV
	1	2		
1	18788577	25467476	21451313	3539173
2	2215793	11019314	17726950	19739087
3	38447702	42874244	29353080	19710503
4	6035908	6141150	8994232	5033100
5	13624355	15148417	10245857	7211978
6	1,34E+08	1,48E+08	1,42E+08	7363570
7	19724069	25838949	22695400	3061076
8	4393419	4296209	3705719	1108011
9	15538158	23334838	13454266	11070607
10	3051331	5297847	3661853	1431923
11	11103056	14936973	11928247	2692695
12	5448270	6707965	11199277	8892442
13	25621489	31633970	20162094	14967914
14	1463811	3819464	5500461	5089783
15	2922884	2161532	3695559	2033611
16	3218163	4951100	3242012	1697289
17	2070405	3259649	10656104	13853719
18	3000063	3459993	2840377	712998,2
19	1965286	22597154	9219086	11599504
20	14234298	5585319	7822063	5637132
21	4383900	33053343	13290900	17142483
22	6940527	4857299	4950763	1944717
23	4341436	6246022	3882754	2622864
24	34285644	71762186	39168598	30447203
25	6583729	9299777	6722487	2510788
26	3362933	5122965	5637660	2571008
27	18309356	22087935	15095650	9038313
28	3387838	4384661	14412735	18239218
29	1917892	2453385	3567583	2408528
30	6111198	7138374	5679621	1715747
31	10568978	11820732	14026743	4944744
32	10528324	14295319	9522965	5346404
33	1,63E+08	1,79E+08	1,15E+08	97978520
34	5416602	8502307	6721960	1596749
35	18953986	22533471	17755237	5476899
36	48422875	56126908	92895213	70461831
37	6,58E+08	8,38E+08	7,33E+08	93749765
38	1710849	4856801	2500209	2077599
39	1638705	23692426	13200304	11065690
40	16633693	3235751	7695716	7740520
41	2416848	6762049	3787539	2578637
42	2742924	2308484	3293947	1348250
43	3112215	505983,7	2440083	1700745

APÊNDICE C

Artigo submetido

Fast pyrolysis of elephant grass: Intensification of levoglucosan yield and other value-added pyrolytic by-products

Euripedes Garcia Silveira Junior^{a,1}, Thays da Costa Silveira^{a,1}, Victor Haber Perez^{a,*}, Oselys Rodriguez Justo^b, Geraldo Ferreira David^c, Sergio Antonio Fernandes^d

^a*Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, RJ, 28013-602, Brazil.*

^b*Universidade Estácio de Sá, Campos dos Goytacazes, RJ, 28020-740, Brazil*

^c*Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória, ES 29075-910, Brazil*

^d*Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG 36570-900, Brazil.*

¹*These authors contributed equally to this work.*

**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: victorh@uenf.br

Orcid ID: <https://orcid.org/0000-0003-3483-5471>

Abstract

The aim of this paper was to intensification of levoglucosan yield from elephant grass by fast pyrolysis and show the biomass potential as bio-base to obtain other value-added by-products. As strategy, the biomass was subjected to acid-pretreatment at 90°C prior pyrolysis. The experiments were carried out in GC-MS coupled to a pyroprobe reactor at 350-600°C, resulting in more than 30 formed compounds such as pyrolytic sugars, organic acids, ketones, aldehydes, furans and phenolic compounds. The acid treatment seems to have contributed to the hemicellulose and lignin reduction, e.g., around 2 and 2.4 times, respectively. Consequently, the cellulose relative content in the biomass increased from 25.7 to 66.6%, contributing to around 11-fold increase in the content levoglucosan, regarding to untreated biomass. In fact, this acid treatment resulted essentially in: a) the removal of the alkali and alkaline earth metals confirmed by ICP and b) the biomass morphological changes confirmed by FTIR and SEM; favoring in both cases the levoglucosan yield and change other value-added by-products formation after fast pyrolysis. In addition, the liquid fraction showed a reduction in the oxygenated compounds formation, which are responsible for several undesirable properties of bio-oil as biofuel. Thus, the attained results can contribute to the elephant grass agribusiness chain for energy purposes.

Keywords: Elephant grass; fast pyrolysis; process intensification; levoglucosan; value-added by-products

1. Introduction

Lignocellulosic biomass is the third largest source of energy on the planet, and one of the most abundant renewable carbon sources in nature, making them very suitable candidates for the production of biofuels and other value-added products [1]. Levoglucosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), an anhydrosugar derived mainly from cellulose through thermochemical transformation processes by fast pyrolysis of lignocellulosic biomass from

different sources [2-8], including agro-industrial wastes [9-15], is a relevant example of a value-added product from biomass, that has been the subject of intense research activity due to its potential as substrate to produce products by fermentation and renewable fuels [16-18].

Fast pyrolysis is a well-known process that occurs in a temperature range of 350 to 600°C, at high heating rates and short biomass residence time in the absence of oxygen. This process, basically results in biochar, non-condensable gases (CO, CH₄, CO₂) and a liquid fraction from condensable gases that forms bio-oil, a dark colored, viscous liquid whose composition contains a mixture complex of phenolic compounds, organic acids, ketones, aldehydes, furans and anhydro-sugars, among which is levoglucosan [8-10, 15].

Nowadays, the main challenges for obtaining levoglucosan and other value-added pyrolytic products must be focused in the: a) diversification of lignocellulosic raw material sources according to their national and regional availability, including a wide variety of agro-industrial residues which present negative impacts on the environment; b) evaluation of strategies to intensification the yield/ dried biomass for a particular compound regarding to total pyrolytic products formed and simultaneously, c) improve the downstream processing and their applications.

Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) is a plant belonging to the Poaceae family traditionally used as fodder for animal feed, but it is a biomass that is under intense research activity as an alternative source of energy, production of biochar and bio-oil. In this context, it has attracted interest as an energy crop due to its high productivity, production cycle, low need for additional nutrients in the soil for its growth, easy adaptation to edaphoclimatic conditions of different locations and properties for energy use according to their low ash and high carbon and hydrogen content [19]. It has been studied satisfactorily as biomass to obtain biochar [19-26], bio-oil [19-21, 23, 24, 27-30] and syngas [19, 31, 32] by fast pyrolysis and

gasification, respectively (Table 1). The bio-oil production by fast pyrolysis of elephant grass reached yield about 53% [20] when biomass is subjected to pre-treatment steps and optimization of pyrolysis conditions, this yield can be up to 70 mass % of the biomass and also in the quality of bio-oil [2], maximizing the production of desirable products, such as anhydrosugar production and other add-value pyrolysis-derived products as proposed in this work.

Table 1 here

Thus, the aims of this work were to show results that value elephant grass as a source of lignocellulosic biomass for the production of levoglucosan as well as altering the formation profile of the different pyrolytic derivatives detected during the thermal transformation of this biomass. The strategy employed was to evaluate acetic acid as an organocatalyst for biomass pretreatment followed by fast pyrolysis. Acetic acid can also be obtained from biomass and is commercially available as an organocatalyst, versatile, easy to handle, inexpensive, chemical stability and recyclable, to remove lignin and metals.

2. Material and Methods

2.1. Materials

Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) was collected from the Experimental Agricultural Unit from the Center of Sciences and Agricultural Technologies/State University of Northern of Rio de Janeiro (UENF), Campos dos Goytacazes city, Rio de Janeiro State, Brazil. All chemicals including standards used in this work were analytical grade and purchased from Merck.

2.2 Biomass preprocessing

Elephant grass samples were firstly washed using deionized water to remove impurities and debris, and subsequently dried in a vacuum oven (model Q819V2, Quimis, Brazil) at 0.085 MPa and 60 °C to removed its moisture content until constant weight. Then, the biomass was

ground in a knife mill, Wiley type, (model TE-650, Tecnal, Brazil) until obtaining an average particle size distribution equivalent to 30 mesh (around 0.595 mm) according to ASTM D5644-01.

2.3 Biomass acid washing pretreatment

Prior to fast pyrolysis, samples of the dried biomass were pretreated with acetic acid (10 wt%) at 90 °C for 10 min, under 200 rpm. Then, pretreated biomass was washed with deionized water until reaching pH 7 and then subjected again to drying process at 60 °C in a vacuum oven (model Q819V2, Quimis, Brazil) at 0.085 MPa until constant weight [15].

2.2 Experimental procedure

2.2.1. Fast pyrolysis of elephant grass

The biomass samples were subjected to fast pyrolysis in a Single-Shot Pyrolyzer (Frontier Lab Inc., Fukushima, Japan) connected to a GC-2010 Plus system with a GCMSQP2010 Ultra spectrometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) according to the procedure described previously [15]. Experiments were carried out in duplicate and the pyrolytic compounds formed were identified using the NIST Mass Spectral Search Program (2.0) coupled with the NNIST/EPA/NIH (NIST 11 s) and Wiley 7v100 Mass Spectral Data Libraries. The yield of the all pyrolytic products formed (%) was calculated based on the amount of pyrolyzed biomass (around 0.5 mg) for standardization of the formed compounds content and followed by ‘‘Internal Normalization of Peak Areas Method’’ for quantitative analysis as describe by Guiochon and Guillemin [33] considering the area of the target component peak as a proportion of the total area from all detected peaks.

2.3 Analytical Methods

2.3.1 ICP-OES Analysis

The AAEM contents of both untreated and treated peanut husk samples were quantified using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) (ICPE-9000,

Shimadzu, Kyoto, Japan) with auto sampling according to previously described procedure [15].

2.3.2. Biomass analysis by FTIR Spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was carried out using a Shimadzu, IRAffinity-1 model in the wavenumber range of 4000 to 400 cm^{-1} . The spectrophotometer was programmed for 40 scans per reading. The biomass samples in FTIR were measured using the Potassium Bromide (KBr) pellet method. Briefly, the biomass samples were mixed into KBr powder (1:5 ratio), homogenized and extruded under 8 ton-force for 2 min for making pellets applied in FTIR spectroscopy. The IR Solution software was used to record and process the spectra obtained.

2.3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Samples of acid-treated and non-treated elephant grass (50 mg of dried biomass powder each) were mounted on carbon adhesive tape affixed to aluminum 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 microscope (Carl Zeiss, Germany) at 15 kV. Micrographs were obtained at a magnification of 3670 \times and 5790 \times for a comparative structural analysis of cell units and tissue patterns.

3. Results and discussion

3.1 Identification of elephant grass pyrolysis products

Fig. 1a shows the potential of elephant grass as a bio-base to obtain a wide range of value-added pyrolytic products as identified in Table 2 for untreated biomass. Then, the biomass was subjected to acid pretreatment as a strategy alter the pyrolytic products formation profiles and conveniently to intensify the formation of anhydrous sugars (Fig. 1b, Table 3), essentially anhydrosugars as principal products, based in satisfactory results from previous studies using acetic acid for pretreatment several biomasses prior pyrolysis

[9, 10, 15, 34]. In fact, as can be observed in Fig. 1 the formation profiles of the pyrolytic compounds, before and after acid pretreatment, were different.

Fig. 1 here

Table 2 here

Table 3 here

3.2 Levoglucosan production

Fig. 2 shows in addition to the 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose (Levoglucosan) produced, other anhydrosugars formed in the volatile fraction as a function of pyrolysis temperature, such as: 1,3-Di-O-acetyl- α - β -D-ribofuranose; D-(+)-Melezitose; 1,6-anhydro- β -D-Glucofuranose. It is already known that levoglucosan is the main cellulose-derived pyrolytic product which is basically formed by cellulose fragmentation due to depolymerization and dehydration reactions [5, 9]. However, 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 [35]. Also, as shown in Fig. 2 the levoglucosan production was higher at all pyrolysis temperatures for treated biomass with acetic acid (10 wt.%), reaching a maximum yield around 54.3 % at 500 °C (Fig. 2a), e.g., approximately 11-fold greater amount of anhydrosugar formed per pyrolyzed biomass according to the attained pyrograms (Fig. 1). As explained above, elephant grass has been extensively studied in pyrolysis processes just with focus in the biochar and bio-oil production (Table 1). However, more recently we evaluated the effect of pre-treatment of this biomass with 3 wt% niobium oxalate for 1h at 23°C in water followed by fast pyrolysis achieving a moderate 4.15-fold increase in levoglucosan yield compared to untreated biomass [36].

Fontes et al. (2019) analyzed the profile of the compounds formed in the pyrolysis of elephant grass, among the formed compounds, benzofuran was main product, with an area percentage of 24.7%, while levoglucosan presented only 3.53% of area percentage, yield well below than found in our study (around 54%).

Fig. 2 here

In addition, the increase in levoglucosan production after acid treatment of biomass from other sources and using different types of organic and/or inorganic acids has also been investigated and reported in the literature [8, 9, 11, 13-15, 34, 37] as illustrated in Table 4. However, elephant grass has not yet been explored to obtain high yields of levoglucosan as was verified in our study. The results show this biomass as being very attractive for this purpose, since levoglucosan yield per weight of treated biomass was superior to that of almost all studies shown in Table 4 for the different biomasses.

Table 4 here

It is also known that this increase in anhydrosugar yield per dry mass of biomass has been attributed to the leaching or passivation of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) present in the biomass after acid treatment and in fact we have observed experimentally in our study that, Ca values of 3.53 mg/kg biomass/ untreated biomass were reduced to 1.08 mg/kg biomass, whereas for K and Mg (19.4 and 3.13 mg/kg biomass, respectively) their content were totally removed. Similar results have been reported in the literature for different biomasses subjected to acid pretreatments of different types [6, 8, 9, 11, 15, 34]. AAEMs catalyze pyranose ring fragmentation reactions during pyrolysis, thus decreasing the yield of pyrolytic sugars and increasing the yield of oxygenated compounds [38, 39].

On the other hand, another aspect that has been calling our attention is about the biomass acetic acid pretreatment seems to be partially hydrolyzing hemicellulose and lignin, resulting in a higher concentration in the cellulose content and, consequently, favoring the formation of levoglucosan in the liquid fraction. As can be seen in Table 5, we obtained 2.6-fold increase in the cellulose content in the volatile fraction when the biomass was pretreated under the adopted conditions. We had already observed similar results in previous studies of fast pyrolysis, but using agro-industrial residues such as guava seeds and peanut shells pretreated with acetic acid [15, 34] and inclusive in sugarcane bagasse pretreated with heteropolyacids [40].

Table 5 here

To validate the results in Table 5, samples of elephant grass, pretreated with acetic acid and untreated, were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), whose representative spectrum is illustrated in Figure 3. Then, the adsorption bands were associated with the functional groups of the compounds for comparative purposes. Showing typical signs of alkenes, esters, aromatics, ketones and alcohols, of which are represented in Table 6 [41-43]. Comparing the spectra of Fig. 4 it is possible to observe a reduction in the peak intensity in all areas of the spectrum of the pretreated biomass, suggesting qualitative changes in the biomass structure after acid pretreatment that can be attributed to partial removal of hemicellulose and lignin [36, 40]. On the other hand, it is also possible to observe a wide range of transmittance in the regions between 3410 and 3430 cm^{-1} , 2918 and 2914 cm^{-1} and 1716-1714 (m) corresponding to the molecular vibrations of the functional groups OH, CH and C=O present in the acids, alcohols, alkyl, aliphatic, aromatic, ketone, carbonyl and ester characteristic of compounds present in hemicellulose. The characteristic peak of the pyranose ring present in the cellulose was identified at 1068 cm^{-1} for untreated biomass and 1049 cm^{-1} for pretreated biomass. Finally, comparing hemicellulose and cellulose, a large difference was found in the fingerprint region, which comprises the range between 1510 and 460 cm^{-1} and characteristic of the functional groups OH, C-C, C-O present in the phenolic compounds of lignin.

Fig. 3 here

Table 6 here

In addition, analysis by SEM corroborates the results observed by FTIR (Fig. 3) for the treated biomass. In Fig. 4a for the untreated elephant grass biomass it clearly shows that the fibers made up of sclereids have a thick, intact and well-ordered appearance, which are chemically interconnected by calcium and magnesium pectates (middle lamella). However, after the acid pretreatment of the biomass (Fig. 4b), it is possible to observe morphological changes due to cell wall distortion, thus suggesting evidence of the partial removal of the middle lamella.

Fig. 4 here

The diversity of products obtained by fast pyrolysis of elephant grass shows its potential as a raw material for the development of new bioprocesses. However, when we think about the practical possibility of an elephant grass biorefinery or any other biomass, it is not difficult to understand that the efficiency of separation and purification of specific products is a very complex problem. In general, after fast pyrolysis, the separation of the formed biochar (around 12% of the biomass) from the pyrolytic gases is a simple step, while the separation/purification of the condensable fraction (around 75% of the biomass) can be performed through subsequent fractional condensation steps, e.g., using two condensers that basically generate crude bio-oil in the first condenser and an aqueous fraction containing C1-C4 chemicals and acetic acid, in the second condenser [44]. Bio-oil is a complex mixture of chemical compounds and high oxygen content, including sugars whose extraction is desirable as it favorably contributes to the quality of the bio-oil as green fuel. Several solvents including water and other organic chemicals such as ethanol, methanol, isopropanol, ether, and ethyl acetate have been used for levoglucosan extraction from bio-oil, but extracts obtained may also contain 5-hydroxymethylfurfural, furfural, aldehydes, acetic acid and several phenols, among others, due to the low specificity of solvents. Depending on the application of levoglucosan, traces of these compounds that constitute impurities need to be also removed. For example, when it is used as a fermentation substrate to produce by-products, these undesirable compounds behave as cell growth inhibitors [17, 18]. Thus, several detoxification strategies have been used to remove these undesirable chemicals, which include in addition to solvent extraction, filtration by activated carbon before the crystallization steps, and sometimes it is necessary to combine two or more procedures [17]. On the other hand, when this sugar with a high degree of purity is required, one can resort to the procedure described by Esterer [45] in which, the aqueous mixture containing levoglucosan of pyrolytic products is treated with an azeotrope-forming solvent,

to then remove the water by azeotropic distillation and finally, after selective extraction with methyl isobutyl ketone, the levoglucosan is recovered through a crystallization step.

The production of levoglucosan is an emerging issue due to its commercial value, which can exceed \$150/g pure sugar, and also due to its potential to attain other high added-value products by fermentation. Some examples are bioethanol [17, 46, 47] styrene [48], lipids also known as single cell oil [17, 18] and citric acid [49] using levoglucosan as carbon source by different microorganisms by fermentation. In addition, other potential applications of levoglucosan have been reported in the past by Longley and Fung [50] aiming at the synthesis of a wide family of high value chemicals, including biopolymers, polysaccharides, glucosides, biodegradable plastics, and several pharmaceutical and natural products, among others, based on the reactivity of their hydroxyl groups and the strained 1,6-anhydro ring, either through catalytic processes to incorporate levoglucosan-based ligands or the chiral building block in the asymmetric chemical synthesis.

3.3 Other pyrolytic products

In order to compare the yields of the products of interest between pretreated and untreated biomass, other pyrolytic products formed at 500 °C. were grouped into acids, furans, ketones and phenols which are derived from cellulose, hemicellulose and lignin respectively (Fig. 5 to 7). As anhydrosugars case, the yield of other pyrolytic products derived from hemicellulose and lignin were also affected by acid pretreatment and partial removal of hemicellulose and lignin. The detected products were also shown in Tables 2 and 3, and have been also grouped according to their chemical functionality. However, according to the proposal of this work, although the effect of the acid pretreatment of biomass can conveniently change the formation profile of pyrolytic compounds, for example, favoring the formation of anhydrous sugars, despite the decrease or increase of other derivatives, in this topic the greatest relevance is given by the presence in the liquid fraction of different products with added value and that can be, therefore, separated/recovered for different industrial applications.

Fig. 5 shows the formation profile of some oxygenated compounds containing basically organic acids: 2-oxopropanoic acid, methanic acid, and acetic acid. Among these, acetic acid is the most important compound which is also the main compound derived from hemicellulose and its formation occurs from the o-acetylxylylan and 4-o-methylglucuronic units of this fraction [6]. As it can be seen, there was a decrease in the compounds formed from the biomass pretreated with acetic acid. In this case, depolymerization appears to be occurring to a lesser degree according to the data in the Fig. 5 and the amount of hemicellulose calculated after pyrolysis is occurring greater depolymerization which justifies the lower concentration of acetic acid, due to the reduction or passivation of alkaline and earth alkaline metals in acid-pretreated samples [6, 8, 37] or even due to partial loss of hemicellulose (Table 5 and Fig. 3).

Fig 5. here

According to Grand View Research [51], the size of the global acetic acid market was valued at \$9.30 billion in 2020 and is expected to grow at an annual growth rate of 5.2 % up to 2027 resulting in around \$13.41 billion. The global production capacity of acetic acid should be around 22 million metric tons by 2023 [52] and its technology production is currently via methanol carbonylation [53], with some of its main derivatives being vinyl acetate monomer, acetic anhydride, acetate esters and purified terephthalic acid. However, acetic acid is also produced by fermentation for food purposes essentially as Vinegar (aqueous solution containing up to 12% acetic acid). In this context, the acetic acid production from biomass including agroindustrial wastes can be an attractive way respect to chemical process. It is a pyrolytic product derived from acetate groups of hemicellulose and can be separated from a pyrolytic aqueous phase by using azeotropic distillation or through a pervaporation process. Fig. 6 shows the formation profile of furans and ketones. Among furans, only four compounds were identified in the liquid fraction, such as: furfural, dihydrobenzofuran, 5-

hydroxymethylfurfural and 5-methyl-2(3H)-furanone. Dihydrobenzofuran is the most abundant furan in crude biomass, but furfural is a very important product as it is a precursor to a range of furan-based chemicals. Regarding ketones, identified in the pyrograms (Table 2 and 3), there was a reduction of almost 54% after biomass acid pretreatment for almost all products, except for 3-methyl-2-butanone and 2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one that showed a significant increase (Fig. 6) as well, for hydroxyacetone; guaiacylacetone, 3',5'-dimethoxyacetophenone and acetosyringone which have been fully reduced.

Fig. 6 here

Furfural and its derivatives have important applications as precursor to a range of furan-based chemicals, solvents, fuel and gasoline additives, among others [54] which price can be approximately \$1500/ton [55]. According to Xiang and Runge [56] furfuryl alcohol production is one of the most important application since this represents 62% of total furfural consumption. The commercial production of furfural is by the acid hydrolysis of pentosan polysaccharides from several sources [54], however, have been reported that pyrolysis is a cheaper process and with lower environmental impacts than hydrolysis pathway for their production [55]. Its recovery is usually done by stripping distillation [57], but extraction using macro-porous resins at low temperature and mild conditions has also been explored, with yields above 70% [14].

Fig. 7 shows the production of phenolic compounds for biomass pretreated and untreated with acetic acid. These phenols derived from lignocellulosic lignin are compounds that contain a complex mixture of monomeric and oligomeric phenols. But, as in the previous cases, the removal of minerals through acid washing, as well as the partial removal of hemicellulose and lignin contributed to a decrease in the yields of these compounds (Fig. 7a) while other phenolic derivatives had their yields increased (Fig. 7b). According to the results, the formation of different phenolic compounds in the volatile fraction was constituted by

guaiacols (4-methoxyphenol; 2-methoxy-4-methylphenol; 4-vinylguaiacol; isoeugenol; methyleugenol; methoxyeugenol), alkylphenols (phenol, 3-ethylphenol) and syringols (2,6-dimethoxyphenol) [58]. In some cases, the reduction of these phenols can be interesting when it comes mainly to the extraction and purification of levoglucosan in bio-oil, since they are present in liquid extracts, greater effort must be made as a detoxification strategy [5, 17, 18].

Fig. 7 here

The global market for phenolic compounds is expected to reach around \$40 billion by 2028 [59]. Within this scenario, in the particular case of phenol the market reached a value of around US\$23 billion in 2020, with a forecast moderate growth of around 4 % until 2026 [60]. Phenolic compounds obtained from elephant grass pyrolysis can be a renewable alternative to replace fossil chemicals. Phenol is the base of all phenolic compounds which after purified can be highly reactive in the synthesis of phenolic resins [61] bisphenol A, alkyl phenyls, among others, while, monomeric phenolic compounds such as cresol, eugenol and vanillin, are also high value-added chemicals. Vanillin, for instance can be used as food flavoring, whereas eugenol is also considered safe as a food additive but it can be used in a wide range of other applications such as a pharmacological and agricultural agent [62]. Oligomeric phenols can also be used in the synthesis of phenol resins [61]. According to the de Wild [57, 58], the separation of the lower boiling monomeric phenols from the oligomeric fraction can be achieved by evaporation, fractional steam distillation, vacuum distillation, liquid–liquid extraction, or combinations of these operations and the individual phenols can be recovered from the monomeric phenol mixture by vacuum distillation. For instance, phenol and catechol can be separated by processes of liquid–liquid extraction, distillation, and recrystallization to attain around 97 wt% purity [63].

Finally, Fig. 8 shows the formation profile of oxygenated compounds produced after fast pyrolysis of elephant grass at different temperatures. As already reported in the literature [64, 65] bio-oil can contain between 42 to 48% by weight of oxygenated compounds which include acids, aldehydes, ketones and phenols. These compounds contribute to the low quality of bio-oil and must therefore be reduced, for example, through catalytic hydrogenation processes in order to improve its properties as a green fuel, such as: high calorific value, high stability, low corrosivity and adequate viscosity, among others [29]. In our study, the pretreatment of biomass with acetic acid favored the reduction of these compounds in all the studied fast pyrolysis temperature ranges, however, the greatest reduction, around 48%, was achieved when the pyrolysis was carried out at a temperature of 500 °C. However, some oxygenated compounds are valuable chemical products [64, 66], which can be isolated from bio-oil through physicochemical processes and commercialized according to their value-added.

Fig. 8 here

The mechanism of formation of furans, ketones, aldehydes, and aliphatic compounds is due the pyran ring's higher stability is ascribed to the reaction mechanism for the formation of each compound group, and the cleavage of β (1 \rightarrow 4)-glycosidic linkage, oxygen and C-5 position, in the cellulose molecules with a higher degree of intramolecular rearrangement and polymerization resulted in decreased anhydrous sugars [67].

4. Conclusions

This work reports the results of the thermochemical transformation of elephant grass by fast pyrolysis at different temperatures, prior to acid pre-treatment of the biomass in order to alter the formation profiles of pyrolytic compounds. With this strategy, the content of anhydrosugar levoglucosan produced resulted in 11-fold greater than the value found for the untreated biomass at 500 °C pyrolysis temperature. These results are important when one

intends to assess the potential of new lignocellulosic materials for energy purposes and thus contribute to the biomass production chain. In this context, this study points to new opportunities for elephant grass as feedstock to attain levoglucosan and a wide range of other value-added pyrolytic products, in addition to its potential to obtain biochar and bio-oil, as previously reported in the literature.

Acknowledgments

We are grateful to the following Brazilian agencies for their 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), Foundation Research Support of the Espírito Santo State (FAPES-process nº. 355/2018), Grants Program of the Estácio de Sá University for Research Productivity and National Council for Scientific and Technological Development for support the Research Fellowships to VHP (CNPq-Process No. 315389/2020-6) and SAF (CNPq-Process No. 310860/2018-0), respectively.

Author information

Contributions

Euripedes G. Silveira Junior¹ and Thays da Costa Silveira¹: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft. **Victor Haber Perez:** Conceptualization, Writing-Review & Editing, Supervision, Project administration and Funding acquisition. **Oselys Rodriguez Justo:** Conceptualization. Review & Editing **Geraldo F. David:** Methodology, Formal analysis, Review & Editing **Sergio A. Fernandes:** Formal analysis and Review & Editing, Funding acquisition.

Note: ¹These authors contributed equally to this work.

Ethics declarations

Conflict of interest

The authors have no conflicts of interest to declare that are relevant to the content of this article.

Data availability

All data that support this study are available upon request to the corresponding author.

Ethical approval

Not applicable

References

- [1] D.K. Ojha, D. Viju, R. Vinu, Fast pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass of varying compositions, *Energy Conversion and Management*: X 10 (2021) 100071.
- [2] M. Garcia-Perez, S. Wang, J. Shen, M. Rhodes, W.J. Lee, C.-Z. Li, Effects of Temperature on the Formation of Lignin-Derived Oligomers during the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass, *Energy & Fuels* 22 (2008) 2022-2032.
- [3] H. Kawamoto, H. Morisaki, S. Saka, Secondary decomposition of levoglucosan in pyrolytic production from cellulosic biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (2009) 247-251.
- [4] Q. Li, P.H. Steele, F. Yu, B. Mitchell, E.-B.M. Hassan, Pyrolytic spray increases levoglucosan production during fast pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100 (2013) 33-40.
- [5] S.-S. Liaw, V. Haber Perez, S. Zhou, O. Rodriguez-Justo, M. Garcia-Perez, 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 (2014) 140-151.
- [6] B. Pecha, P. Arauzo, M. Garcia-Perez, Impact of combined acid washing and acid impregnation on the pyrolysis of Douglas fir wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 114 (2015) 127-137.

- [7] C. Tessini, M. Vega, N. Müller, L. Bustamante, D. von Baer, A. Berg, C. Mardones, High performance thin layer chromatography determination of cellobiosan and levoglucosan in bio-oil obtained by fast pyrolysis of sawdust, *Journal of Chromatography A* 1218 (2011) 3811-3815.
- [8] S. Zhou, Z. Wang, S.-S. Liaw, C.-Z. Li, M. Garcia-Perez, 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 (2013) 117-130.
- [9] G.F. David, O.R. Justo, V.H. Perez, M. Garcia-Perez, Thermochemical conversion of sugarcane bagasse by fast pyrolysis: High yield of levoglucosan production, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 133 (2018) 246-253.
- [10] G.F. David, V.H. Perez, O. Rodriguez Justo, M. Garcia-Perez, Effect of acid additives on sugarcane bagasse pyrolysis: Production of high yields of sugars, *Bioresource Technology* 223 (2017) 74-83.
- [11] G.F. David, A.M. Ríos-Ríos, Â. de Fátima, V.H. Perez, S.A. Fernandes, 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 (2019) 382-387.
- [12] J. Rizhikovs, P. Brazdausks, G. Dobeles, V. Jurkjane, A. Paze, K. Meile, M. Puke, Pretreated hemp shives: Possibilities of conversion into levoglucosan and levoglucosenone, *Industrial Crops and Products* 139 (2019) 111520.
- [13] J. Wang, Q. Wei, J. Zheng, M. Zhu, 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 (2016) 294-303.

- [14] Z. Yang, X. Liu, Z. Yang, G. Zhuang, Z. Bai, H. Zhang, Y. Guo, Preparation and formation mechanism of levoglucosan from starch using a tubular furnace pyrolysis reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 102 (2013) 83-88.
- [15] E. Silveira Junior, V. Perez, O. Justo, G. David, E. Simionatto, L. Oliveira, Valorization of guava (*Psidium guajava* L.) seeds for levoglucosan production by fast pyrolysis, *Cellulose* (2021).
- [16] I. Itabaiana Junior, M. Avelar do Nascimento, R.O.M.A. de Souza, A. Dufour, R. Wojcieszak, Levoglucosan: a promising platform molecule?, *Green Chemistry* 22 (2020) 5859-5880.
- [17] J. Lian, S. Chen, S. Zhou, Z. Wang, J. O'Fallon, C.-Z. Li, M. Garcia-Perez, Separation, hydrolysis and fermentation of pyrolytic sugars to produce ethanol and lipids, *Bioresource Technology* 101 (2010) 9688-9699.
- [18] J. Lian, M. Garcia-Perez, S. Chen, Fermentation of levoglucosan with oleaginous yeasts for lipid production, *Bioresource Technology* 133 (2013) 183-189.
- [19] V. Strezov, T.J. Evans, C. Hayman, Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8394-8399.
- [20] D. De Conto, W.P. Silvestre, C. Baldasso, M. Godinho, Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis, *Bioresource Technology* 218 (2016) 153-160.
- [21] M.-K. Lee, W.-T. Tsai, Y.-L. Tsai, S.-H. Lin, Pyrolysis of napier grass in an induction-heating reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88 (2010) 110-116.
- [22] J.M. Mesa-Pérez, L.A.B. Cortez, H.R. Marín-Mesa, J.D. Rocha, M.R. Peláez-Samaniego, E. Cascarosa, A statistical analysis of the auto thermal fast pyrolysis of elephant grass in fluidized bed reactor based on produced charcoal, *Applied Thermal Engineering* 65 (2014) 322-329.

- [23] I. Mohammed, Y.A. Abakr, F. Kazi, Y. Suzana, I. Mohamed Alshareef, A. Chin, Pyrolysis of Napier Grass in a Fixed Bed Reactor: Effect of Operating Conditions on Product Yields and Characteristics, *Bioresources* 10 (2015) 6457-6478.
- [24] I.Y. Mohammed, Y.A. Abakr, S. Yusup, F.K. Kazi, Valorization of Napier grass via intermediate pyrolysis: Optimization using response surface methodology and pyrolysis products characterization, *Journal of Cleaner Production* 142 (2017) 1848-1866.
- [25] P.A.d.S. Veiga, J. Schultz, T.T.d.S. Matos, M.R. Fornari, T.G. Costa, L. Meurer, A.S. Mangrich, Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 148 (2020) 104823.
- [26] M.F. Adesemuyi, M.A. Adebayo, A.O. Akinola, E.F. Olasehinde, K.A. Adewole, L. Lajide, Preparation and characterisation of biochars from elephant grass and their utilisation for aqueous nitrate removal: Effect of pyrolysis temperature, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 104507.
- [27] R.M. Braga, D.M.A. Melo, E.V. Sobrinho, J.M.F. Barros, M.A.F. Melo, A.F.M. Carvalho, M. do Socorro B Fontes, J.C.O. Freitas, Catalytic upgrading of Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum) pyrolysis vapor using WO₃ supported on RHA and RHA-MCM-41, *Catalysis Today* 279 (2017) 224-232.
- [28] I. Mohammed, F. Kazi, Y. Suzana, P. Alaba, Y.M. Sani, Y.A. Abakr, Catalytic Intermediate Pyrolysis of Napier Grass in a Fixed Bed Reactor with ZSM-5, HZSM-5 and Zinc-Exchanged Zeolite-A as the Catalyst, *Energies* 9 (2016) 246.
- [29] L.K.H. Pham, S. Dinh Ngo, T.T.V. Tran, S. Kongparakul, P. Reubroycharoen, C. Chaiya, D.-V.N. Vo, G. Guan, C. Samart, Integrated catalytic hydrodeoxygenation of Napier grass pyrolysis vapor using a Ni₂P/C catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 140 (2019) 170-178.

- [30] J. Sousa, M. Bezerra, M. Almeida, G. Torres Moure, J. Mesa-Pérez, E. Caramão, Characteristics of Bio-oil from the Fast Pyrolysis of Elephant Grass (*Pennisetum purpureum* Schumach) in a Fluidized Bed Reactor, *American Chemical Science Journal* 14 (2016) 1-10.
- [31] S.D. Ferreira, I.P. Lazzarotto, J. Junges, C. Manera, M. Godinho, E. Osório, Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor, *Energy Conversion and Management* 153 (2017) 163-174.
- [32] C. Manera, D. Perondi, T. Barcellos, M. Godinho, CO₂ gasification of elephant grass: Effect of Ni/mayenite catalyst on dry reforming of tar, *Biomass and Bioenergy* 143 (2020) 105829.
- [33] G. Guiochon, C.L. Guillemin, Chapter 13 Quantitative Analysis By Gas Chromatography Basic Problems, Fundamental Relationships, Measurement of the Sample Size, in: G. Guiochon, C.L. Guillemin (Eds.) *Journal of Chromatography Library*, Elsevier 1988, pp. 563-586.
- [34] E. Silveira Junior, N. Silva, Victor, H. Perez, G. David, F. Olivares, S. Fernandes, Oselys, O. Justo, E. Simionatto, V. Perez, Fast Pyrolysis of Peanut Husk Agroindustrial Waste: Intensification of Anhydro Sugar (Levoglucosan) Production, *Waste and Biomass Valorization* (2021a) 3.
- [35] F. Shafizadeh, Y.L. Fu, Pyrolysis of cellulose, *Carbohydrate Research* 29 (1973) 113-122.
- [36] G.F. David, S.d.P.S. Pereira, S.A. Fernandes, D.C. Cubides-Roman, R.K. Siqueira, V.H. Perez, V. Lacerda, Fast pyrolysis as a tool for obtaining levoglucosan after pretreatment of biomass with niobium catalysts, *Waste Management* 126 (2021) 274-282.

- [37] L. Rodríguez-Machín, L.E. Arteaga-Pérez, J. Vercruyse, R.A. Pérez-Bermúdez, W. Prins, F. Ronsse, Py-GC/MS based analysis of the influence of citric acid leaching of sugarcane residues as a pretreatment to fast pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 134 (2018) 465-475.
- [38] N. Kuzhiyil, D. Dalluge, X. Bai, K.H. Kim, R.C. Brown, Pyrolytic Sugars from Cellulosic Biomass, *ChemSusChem* 5 (2012) 2228-2236.
- [39] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4646-4655.
- [40] M. Teixeira, S. Pereira, S. Fernandes, M. da Silva, Enhancement of levoglucosan production via fast pyrolysis of sugarcane bagasse by pretreatment with Keggin heteropolyacids, *Industrial Crops and Products* 154 (2020) 112680.
- [41] K. Bilba, A. Ouensanga, Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 38 (1996) 61-73.
- [42] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel* 86 (2007) 1781-1788.
- [43] C. Zhao, E. Jiang, A. Chen, Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *Journal of the Energy Institute* 90 (2017) 902-913.
- [44] R.J.M. Westerhof, D.W.F. Brilman, M. Garcia-Perez, Z. Wang, S.R.G. Oudenhoven, W.P.M. van Swaij, S.R.A. Kersten, Fractional Condensation of Biomass Pyrolysis Vapors, *Energy & Fuels* 25 (2011) 1817-1829.
- [45] A.K. ESTERER, SEPARATING LEWOGUCOSAN AND CARBOHYDRATE ACDS FROM AQUEOUS MIXTURES CONTAINING THE SAME-BY SOLVENT EXTRACTION., United States Patent OfficeUSA, 1967.

- [46] Z.U. Islam, S.P. Klykov, Z. Yu, D. Chang, E.B. Hassan, H. Zhang, Fermentation of Detoxified Acid-Hydrolyzed Pyrolytic Anhydrosugars into Bioethanol with *Saccharomyces cerevisiae* 2.399, *Applied Biochemistry and Microbiology* 54 (2018) 58-70.
- [47] H. Wang, D. Livingston, R. Srinivasan, Q. Li, P. Steele, F. Yu, Detoxification and fermentation of pyrolytic sugar for ethanol production, *Applied biochemistry and biotechnology* 168 (2012) 1568-1583.
- [48] X. Xiong, J. Lian, X. Yu, M. Garcia-Perez, S. Chen, Engineering levoglucosan metabolic pathway in *Rhodococcus jostii* RHA1 for lipid production, *Journal of industrial microbiology & biotechnology* 43 (2016) 1551-1560.
- [49] X.L. Zhuang, H.X. Zhang, J.Z. Yang, H.Y. Qi, Preparation of levoglucosan by pyrolysis of cellulose and its citric acid fermentation, *Bioresource Technology* 79 (2001) 63-66.
- [50] C.J. Longley, D.P.C. Fung, Potential Applications and Markets for Biomass-Derived Levoglucosan, in: A.V. Bridgwater (Ed.) *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993, pp. 1484-1494.
- [51] Grand View Research, Acetic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Vinyl Acetate Monomer, Purified Terephthalic Acid, Acetate Esters, Ethanol), By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027. , 2020.
- [52] M. Garside, Global production capacity of acetic acid 2018 & 2023., *statista.com*, 2019.
- [53] Q. Qian, J. Zhang, M. Cui, B. Han, Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO₂ and H₂, *Nature Communications* 7 (2016) 11481.
- [54] A. Eseyin, A. Eseyin, Philip, H. Steele, An overview of the applications of furfural and its derivatives, *International Journal of Advanced Chemistry* 3 (2015) 42-47.

- [55] M.A. Thompson, A. Mohajeri, A. Mirkouei, Comparison of pyrolysis and hydrolysis processes for furfural production from sugar beet pulp: A case study in southern Idaho, USA, *Journal of Cleaner Production* 311 (2021) 127695.
- [56] Z. Xiang, T. Runge, Co-production of feed and furfural from dried distillers' grains to improve corn ethanol profitability, *Industrial Crops and Products* 55 (2014) 207-216.
- [57] P. de Wild, *Biomass Pyrolysis for Hybrid Biorefineries*, 2015, pp. 341-368.
- [58] P.J. de Wild, W.J.J. Huijgen, A. Kloekhorst, R.K. Chowdari, H.J. Heeres, Biobased alkylphenols from lignins via a two-step pyrolysis – Hydrodeoxygenation approach, *Bioresource Technology* 229 (2017) 160-168.
- [59] DATABRIDGE MARKET RESEARCH, *Global Phenolic Compounds Market – Industry Trends and Forecast to 2028.*, databridgemarketresearch.com, 2021.
- [60] Research and Markets, *Phenol Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2021-2026*, <https://www.researchandmarkets.com/>, 2021.
- [61] J.S. Kim, Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil--a review, *Bioresour Technol* 178 (2015) 90-98.
- [62] G.P. Kamatou, I. Vermaak, A. Viljoen, Eugenol-From the Remote Maluku Islands to the International Market Place: A Review of a Remarkable and Versatile Molecule, *Molecules (Basel, Switzerland)* 17 (2012) 6953-6981.
- [63] A.N. Wilson, A. Dutta, B.A. Black, C. Mukarakate, K. Magrini, J.A. Schaidle, W.E. Michener, G.T. Beckham, M.R. Nimlos, Valorization of aqueous waste streams from thermochemical biorefineries, *Green Chemistry* 21 (2019) 4217-4230.
- [64] D. Mohan, C. Pittman, P. Steele, Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, *Energy* 20 (2006) 848.
- [65] A. Oasmaa, Y. Solantausta, V. Arpiainen, E. Kuoppala, K. Sipilä, Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues, *Energy & Fuels* 24 (2010).

- [66] A.V. Bridgwater, Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51 (1999) 3-22.
- [67] V. Volli, A.R.K. Gollakota, C.M. Shu, Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS, *The Science of the total environment* 792 (2021) 148392.
- [68] M.d.S.B. Fontes, D.M.A. Melo, L.A.O. Fontes, R.M. Braga, C.C. Costa, A.E. Martinelli, Ex situ catalytic biomass pyrolysis using mesoporous Ti-MCM-41, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019) 5983-5989.
- [69] G. Bensidhom, M. Arabiourrutia, A. Ben Hassen Trabelsi, M. Cortazar, S. Ceylan, M. Olazar, Fast pyrolysis of date palm biomass using Py-GCMS, *Journal of the Energy Institute* 99 (2021) 229-239.

Table 1. Different studies about biochar and bio-oil production from elephant grass.

Biomass	Pyrolysis temperature (°C)	Reactor type	Biochar, bio-oil or yield (%)	Biochar properties	Ref.
Elephant grass (<i>Pennisetum purpureum</i> S.)	400	Slow fixed bed pyrolytic reactor	Biochar (41.40)	Adsorption capacities (140.7mg/g)	[26]
	600	Slow fixed bed pyrolytic reactor	Biochar (32.25)	Adsorption capacities (237.5 mg/g)	
Napier grass (<i>Pennisetum purpureum</i>)	450 (10°C/min)	fixed bed reactor	Biochar (44.27)	Thermal stability at 300°C	[24]
	600 (50°C/min; 5 L/min N ₂)		Bio-oil (50.57)		
Napier grass (<i>Pennisetum purpureum</i>)	600 (30 °C/min; 7 L/min N ₂)	Fixed bed reactor	Bio-oil (40.07)		[28]
Elephant grass (<i>Pennisetum purpureum</i> S.)	700	Rotary kiln reactor	Biochar (27.93) Bio-oil (52.99)	Agronomic purposes	[20]
Elephant Grass (<i>Pennisetum purpureum Schumach</i>)	480-540	Pyrolysis plant	Bio-oil (28)		[30]
Elephant grass (<i>Pennisetum Purpureum Schum</i>)	400	Screw reactor	Biochar (37.5)	Adsorption capacity at 380°C	[31]
	500		Biochar (29.9)		
	600		Biochar (25.6)		
Napier grass stem (<i>Pennisetum purpureum</i>)	650	Fixed bed reactor	Biochar (45.5)	Thermal stability at 450°C/650°C	[23]
	600		Bio-oil (32.26)		
Elephant grass	650	Fluidized bed reactor	Biochar (14.0)	-	[22]
Napier grass (<i>Pennisetum purpureum</i>)	500 (150 °C/min)	fixed-bed fast pyrolysis	Bio-oil (36)		[21]

Table 2. Detected compounds from untreated elephant grass by Py-GC-MS at 500°C.

Peak n°	Compounds	RT	Formula	m/z	MW	Relative content (%)
1	Carbon dioxide	1.138	CO ₂	44	44	4.02
2	2-oxopropanoic acid	1.288	C ₃ H ₄ O ₃	43	88	1.41
3	Hydroxyacetone	1.400	C ₃ H ₆ O ₂	43	74	0.30
4	Methanoic acid	1.507	CH ₂ O ₂	46	46	0.62
5	2-oxopropanal	1.589	C ₃ H ₄ O ₂	43	72	0.58
6	Acetic acid	2.132	C ₂ H ₄ O ₂	43	60	11.03
7	1,2-Ethanediol, monoacetate	2.224	C ₄ H ₈ O ₃	43	104	1.73
8	Methyl 2-oxopropanoate	3.811	C ₄ H ₆ O ₃	43	102	0.60
9	Furfural	4.494	C ₅ H ₄ O ₂	96	96	2.88
10	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one	4.629	C ₅ H ₆ O ₂	98	98	0.19
11	3-Methyl-2-butanone	5.320	C ₅ H ₁₀ O	43	86	0.48
12	1,3-Cyclopentenedione	5.592	C ₅ H ₄ O ₂	42	96	0.09
13	5-methyl-2(3H)-Furanone	6.990	C ₅ H ₆ O ₂	98	98	2.59
14	5-Methyl-2-furfural	7.427	C ₆ H ₆ O ₂	43	110	0.54
15	3-acetyldihydro-2(3H)-furanone	7.556	C ₆ H ₈ O ₃	55	86	1.33
16	Phenol	8.191	C ₆ H ₆ O	94	94	1.38
17	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-	8.704	C ₈ H ₁₇ NO	114	143	5.52
18	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	9.531	C ₆ H ₈ O ₂	112	112	1.62
19	o-Cresol	9.854	C ₇ H ₈ O	108	108	0.33
20	4-Methoxyphenol	10.462	C ₇ H ₈ O ₂	124	124	2.07
21	3-ethylphenol	12.571	C ₈ H ₁₀ O	107	122	0.43
22	2-methoxy-4-methylphenol	12.954	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138	0.50
23	Dihydrobenzofuran	13.999	C ₈ H ₈ O	120	120	8.15
24	2,3-Anhydro-d-galactosan	14.150	C ₆ H ₈ O ₄	43	144	0.16
25	5-Hydroxymethylfurfural	14.950	C ₆ H ₆ O ₃	97	126	5.10
26	p-Vinylguaiacol	15.848	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150	3.25
27	2,6-Dimethoxyphenol	16.801	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154	3.12
28	Acetovanillin	17.963	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	152	152	0.43
29	Isoeugenol	18.703	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164	1.42
30	4-methoxy-3- Phenol	18.768	C ₉ H ₁₂ O ₃	168	168	0.27
31	Methyleugenol	20.321	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	167	182	0.27
32	Guaiacylacetone	20.609	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180	0.19
33	3',5'-Dimethoxyacetophenone	21.158	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	180	1.63
34	Levoglucozan	22.740	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162	4.97
35	Methoxyeugenol	23.724	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194	0.35
36	Acetosyringone	24.503	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	181	196	0.42
37	Desaspidinol	25.137	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	167	210	0.51

Rt – retention time (min); **m/z** - mass-to-charge ratio in the mass spectrum; **MW**- molecular weight (kg/kmol)

Table 3. Detected compounds from treated elephant grass by Py-GC-MS at 500°C.

Peak n°	Compounds	RT	Formula	m/z	MW	Relative content (%)
1	Carbon dioxide	1.104	CO ₂	44	44	1.89
2	2-oxopropanoic acid	1.299	C ₃ H ₄ O ₃	43	88	0.08
3	Methanoic acid	1.517	CH ₂ O ₂	46	46	0.91
4	Acetic acid	2.090	C ₂ H ₄ O ₂	43	60	5.22
5	Methyl acetate	3.392	C ₃ H ₆ O ₂	43	73	1.02
6	Methyl 2-oxopropanoate	3.760	C ₄ H ₆ O ₃	43	102	0.10
7	Furfural	4.475	C ₅ H ₄ O ₂	96	96	0.46
8	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one	4.575	C ₅ H ₆ O ₂	98	98	0.12
9	3-Methylfuran	4.619	C ₅ H ₆ O	43	96	0.01
10	2-Cyclopentene-1,4-dione	5.320	C ₅ H ₁₀ O	43	86	0.67
11	5-methyl-2(3H)-Furanone	5.165	C ₅ H ₆ O ₂	98	98	2.00
12	2-Butanone, 3-methyl-	5.282	C ₅ H ₁₀ O	43	86	0.08
13	1,3-Cyclopentenedione	5.571	C ₅ H ₄ O ₂	42	96	0.08
14	5,6-Dihydro-2H-pyran-2-one	5.974	C ₅ H ₆ O ₂	43	68	0.08
15	Cyclohexanone	6.914	C ₆ H ₁₀ O	55	98	0.68
16	5-Methyl-2-furfural	7.397	C ₆ H ₆ O ₂	43	110	0.24
17	3-acetyldihydro-2(3H)-furanone	7.639	C ₆ H ₈ O ₃	55	86	2.36
18	Phenol	8.171	C ₆ H ₆ O	94	94	0.28
19	ni	8.721	-	-	-	3.57
20	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	9.447	C ₆ H ₈ O ₂	112	112	0.16
21	o-Cresol	9.854	C ₇ H ₈ O	108	108	0.10
22	4-Methoxyphenol	10.439	C ₇ H ₈ O ₂	124	124	0.55
23	Maltol	11.857	C ₆ H ₆ O ₃	126	126	0.15
24	3-ethylphenol	12.577	C ₈ H ₁₀ O	107	122	0.32
25	2-methoxy-4-methylphenol	12.957	C ₈ H ₁₀ O ₂	123	138	1.50
26	Methyl-β-1-Arabinopyranoside	13.516	C ₆ H ₁₂ O ₅	43	69	0.39
27	Dihydrobenzofuran	14.039	C ₈ H ₈ O	120	120	1.23
28	5-Hydroxymethylfurfural	15.016	C ₆ H ₆ O ₃	97	126	0.06
29	p-Vinylguaiacol	15.864	C ₉ H ₁₀ O ₂	135	150	0.52
30	1,3-Di-O-acetyl-α-β-D-ribopyranose	16.132	C ₈ H ₁₄ O ₆	43	69	1.26
31	2,6-Dimethoxyphenol	16.783	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	154	0.10
32	D - (+)- Melezitose	17.204	C ₇ H ₁₂ O ₅	43	144	3.03
33	Vanillin	17.993	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	152	152	0.75
34	Isoeugenol	18.721	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	164	0.15
35	4-methoxy-3-Phenol	18.797	C ₉ H ₁₂ O ₃	168	168	0.11
36	p-Propylguaiacol	19.173	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	137	137	0.19
37	Acetovanillone	19.781	C ₉ H ₁₀ O ₃	151	166	0.11
38	Methyleugenol	20.321	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	167	182	0.16
39	Guaiacylacetone	20.613	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180	0.79
40	3',5'-Dimethoxyacetophenone	21.161	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	137	180	0.79
41	Levoglucosan	22.740	C ₆ H ₁₀ O ₅	60	162	54.27
42	Methoxyeugenol	23.724	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	194	1.11
43	1,6-Anhydro-β-D-Glucofuranose	25.734	C ₆ H ₁₀ O ₅	43	73	1.11
44	Acetosyringone	26.020	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	181	196	0.07

Rt – retention time (min); **m/z** - mass-to-charge ratio in the mass spectrum; **MW**- molecular weight (kg/kmol); **ni** – not identified

Table 4. Levoglucosan production by fast pyrolysis of biomass from different sources.

Biomass kind	Pretreatment conditions	Pyrolysis Temperature (°C)	Levoglucosan yield (%)		References
			Untreated biomass	Treated biomass	
<i>Elephant grass</i>	Acetic acid (10% wt)	500	4.96	54.27	In this study
<i>Elephant grass</i>	Acetic acid (10% wt)	500	0.71	2.95	[36]
<i>Elephant grass</i>	In nature	600	3.53	-	[68]
<i>Guava seed</i>	Acetic acid (10% wt)	550	2.64	37	[15]
<i>Peanut husk</i>	Acetic acid (10% wt)	550	3.8	35	[34]
Sugarcane bagasse	p-sulfonic acid calix[4]arene (3% wt)	500	2.69	32.3	[11]
Sugarcane bagasse	Acetic acid (10% wt)	400	4.3	39	[9]
Sugarcane trash	Hydrochloric acid/ sulfuric acid/ citric acid (25°C, 12h)	500	~ 2.5	9/ 17.5/ 13	[37]
Sugarcane bagasse	Hydrochloric acid/ sulfuric acid/ citric acid (25°C, 12h)	500	~2.5	18/ 23/ 20.5	[37]
Cotton straw	Hydrochloric acid	500	12.67	19.45	[13]
<i>Loblolly pinewood</i>	Hydrochloric acid/ Nitric acid		6.58	16.43	[4]
Maize starch	Sulfuric acid 0,005 mol / L	390	--	56	[14]
Date Palm Petiole/	In nature/	450	18.3	-	[69]
Date Palm Seed	In nature	450	12.2	-	[69]

Table 5. Cellulose, hemicellulose and lignin content in the volatile fraction from pyrolyzed elephant grass according to formed pyrolytic products analysis by GC-MS at 500 °C.

Biomass condition	Biomass composition (%)		
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin
Untreated	25.72	26.91	13.82
Treated (acetic acid 10 wt.%)	66.65	10.77	5.95

Table 6. Functional groups of the cellulose, hemicellulose and lignin composition in elephant grass.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional groups	Compounds
3429–3412 (s)	O-H stretching	Acid, alcohol
2918–2914 (m)	C-H _n stretching	Alkyl, aliphatic, aromatic
1716–1714 (m)	C=O stretching	Ketone, carbonyl, ester, ethanol
1652 (m), 1643 (m)	C=C	Benzene stretching ring
1510 (w)	C=C stretching	Aromatic skeletal mode
1455–1425 (s)	O-CH ₃	Methoxyl-O-CH ₃
1380-1320 (w), 1255 (s), 1249 (s)	OH, C-C, C-O	Phenol
1165 (s), 1068 (s), 1049 (w), 898 (s)	C-O-C stretching vibration	Pyranose ring
700-400 (w)	C-C stretching	–

s: strong, m: middle, w: weak.

Figure captions

Fig. 1. Pyrograms of Elephant grass obtained by Py-GS/MS at a 500 °C pyrolysis temperature: a) untreated biomass and b) pretreated biomass.

Fig 2. Pyrolytic anhydro-sugars production from elephant grass. Symbols: □ untreated biomass; ■ pretreated biomass with acetic acid (10 wt.%).

Fig. 3. Elephant grass analysis by FTIR. Symbols: - untreated biomass; - treated biomass.

Fig 4. Micrographs attained by SEM with 3670× and 5790× magnification for: a) untreated elephant grass and b) treated elephant grass.

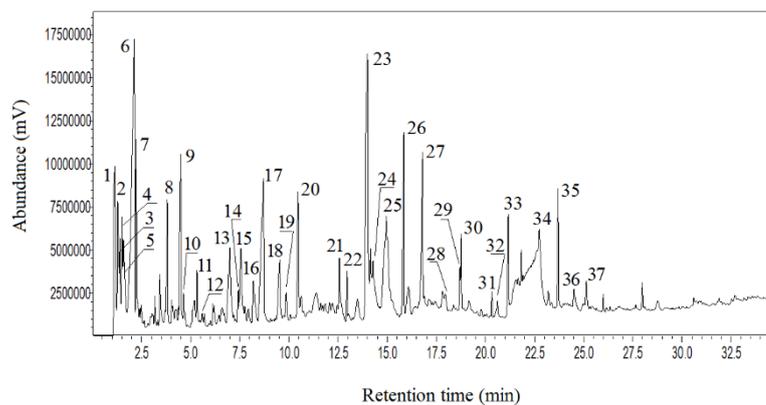
Fig. 5. Organic acids content in the volatile fraction from pyrolyzed elephant grass biomass at 500 °C. Symbols: □ untreated biomass and ■ pretreated biomass with acetic acid (10 wt.%).

Fig. 6. Furans and ketones content in the volatile fraction from pyrolyzed elephant grass biomass at 500 °C. Symbols: □ untreated biomass and ■ pretreated biomass with acetic acid (10 wt.%).

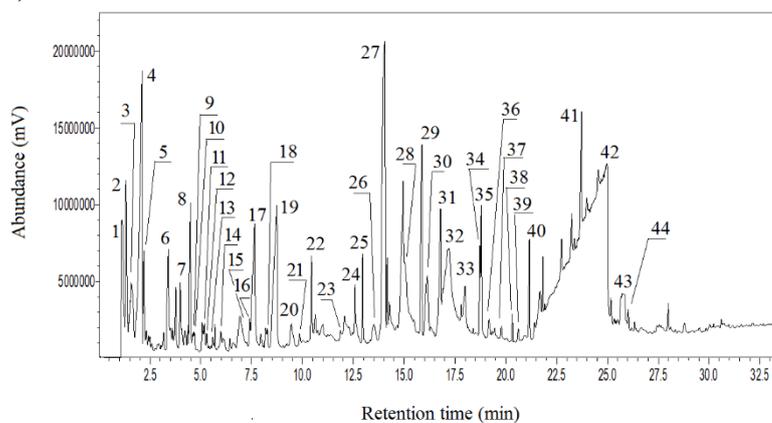
Fig. 7. Phenols content in the volatile fraction from pyrolyzed elephant grass biomass at 500 °C. Symbols: □ untreated biomass and ■ pretreated biomass with acetic acid (10 wt.%).

Fig 8. Profile of oxygenated compounds present in the volatile fraction before and after acid treatment of the biomass after fast pyrolysis at 500 °C. Symbols: □ untreated biomass; ■ pretreated biomass.

a)



b)

**Fig. 1.**

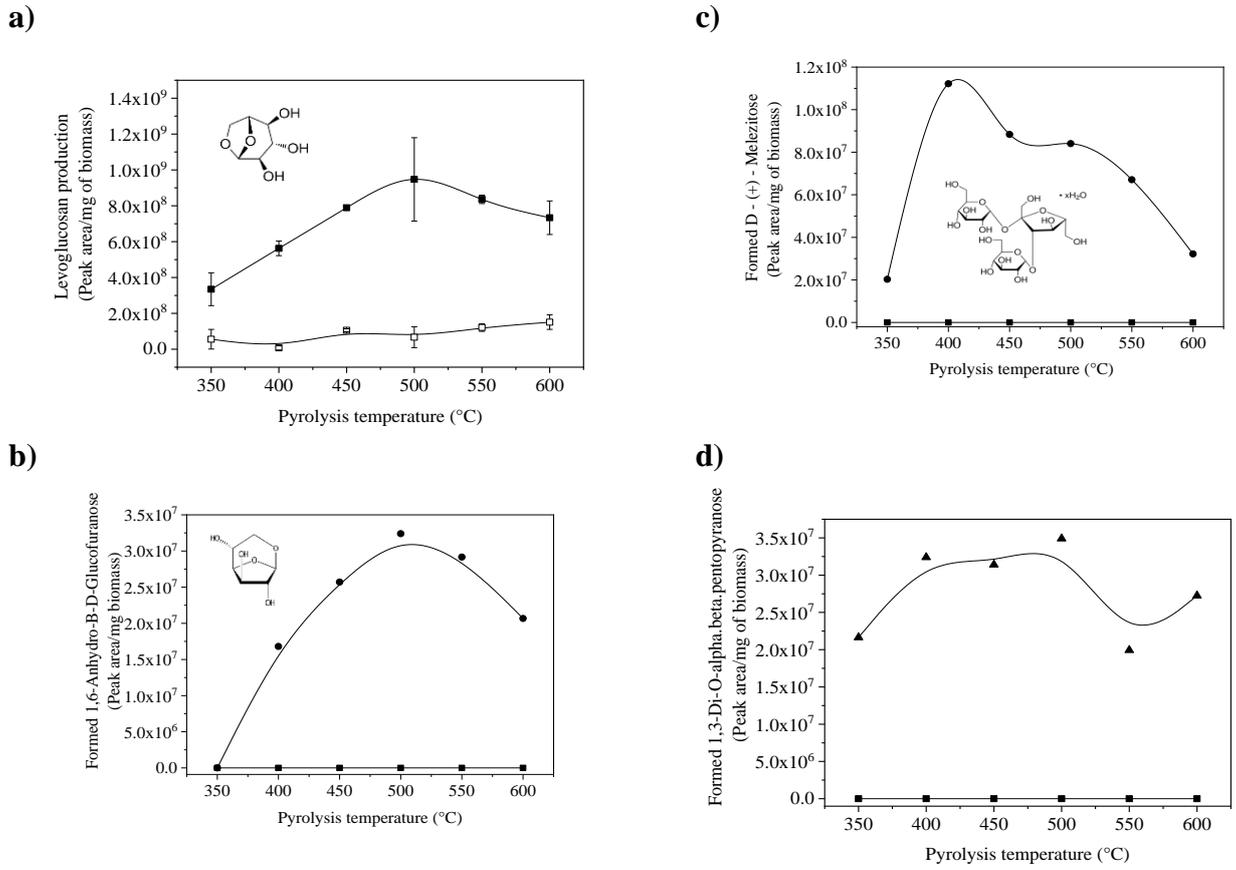
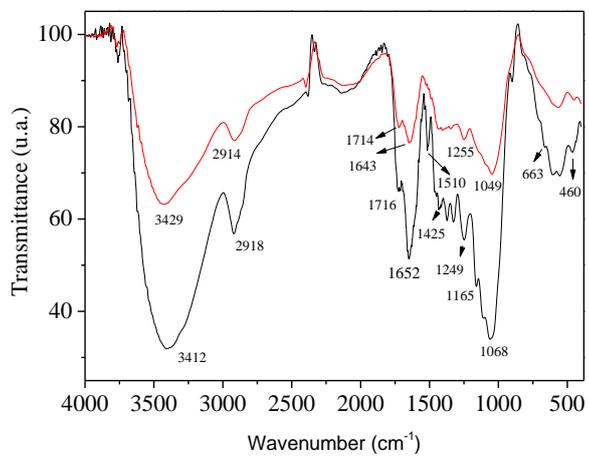


Fig. 2

**Fig. 3**

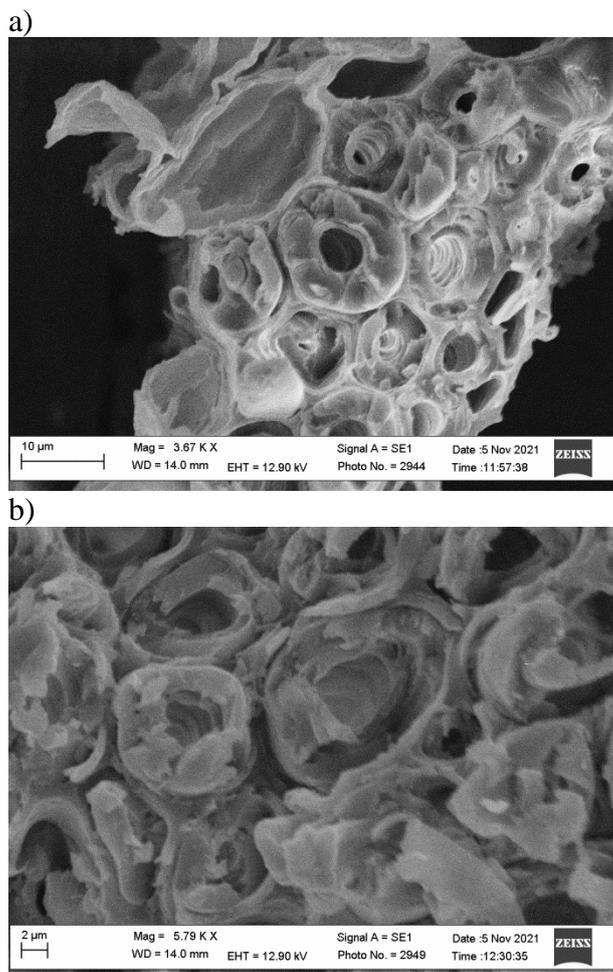
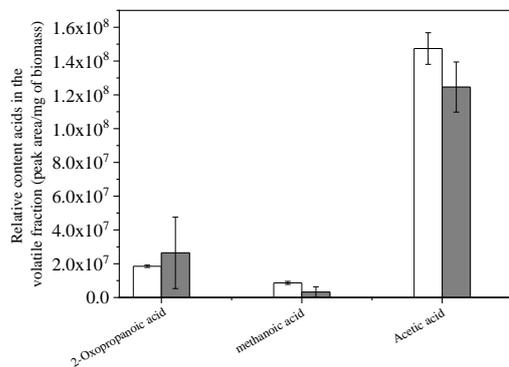


Fig. 4

**Fig. 5**

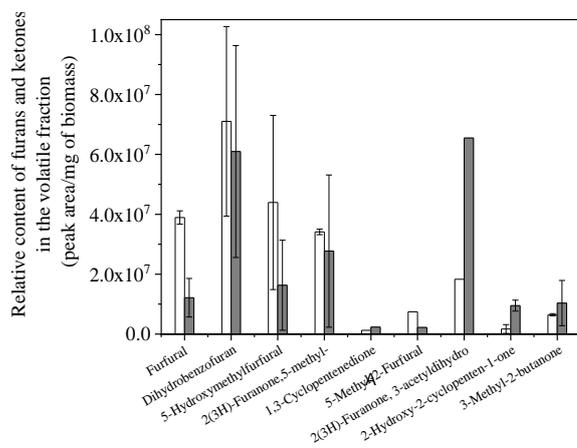
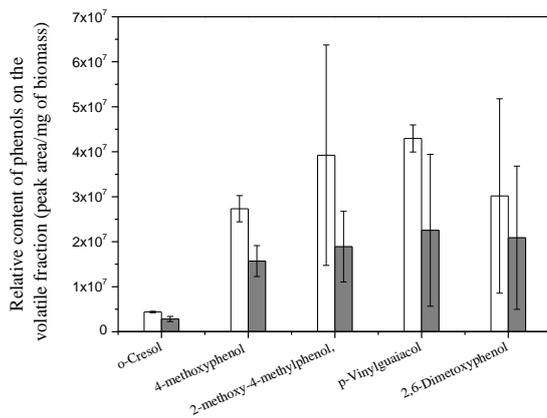


Fig. 6

a)



b)

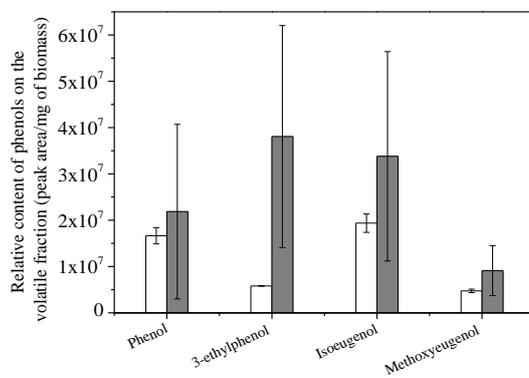


Fig. 7

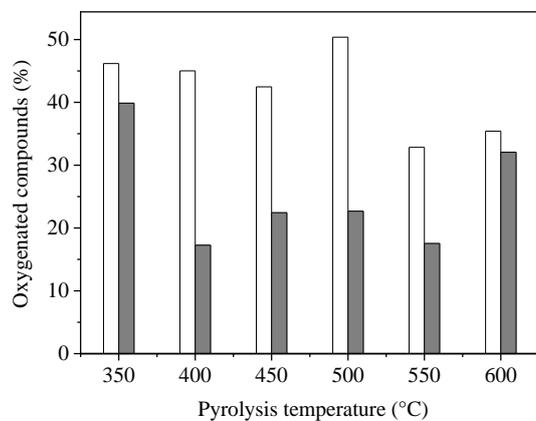


Fig. 8