



Uso de tratamento hidrotérmico e pirólise catalítica para aproveitamento de poda urbana

Use of hydrothermal treatment and catalytic pyrolysis for the use of urban pruning

R. M. F. Cunha^{1*}; L. S. Freitas¹; D. F. Bispo²; C. Dariva³; K. S. Silva³

¹Departamento de Química, Universidade federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão-SE, Brasil

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, Universidade federal de Sergipe, 49107-230, São Cristóvão-SE, Brasil

³Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, 49032-490, Aracaju-SE, Brasil

*muiller.robertc@gmail.com

(Recebido em 17 de janeiro de 2025; aceito em 28 de julho de 2025)

A gestão inadequada de resíduos orgânicos é um desafio no Brasil, onde apenas 2% são compostados, sendo a maior parte descartada em aterros. Esses podem ser convertidas em produtos úteis por processos termoquímicos. O uso de catalisadores nesses processos pode otimizar a produção de compostos de valor agregado, como os fenólicos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um processo sequencial envolvendo pré-tratamento hidrotérmico da biomassa associado a pirolise catalítica para a produção de bio-óleo rico em fenóis a partir da poda urbana de *Myrtus communis*, comumente chamada de murta. O tratamento hidrotérmico (TH) utilizou água ou mistura água/etanol 50:50, em temperaturas 150, 200 e 250 °C, com duração de 60 min. Foram testados catalisadores de potássio e estanho durante a pirólise. O TH demonstrou eficácia na remoção parcial da hemicelulose, especialmente a 200°C, o que facilitou a formação de compostos fenólicos. Após o tratamento, foi realizada a micropirólise (600 °C e 1 min) das amostras. A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) dos bio-óleos provenientes do tratamento hidrotérmico apenas com água apresentou um aumento expressivo de grupos funcionais, especialmente fenóis, devido à remoção seletiva da hemicelulose. O catalisador de estanho favoreceu a formação de furanos, enquanto o catalisador de potássio foi mais eficaz na formação de alquilfenóis, o que demonstrou que o processo de TH foi o mais eficaz para a produção de um bio-óleo rico em compostos de interesse.

Palavras-chave: bio-óleo, GC-MS, fenol.

Inadequate management of organic waste is a challenge in Brazil, where only 2% is composted, with most being disposed of in landfills. These wastes can be converted into useful products through thermochemical processes. The use of catalysts in these processes can optimize the production of value-added compounds, such as phenolics. The objective of this study was to develop a sequential process involving hydrothermal pretreatment of biomass combined with catalytic pyrolysis for the production of phenol-rich bio-oil from urban pruning waste of *Myrtus communis*, commonly known as myrtle. The hydrothermal treatment (HT) used water or a 50:50 water/ethanol mixture at temperatures of 150, 200, and 250°C for 60 minutes. Potassium and tin catalysts were tested during pyrolysis. The HT proved effective in the partial removal of hemicellulose, especially at 200°C, which facilitated the formation of phenolic compounds. After the treatment, micropyrolysis (600°C for 1 min) of the samples was performed. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of the bio-oils obtained from hydrothermal treatment with water alone showed a significant increase in functional groups, especially phenols, due to the selective removal of hemicellulose. The tin catalyst favored the formation of furans, while the potassium catalyst was more effective in producing alkylphenols, demonstrating that the HT process was the most effective for producing bio-oil rich in compounds of interest.

Keywords: bio-oil, GC-MS, phenol.

1. INTRODUÇÃO

A gestão de resíduos urbanos ainda é um problema global crítico e uma questão ambiental que frequentemente não recebe a devida atenção, especialmente nas cidades brasileiras, onde resíduos classificados em orgânico e inorgânico são descartados sem uma devida separação [1]. Os resíduos orgânicos podem ser facilmente reciclados através de processos de conversão como

compostagem, biodigestão anaeróbica, pirólise, entre outros de acordo com a sua adequação. Segundo a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 que dita a PNRS (Portaria nacional de resíduos sólidos) [2], fica predisposto pelos municípios tanto os meios como as formas de utilização do composto produzido [3].

Em 2019, o Brasil destinou para o compostagem cerca de 300 mil toneladas de resíduos orgânicos, representando menos de 2% dos resíduos orgânicos produzidos. desta forma, a maior parte dos resíduos orgânicos gerados ainda segue sendo destinado à coleta convencional e descartado de forma inadequada em aterros sanitários ou lixões [3]. Por conta dessa má destinação dos resíduos orgânicos, em especial às podas urbanas, provenientes de limpeza urbana, supressão e árvores caídas, buscou-se um meio para o aproveitamento mais consciente e eficaz desse passivo ambiental. As podas urbanas são consideradas resíduos verdes e orgânicos, ricos em nutrientes, pois apresentam altos teores de matéria orgânica e são ainda fonte de carbono, lignina e celulose e se referem a todos os elementos da anatomia arbórea dos pós poda (galhos, folhas, sementes, gravetos, flores, ramos, raízes, cascas e tronco) [4].

A biomassa lignocelulósica é atualmente reconhecida como uma das principais fontes renováveis de compostos químicos que podem ser utilizados como intermediários na indústria química. Essas moléculas incluem ácido levulínico, furanos (furfural e hidroximetilfurfural (HMF)), fenóis e polifenóis, tais como ácidos fenólicos, flavonóides, taninos, estilbenos e lignanas, que são de interesse nas indústrias química e farmacêutica [5].

Myrtus communis, espécie nativa do Mediterrâneo europeu e norte-africano, destaca-se no paisagismo urbano por seu porte arbustivo que permite implantação sob infraestrutura aérea. Embora ofereça sombreamento limitado, sua folhagem aromática, com intensa fragrância emitida por sua folhagem, e resistência a podas frequentes justificam seu uso em cercas-vivas e jardins formais, especialmente em cidades brasileiras com influência europeia [6].

Além do uso decorativo, existe um valor farmacológico, onde a murta é tradicionalmente empregada no sul do Brasil e Uruguai como fitoterápico para distúrbios gástricos. Esta dupla funcionalidade (paisagística e medicinal) amplia seu interesse para estratégias de aproveitamento de biomassa urbana [7].

Os processos bioquímicos e termoquímicos atualmente se destacam como rotas mais promissoras quando se trata do aproveitamento de biomassas. Os processos termoquímicos envolvem a conversão de biomassa através da ação do calor, o que pode ser alcançado por diferentes métodos, incluindo pirólise, gaseificação, liquefação hidrotérmica, carbonização hidrotérmica [8], além da possibilidade do uso de catalisadores em conjunto com esses processos.

A pirólise é um método decomposição térmica na ausência de oxigénio, geralmente a temperaturas entre 400-600 °C, pode converter resíduos florestais em líquido de pirólise (bio-óleo), bem como gases de pirólise e carvão [9]. O bio-óleo da pirólise é um líquido marrom viscoso composto por centenas de compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, álcoois, fenóis, açúcares, éteres e ésteres. O bio-óleo pode ser usado para fornecer energia e calor ou pode ser posteriormente processado em combustíveis e produtos químicos [10]. Durante o processo de pirólise, a lignina forma principalmente compostos fenólicos e hidrocarbonetos aromáticos, enquanto a celulose e a hemicelulose, ambas compostas por unidades monossacarídeas, têm as suas ligações glicosídicas rompidas, com a diferença de que a pirólise da hemicelulose começa a uma temperatura mais baixa e produz mais coque e menos açúcar do que a celulose [11].

O uso de pré-tratamentos da biomassa é uma ferramenta útil a fim de facilitar os processos de conversão, melhorando o rendimento e/ou a composição dos produtos obtidos. Nesse contexto, o tratamento hidrotérmico é um processo de fracionamento no qual a biomassa é parcialmente separada em seus componentes principais (hemiceluloses, celulose e lignina) empregando calor na forma de água pressurizada, frequentemente em combinação com alguns solventes adicionais. A extração com água quente pressurizada na ausência de aditivos, é uma alternativa ecologicamente correta para o fracionamento da lignocelulose. Água quente pressurizada refere-se a água em temperaturas acima de 100 °C, que permanece no estado líquido devido à pressão autogênica que se acumula no reator fechado [12].

A pirólise catalítica surge como uma abordagem altamente viável para melhorar simultaneamente o processo de pirólise, realizando atualizações *in situ* dos produtos derivados da decomposição térmica da biomassa [13].

A necessidade de reaproveitamento da biomassa proveniente da poda urbana, aliada à possibilidade de testar e estudar diferentes técnicas, como o uso de catalisadores a base de estanho e potássio e processos termoquímicos, para a produção de um bio-óleo rico em fenóis, serão discutidas neste trabalho. Logo, serão demonstradas como essas técnicas, tanto individualmente quanto em conjunto, influenciam os compostos presentes na composição do bio-óleo analisado a partir de GC-MS.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

A biomassa de resíduo urbano de poda, identificada como pertencente à espécie *Murta Comum* (*Myrtus communis*), foi obtida através de coleta com o serviço de jardinagem da Universidade Federal de Sergipe. Os galhos previamente podados foram reduzidos com facão em fragmentos de aproximadamente 1 m de comprimento e acondicionados em caixas plásticas para transporte ao laboratório. As amostras foram dispostas sobre lonas e submetidas à secagem ao ar por 48 horas, seguida de secagem em estufa com circulação de ar a 60 °C por 24 horas. Após a secagem, a biomassa foi triturada em liquidificador industrial de 2 litros, marca Kd Eletro, Modelo 93, por 5 min e peneirada para separar partículas com tamanho acima e abaixo de 24 mesh, classificadas como resíduo grosso e resíduo fino respectivamente. As frações foram armazenadas em frascos de vidro hermeticamente vedados para uso posterior seguindo metodologia de Bispo et al. (2021) [14]. O resíduo grosso foi utilizado para o presente trabalho e a fina foi armazenada para trabalhos futuros.

A caracterização da biomassa foi realizada a partir das análises de teor de cinzas, umidade e voláteis de acordo com os protocolos do Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) [15, 16]. As análises foram realizadas no laboratório de análises cromatográficas (LAC) localizado na Universidade Federal de Sergipe, Brasil. Para a realização dos experimentos de pré-tratamento hidrotérmico foi utilizado etanol grau analítico (Química Moderna, Barueri, Brasil) e para a diluição do bio-óleo foi utilizado diclorometano grau analítico (Química Moderna, Barueri, Brasil) ambos sem purificação adicional.

Para os experimentos de pirolise catalítica foram utilizados cloreto de estanho II e carbonato de potássio, ambos de grau de pureza analítica ($\geq 99,0\%$), adquiridos da marca Synth (Diadema, Brasil)

2.2 Métodos

2.2.1 Tratamento hidrotérmico em temperatura subcrítica

Os experimentos de pré-tratamento hidrotérmico deste trabalho foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), localizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) na Universidade Tiradentes (UNIT), Aracaju, Brasil. Os experimentos foram realizados em um sistema artesanal de escala laboratorial, conforme descrita por De Oliveira et al. (2018) [17]. O sistema consiste em um reator de aço inox com 30 cm de comprimento e diâmetro externo de 3/8", com capacidade de até 8 gramas a depender do volume da amostra, o qual fica inserido dentro de um forno com capacidade de atingir até 1000 °C. Após a acomodação no reator de 4 gramas da amostra de biomassa a ser submetida ao tratamento, o reator foi inserido no forno e acoplado a uma bomba de deslocamento positivo, a qual manteve uma vazão constante do solvente de 2 mL min⁻¹ através do mesmo. Durante os experimentos, foram utilizados dois solventes: água destilada e uma solução de água/etanol na proporção de 50/50 (v/v). Para a água,

três temperaturas foram utilizadas: 150 °C, 200 °C e 250 °C e pressão de 100 bar. Para os experimentos com a mistura água/etanol, foi utilizada apenas a temperatura de 200 °C. A fração aquosa efluente foi coletada através de uma válvula ao final do sistema, em intervalos de 15 minutos até o tempo total de 60 minutos. As frações coletadas foram armazenadas em frascos âmbar e acondicionadas em refrigerador a 4 °C.

Todas as extrações foram realizadas em triplicata. As frações aquosa e sólida foram armazenadas para posterior análise de açúcares redutores e pirólise, respectivamente.

2.2.2 Uso de catalisador a base de estanho e potássio

Foram utilizados como catalisadores cloreto de estanho e carbonato de potássio, de forma individual (ou seja, sem mistura entre eles), em conjunto com a biomassa bruta (BB), a biomassa com tratamento hidrotérmico (BTH) e na biomassa de tratamento hidrotérmico água/etanol (BTH – A/E). A proporção de 3% de catalisador de estanho em relação à biomassa foi escolhida com base em estudos anteriores nos quais essa proporção, biomassa/catalisador, se mostrou mais eficaz para na produção síntese de compostos fenólicos. No uso do catalisador à base de potássio, foi utilizada a proporção de 20%, proporção também fundamentada em estudos anteriores [18] que a indicaram como a mais eficiente para a obtenção de compostos fenólicos.

2.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em equipamento da marca Shimadzu, modelo TG-50A, localizado no Centro de laboratórios de química multiusuários (CLQM). Em um porta amostra de platina, a amostra (5,0 mg) foi submetida a uma programação controlada de temperatura na faixa de 30 a 1000 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera inerte de gás nitrogênio com vazão de 100 mL min⁻¹.

2.2.4 Teor de açúcares redutores totais

As frações aquosas obtidas nos ensaios de pré-tratamento foram analisadas para determinar o teor de açúcares redutores totais, utilizando o método do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS). Esse método foi empregado para avaliar alterações na estrutura lignocelulósica, com base em sua adaptação do procedimento descrito por Sumner e Graham (1921) [19], que utiliza a capacidade da glicose de reduzir o DNS.

A solução reagente foi preparada dissolvendo-se 10,0 g de DNS em 200 mL de uma solução de hidróxido de sódio 2,0 mol L⁻¹. Posteriormente, foram adicionados 500,0 mL de uma solução de tartarato duplo de sódio e potássio a 600 g L⁻¹, mantendo-se aquecimento em cerca de 80 °C e agitação contínuos até a completa dissolução. Após o resfriamento, a mistura foi diluída em 1,0 L de água destilada e armazenada em recipiente de polipropileno, longe da luz.

Soluções padrão de glicose em concentrações variando de 0,1 g L⁻¹ a 1,0 g L⁻¹ foram utilizadas para a construção da curva de calibração com 10 pontos no espectrofotômetro. Em tubos de ensaio, foram misturados 500 µL de cada solução padrão com 500 µL da solução de DNS, seguidos por agitação em vórtex por 30 segundos.

As amostras foram aquecidas em banho-maria a 90 °C por 5 minutos, permitindo a reação entre os açúcares redutores e o DNS. Após esse tempo, os tubos foram resfriados em banho de gelo por 5 minutos, e 4,0 mL de água destilada foram adicionados para diluição. Após nova agitação em vórtex por 30 segundos, as amostras tiveram suas absorbâncias medidas a 540 nm em um espectrofotômetro Biospectro, modelo SP-220.

2.2.5 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

A caracterização das amostras de bio-óleo foi realizada por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) para identificar os compostos obtidos na pirólise

e avaliar o efeito do tratamento na composição do bio-óleo obtido. A fim de poder comparar as amostras diferentes, as áreas dos picos dos compostos foram normalizadas. Para tal foi adicionado bifenila (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), na concentração de 20 mg L^{-1} , servindo com padrão interno. A análise foi conduzida utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo QP2010 Plus. Foi empregada uma coluna DB-5MS (5%fenil-95% dimetilpolissiloxano), 60 m x 0,25 mm x 0,25 μm ; e hélio 99,999% como gás de arraste, com uma vazão de 1 mL min^{-1} . O analisador quadrupolo foi operado no modo SCAN, com ionização a 70 eV. O volume injetado de amostra foi de $1 \mu\text{L}$, usando uma razão de divisão de 1:10. As temperaturas do injetor e interface foram de 280 e 290 °C, respectivamente. A programação de temperatura do forno foi a seguinte: temperatura inicial de 80 °C por 2 min, rampa de 80 a 150 °C a $2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo por 6 min, rampa de 150 a 290 °C a $3 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e manutenção da temperatura final por 15 min. Para o tratamento dos dados cromatográficos foram considerados apenas os picos com área igual ou superior a 0,1% e similaridade mínima de 80% com banco de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST), conforme trabalhos prévios do grupo [20].

A fim de poder comparar as amostras diferentes, as áreas dos picos dos compostos foram normalizadas [21]. Para tal foi adicionado bifenila (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), na concentração de 50 mg L^{-1} , servindo com padrão interno. Para a normalização foi feito a seguinte relação em relação à área do pico:

$$(\text{área do composto/área do padrão interno})$$

O valor obtido dessa divisão é uma grandeza adimensional, que estima a quantidade de cada composto em relação ao padrão interno, presente na mesma concentração em todas as amostras. Isso permite a comparação entre amostras e a estimativa das quantidades relativas dos compostos presentes no bio-óleo, mesmo que os valores não sejam exatos. Esse método possibilitou a realização de uma análise semiquantitativa).

2.2.6 Pirólise da biomassa

Para a obtenção dos bio-óleos, 100 mg de cada biomassa (BTH-150, BTH-200, BTH-250 e BTH-A/E) foram submetidas às micropirólises individuais, nas condições de temperatura a 600 °C, fluxo de nitrogênio a 2 mL min^{-1} e tempo de residência de 60 seg. Desse modo, como demonstrado na Figura 1, a biomassa foi fixada com lã de vidro dentro de um reator de vidro de borosilicato (450 mm de comprimento, 5 mm de diâmetro interno e 8 mm de diâmetro externo). Neste mesmo reator, foi fixado com lã de vidro, um *trap* de carvão ativado como adsorvente. Esse tubo foi inserido em um forno tubular de aço inoxidável com 15 mm de diâmetro externo e 200 mm de comprimento, capaz de alcançar uma temperatura máxima de 1000 °C, aquecido eletricamente por resistência de Kanthal. Após a micropirólise, os bio-óleos foram eluídos com DCM.

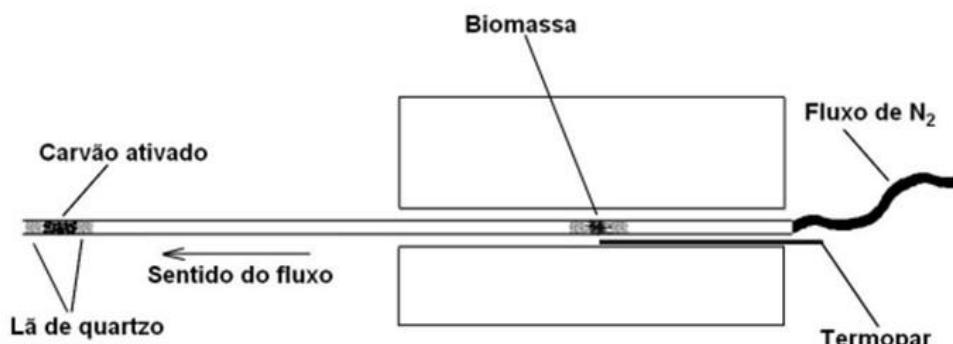


Figura 1: Esquema de pirólise utilizado nos experimentos.

No caso das pirolises catalíticas, uso dos catalisadores foi feito *in situ* por meio de maceração junto com a biomassa antes do processo de pirolise. Os catalisadores foram cloreto de estanho (SnCl_2) e carbonato de potássio (K_2CO_3), catalisadores que possuem propriedades e efeitos catalíticos distintos. A proporção biomassa/catalisador foi de 3% e 20% de catalisador de estanho e de potássio respectivamente. Cada catalisador foi utilizado isoladamente, ou seja, não foram testadas condições que se empregasse os dois catalisadores simultaneamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da biomassa

As análises dos teores de cinzas, umidade e voláteis encontraram valores de 4,49%, 11,16% e 83,64%, respectivamente. Geralmente, teores de cinzas acima de 5% geralmente são contra indicados devido a possibilidade de formação de incrustações, dificultar a transferência de calor e catalisar reações que podem diminuir o rendimento de bio-óleo. Assim também como teores de umidade abaixo de 10% são mais adequados ao processo de pirolise, uma vez que teores muito acima dificultam o processo, gastando mais energia para evaporar a água durante a pirolise, reduzindo a eficiência térmica do processo. Uma das causas desse teor elevado de umidade pode ser tempo insuficiente de secagem, sugerindo a necessidade de maior tempo de secagem da biomassa, ou um armazenamento que impeça a biomassa de absorver novamente umidade [14].

Poucos trabalhos são encontrados na literatura que abordam a caracterização e o uso em processos de pirolise da *Myrtus communis*. No trabalho de Abu Bakar et al. (2020) [22] os autores encontraram teores de cinzas, umidade e voláteis de 4,88%, 7,41% e 63,72%, respectivamente.

Esses valores se mostraram próximos aos encontrados neste trabalho, sendo a que a umidade e o teor voláteis se mostraram inferiores. Em geral, um alto teor de voláteis sugere que a biomassa produzirá um maior rendimento de bio-óleo durante a pirolise, pois compostos voláteis são mais facilmente convertidos em produtos líquidos [23].

3.2 Açúcares redutores

Os resultados dos teores de açúcares nas três temperaturas estão expostos na Figura 2, no qual demonstra a dinâmica da extração de açúcares ao longo do tempo, permitindo identificar o intervalo em que ocorre a maior liberação de açúcares, apresentado pelas linhas expostas no gráfico. As barras demonstram o somatório da extração desses açúcares nos intervalos até o tempo final da extração e a temperatura que, ao final do processo, apresenta a maior eficiência de remoção. Observa-se que as concentrações de açúcar se apresentaram bastante elevadas nos tempos iniciais para as três temperaturas avaliadas, com a temperatura tendo efeito positivo no aumento da liberação de açucares.

A temperatura de 150 °C foi a que apresentou a menor capacidade de remoção de açucares ao longo do pré-tratamento. Esses resultados mostraram-se semelhantes aos de Fernández et al. (2018) [12], no qual os autores variaram o tempo de extração entre 70 min e 240 min. Observou-se que o perfil das curvas de extração (concentração de açúcar extraído em função do tempo de tratamento) manteve-se semelhante em todas as temperaturas avaliadas, sendo a principal diferença entre as curvas o tempo necessário para que a concentração de açúcar atingisse seu valor máximo, o qual se tornou mais curto para temperaturas mais elevadas.

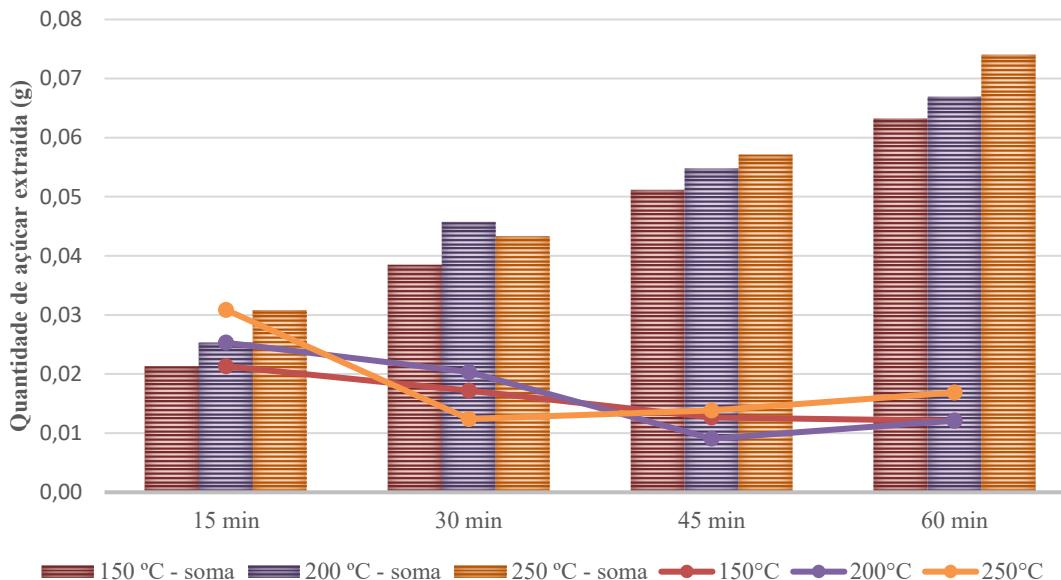


Figura 2: Teor de açúcares dos tratamentos hidrotérmicos.

Segundo Cocero et al. (2017) [24] em temperaturas acima de 240 °C as frações mais resistentes da hemicelulose, que se encontra mais firmemente associada às fibras de celulose, passam a ser removidas. Entretanto, frações mais amorfas da celulose também podem ser extraídas nessa condição, sob a forma de hexoses e oligômeros de celulose, contribuindo para o aumento do rendimento em açúcares. Além disso, nessa condição mais alta de temperatura pode ocorrer a extração de algumas frações de lignina, o que possibilita um melhor acesso a hemicelulose, facilitando a sua liberação.

A análise indica que, durante o pré-tratamento a 200 °C, parte da celulose só começa a ser extraída nos estágios finais do processo. Em contraste, no pré-tratamento a 250 °C, observa-se um aumento na concentração de açúcares já na metade do tempo de extração.

De acordo com a Figura 2, em 15 min de extração, pode-se presumir que há uma predominância da hemicelulose nos açúcares encontrados nas frações aquosas. Devido à sua morfologia amorfa, a hemicelulose é facilmente hidrolisada em temperaturas mais baixas, sendo removida durante esse tipo de processo. Desta forma, as frações obtidas nos tempos finais de pré-tratamento, especialmente na temperatura mais alta (250 °C), são ricas em glicose e produtos de hidrólise da celulose [25]. Como o empobrecimento da biomassa nesses componentes ao longo do processo de pré-tratamento, as concentrações dos açúcares vão diminuindo após os 15 min.

Como neste trabalho a variável controlada foi a temperatura e não o tempo, pode-se inferir que temperaturas mais elevadas aumentam a capacidade de extração. Contudo, a seletividade é significativamente afetada, exigindo cautela. Visto que o objetivo deste estudo é a produção de um bio-óleo rico em fenóis, derivados da lignina, optou-se por manter a temperatura de extração para os demais solventes em 200 °C, visando preservar a lignina da amostra de biomassa. Portanto podemos assumir que para o objetivo do trabalho a melhor condição é a de 200°C.

3.3 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram divididas em 3 etapas principais que apresentam as decomposições de seus compostos. Suas respectivas perdas de massa são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Perdas de massa da análise termogravimétrica.

| BB Biomassa bruta | BTH - 150 Biomassa com tratamento hidrotérmico a 150 °C | BTH -200 Biomassa com tratamento hidrotérmico a 200 °C | BTH - 250 Biomassa com tratamento hidrotérmico a 250 °C | BTH -A/E Biomassa com tratamento hidrotérmico com solvente água/etanol a 200 °C |
|-------------------|--|---|--|--|
| 17% | 5% | 5% | 5% | 24% |
| 41% | 52% | 62% | 40% | 40,50% |
| 29% | 36% | 27% | 38% | 23,50% |

Na primeira, ocorre a zona de secagem (≤ 150 °C) que envolve a remoção de água e compostos de menor massa molecular. A zona de desvolatilização na etapa 2 (150 °C – 500 °C), também conhecida como zona de pirólise ativa, envolve a fragmentação de compostos de maior massa molecular. Nesta zona, a hemicelulose e a celulose foram os principais compostos que se decompuseram e se converteram em voláteis. A lignina tem sua maior zona de decomposição a uma temperatura mais elevada (> 500 °C) na fase final a uma taxa mais lenta devido à maior estabilidade térmica (presença do grupo hidroxila fenólico) [26-28].

Na Figura 3A, observamos a biomassa bruta sem tratamento hidrotérmico, na qual as principais etapas de degradação estão delineadas. Particularmente, na etapa 2, as bandas de degradação da hemicelulose e da celulose estão bem distintas, com traços de decomposição da lignina também visíveis. Nas Figuras 3B a 3E, que se referem à biomassa submetida ao tratamento hidrotérmico, o evento de perda de massa atribuído à hemicelulose é consideravelmente reduzido, efeito que se intensifica com o aumento da temperatura, sendo que nas Figuras 3C e 3D, referentes a biomassa submetidas ao pré-tratamento a 200 e 250 °C, respectivamente, praticamente só é visível o evento da celulose. Como a hemicelulose é formada por vários monossacarídeos polimerizados (xilose, manose, glicose, galactose, arabinose etc.) gerando uma estrutura amorfa, a estabilidade térmica é menor que a da celulose [29]. A xilose desidratada pode formar furfural durante o processo hidrotérmico [30].

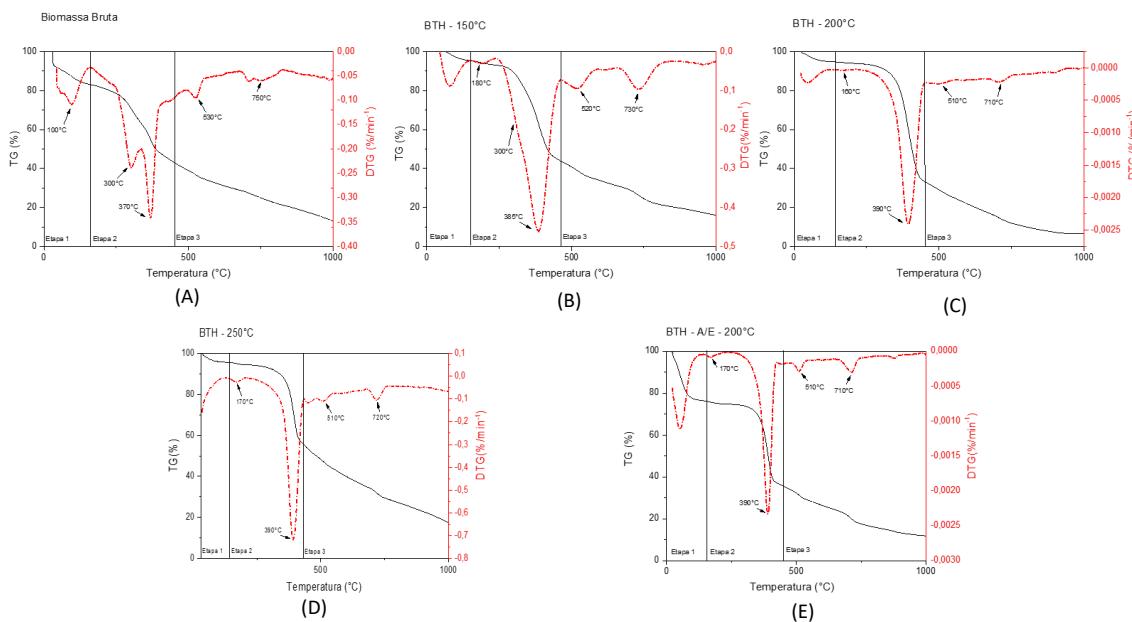


Figura 3: TGA e DTG para (A) Biomassa Bruta, (B) BTH – 150 - 60min, (C) BTH – 200 - 60min, (D) BTH – 250 - 60min e (E) BTH – A/E - 60 min. (Imagens individuais disponíveis no material suplementar).

Como ilustrado na Figura 3B, que vem apresentar a menor temperatura de extração (150 °C), há uma inclinação em torno de 300 °C, sugerindo que a hemicelulose não foi completamente decomposta. As Figuras 3C, 3D e 3E não apresentam a banda de decomposição da hemicelulose, indicando que o tratamento hidrotérmico foi eficaz na remoção total ou quase total da hemicelulose.

As Figuras 3D e 3E exibem um pico acentuado de decomposição da celulose. Conforme mencionado, a temperatura de 250 °C pode extraír celulose e até mesmo lignina. Embora a parte E represente um tratamento a 200 °C, Cheng et al. (2012) [31], explica que a utilização de água como co-solvente em etanol aumenta a capacidade de degradação solvolítica/hidrolítica, permitindo a remoção de celulose e lignina da biomassa, mesmo a temperaturas mais baixas. A sinergia entre a água e o etanol resulta em um meio reacional que equilibra a polaridade e a seletividade, permitindo a remoção eficaz tanto da celulose quanto da lignina. A remoção da lignina é favorecida pelo etanol, enquanto a celulose é mais suscetível à ação hidrolítica da água. Essa combinação demonstra sua eficácia na Figura 3E onde apesar da redução de temperatura a degradação da hemicelulose e afinamento da banda de celulose é facilmente perceptível.

3.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

3.4.1 Influência do processo hidrotermal no bio-óleo

Para os bio-óleos BTH-150, BTH-200, BTH-250 e BTH-A/E foram identificados 76, 100, 82 e 64 compostos, respectivamente.

A Tabela 2 mostra os compostos fenólicos, identificados nos bio-óleos provenientes do TH, juntamente com sua área relativa. Os compostos fenólicos discutidos nesta seção foram aqueles compostos que puderam ser identificados por GC-MS.

Tabela 2: Compostos fenólicos identificados do bio-óleo dos tratamentos hidrotérmicos analisados por GC-MS.

| Composto | Área relativa (%) | | | |
|--------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|
| | BTH-250 | BTH-200 | BTH-150 | BTH-A/E |
| Phenol | 0,96 | 0,67 | 0,78 | 1,60 |
| Phenol, 2-methyl- | 0,77 | 0,41 | 0,49 | 0,53 |
| Phenol, 3-methyl- | 1,47 | 2,47 | 1,50 | 1,33 |
| Phenol, 2-methoxy- | 4,22 | 6,38 | 5,00 | 2,40 |
| Maltol | 0,81 | 0,51 | 0,56 | 0,53 |
| Phenol, 3,5-dimethyl- | 0,41 | 0,21 | - | - |
| Phenol, 3,4-dimethyl- | 0,27 | 0,15 | 0,23 | 0,27 |
| Phenol, 2-methoxy-4-methyl- | 4,38 | 3,23 | 3,56 | 1,87 |
| 1,2-Benzenediol | - | 2,89 | - | - |
| Phenol, 2-ethyl- | - | 0,30 | - | - |
| Phenol, 3,3-dimethyl- | 0,17 | 0,17 | - | - |
| Resorcinol | 4,66 | - | - | - |
| Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- | - | - | 1,16 | 0,53 |
| 1,2-Benzenediol, 3-methyl- | - | - | 0,78 | - |
| 1,2-Benzenediol, 4-methyl- | 1,36 | 1,20 | 0,79 | 0,27 |
| 2-Methoxy-4-vinylphenol | - | - | - | 1,87 |
| 1,2-Benzenediol, 3-methyl- | - | 0,71 | - | - |
| Phenol, 2,6-dimethoxy- | 3,87 | 3,70 | 5,20 | 2,13 |
| 4-Hydroxy-2-methylacetophenone | 11,82 | 1,69 | 2,67 | - |

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| 1,2-Benzenediol, 3-methoxy- | 2,17 | 1,47 | 1,47 | 0,80 |
| Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy- | - | - | - | 0,27 |
| Hydroquinone | 0,16 | 0,13 | - | - |
| Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- | 1,14 | 1,35 | - | - |
| Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)- | - | - | 0,30 | 1,33 |
| 1,2-Benzenediol, 5-methyl- | 1,15 | - | - | - |
| 1,3-Benzenediol, 4-ethyl- | 0,46 | - | - | - |
| Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)- | 0,63 | 0,90 | 1,43 | - |
| Propan-2-one, 1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)- | 0,16 | - | 0,88 | - |
| 3-Methoxy-5-methylphenol | - | 0,16 | - | - |
| Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)- | - | 0,17 | - | - |
| Phenol, 2-methoxy-4-propyl- | - | 0,12 | - | - |
| 4-Ethylcatechol | - | 0,30 | - | - |
| Vanillin | - | 1,00 | - | - |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)- | 0,58 | 0,34 | 3,28 | - |
| Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy- | - | 0,33 | - | - |
| Phenol, 2,5-dimethoxy-4-(2-propenyl)- | - | 1,39 | 1,66 | - |
| Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)- | - | 1,62 | - | - |
| 2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)- | - | 0,49 | - | - |

Conforme apresentado na Figura 4, os compostos identificados nos bio-óleos derivados do TH foram atribuídos às seguintes categorias: Oxigenados (ésteres, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres e álcoois), fenóis, furanos, hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos e nitrogenados, de acordo com seus grupos funcionais.

Os compostos fenólicos/aromáticos detectados nos bio-óleos foram provavelmente derivados da despolimerização da estrutura da lignina e da hidrodesoxigenação de derivados fenólicos [32].

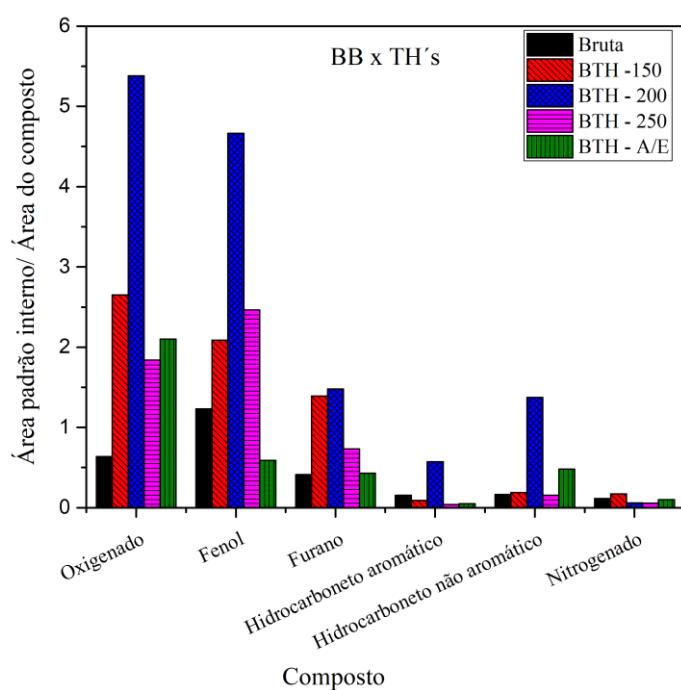


Figura 4: Normalização da biomassa bruta x biomassas com tratamento hidrotérmico.

Segundo Zhao et al. (2022) [33], os meios de liquefação influenciam significativamente as composições químicas dos produtos de bio-óleo recuperados. Por exemplo, quando somente a água foi utilizada como solvente, os compostos mais abundantes recuperados foram fenóis (31,73%-41,62%), seguido de cetonas expostas dentro do grupo de oxigenados e furanos.

Os resultados expostos pela Figura 4 de normalização vem mostrar que, em comparação com o bio-óleo da BB, os bio-óleos provenientes dos TH's proporcionaram um aumento de praticamente todos os grupos funcionais, dando destaque ao bio-óleo da BTH-200. Isso pode ser explicado pelo fato da faixa dos 200 °C ter capacidade suficiente para remover boa parte da hemicelulose, sem começar a degradar a lignina presente na biomassa, conferindo maior seletividade a formação de produtos oxigenados, incluindo os fenóis.

O uso do solvente misto etanol-água não apresentou eficiência, por produzir menos fenóis em comparação com a água pura, o que condiz com o trabalho de Chen et al. (2018) [34], que explica que o etanol promove a degradação da lignina, dissolvendo os produtos despolimerizados, o que evita a repolimerização dos intermediários da reação. Isso levou a um teor total de fenóis no bio-óleo derivado em água subcrítica a ser maior do que aquele derivado em co-solventes subcríticos de etanol-água. Os compostos nitrogenados presentes podem ser explicados pela decomposição de substâncias nitrogenadas, como as proteínas e alcaloides presentes na biomassa lignocelulósica [35].

3.4.2 Influência dos catalisadores de estanho e potássio no bio-óleo

Os catalisadores utilizados foram cloreto de estanho (SnCl_2) e carbonato de potássio (K_2CO_3), catalisadores que possuem propriedades e efeitos catalíticos distintos. O carbonato de potássio vem agir como desoxigenante, sendo uma base forte e capaz de promover reações de despolimerização, enquanto o cloreto de estanho é um ácido de Lewis e promove a formação de compostos aromáticos mais complexos e poliaromáticos.

Foram identificados 81, 86, 89, 63, 65 e 55 compostos dos bio-óleos das amostras BCP, BTH – CP, e BTH - A/E – CP, BCE, BTH – CE, e BTH - A/E - CE, respectivamente.

A diferença no efeito dos catalisadores é perceptível até mesmo por meio de uma análise visual direta do bio-óleo. A aparência, cor e viscosidade dos bio-óleos variam significativamente em função do catalisador utilizado, indicando alterações na composição química e nas propriedades físicas dos produtos obtidos. Essa distinção visual reforça a influência dos catalisadores no processo de pirólise e sugere diferenças qualitativas e quantitativas nos compostos voláteis e semivoláteis presentes no bio-óleo. O uso do catalisador de estanho produz um bio-óleo que se apresenta mais escuro, aparentando ter uma quantidade mais elevada de alcatrão, além de uma maior produção de gases. A presença de cloretos metálicos leva ao aumento da formação de líquidos orgânicos [36].

O bio-óleo produzido pelo catalisador de potássio apresenta um aspecto mais claro. Isso pode ser explicado pela característica do catalisador que, por promover reações mais eficazes de desoxigenação e despolimerização e uma menor presença de compostos complexos e altamente oxigenados, que tendem a ser mais escuros. O K_2CO_3 é uma base forte, o que ajuda a promover reações de craqueamento e reforma, o que reduz a formação de alcatrões com maior massa molecular e compostos aromáticos que escurecem o bio-óleo.

Segundo Mullen et al. (2017) [37], os metais alcalinos derivados da biomassa, particularmente o potássio, tem grande influência nas reações primárias de pirólise, principalmente na decomposição da celulose, pois favorece a produção de pequenos oxigenados em vez de levoglucosano e furanos.

O catalisador de potássio, como mostrado na Figura 5, foi o melhor catalisador para produção de composto fenólicos, tendo sido identificados 26, 25 e 27 nas amostras BCP, BTH-CP e BTH - A/E – CP, respectivamente, sendo a maioria alquifenóis.

Uma fonte de alquilfenóis podem ser os sítios ativos do catalisador que facilitam a quebra da biomassa em moléculas intermediárias menores, no qual esses intermediários reagem por hidrólise. Assim, este mecanismo fornece um caminho para a produção de compostos aromáticos

estáveis, incluindo alquifenois a partir não apenas da porção de lignina da biomassa, mas também da celulose [38].

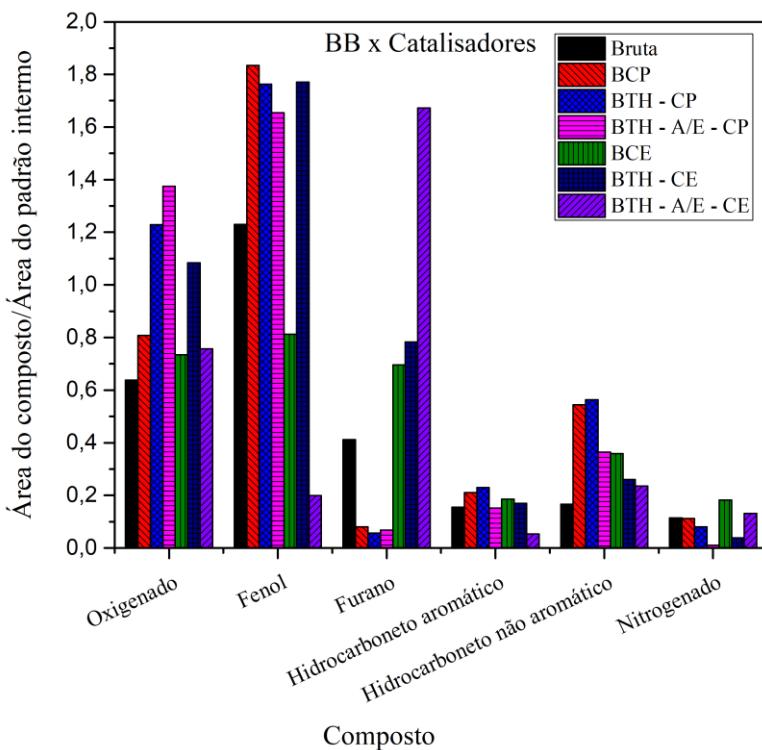


Figura 5: Normalização biomassa bruta x biomassa com uso dos diferentes catalisadores.

O trabalho de Santos et al. (2024) [18] mostrou que o potássio pode aumentar a fragmentação da parte holocelulósica e auxiliar na formação de compostos derivados, como levoglucosano, furanos, ácidos e compostos derivados da lignina, como fenóis, através das reações de desmetoxilação, desidratação e descarboxilação, o que explicaria a grande presença de alquifenois. Em comparação com o bio-óleo de pirólise sem catalisador, não foi determinada a presença do 1,2-benzenodiol, enquanto a porcentagem de metoxifenol aumentou em todos os bio-óleos, além de favorecer o aparecimento dos compostos 2,6-dimetoxifenol e 4-etyl-2-metoxifenol.

É possível observar na Tabela 3, as frações dos principais compostos fenólicos identificados no bio-óleo proveniente da BCP. Os compostos fenólicos discutidos nesta seção foram aqueles compostos que puderam ser identificados por GC-MS que equivalem a cerca de 50% da área relativa do bio-óleo.

O uso do estanho na BB e na BTH - A/E - CE, não se mostrou produtivo para a formação de fenóis em bio-óleo, o que já era esperado pela natureza do catalisador em formar moléculas mais complexas. No entanto, é necessário um destaque para BTH-CE, o qual teve um aumento dos compostos fenólicos em seu bio-óleo em comparação com a BB, para o uso da melhor condição do tratamento térmico que apresentou maiores percussores fenólicos, os deixando mais acessíveis, possivelmente proporcionou esse aumento no teor de fenóis em relação às outras condições.

Foi também notado um grande aumento de furanos no bio-óleo da BTH - A/E - CE. Estudo de Gomes et al. (2021) [39] mostrou que as formas tautoméricas α e β -frutofuranoses são mais favorecidas em misturas de água e solvente orgânico. Um mecanismo proposto envolve a conversão de α -glicopiranose em α -frutofuranose em água usando Sn- β como catalisador ácido de Lewis. Esse catalisador apresenta sítios ácidos de Lewis e Brønsted, que provavelmente são responsáveis pelos altos rendimentos de furanos no bio-óleo da BTH-A/E-CE, devido à maior acessibilidade dos precursores sob essas condições.

Tabela 3: Compostos fenólicos identificados do bio-óleo da BCP analisados por GC-MS.

| Composto | Área relativa (%) |
|------------------------------------|-------------------|
| Fenol | 2,46 |
| 2-Metilfenol | 2,93 |
| 3-Metilfenol | 3,46 |
| 2-Metoxifenol | 7,16 |
| 2,6-Dimetilfenol | 0,65 |
| 5-Etilfenol | 0,39 |
| 2,4-Dimetilfenol | 1,57 |
| 2,3-Dimetilfenol | 1,53 |
| 3-Etilfenol | 0,66 |
| 2-Etilfenol | 0,50 |
| 3,5-Dimetilfenol | 1,56 |
| 2,3-Dimetilfenol | 0,79 |
| 2-Metoxi-5-metilfenol | 0,53 |
| 4-Metoxi-3-metilfenol | 3,46 |
| 2-Metoxi-4-metilfenol | 1,23 |
| 2-Etil-5-metilfenol | 0,60 |
| 3-(1-Metiletil)-fenol | 1,28 |
| 2-Etil-4-metilfenol | 0,60 |
| 2,4,6-Trimetilfenol | 0,68 |
| 2,4,5-Trimetilfenol | 2,69 |
| 4-Etil-2-metoxifenol | 1,81 |
| 2-Metoxi-4-vinilfenol | 0,20 |
| 2,6-Dimetoxifenol | 6,38 |
| 2-Metoxi-4-propilfenol | 0,32 |
| 2-Metoxi-4-(1-propenil)-fenol | 2,25 |
| Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) | 5,38 |

3.4.3 Análise geral do bio-óleo

Todos os processos realizados de forma individual ou em conjunto, exceto o BTH – A/E – CE, apresentaram maior número de compostos em relação ao bio-óleo da BB, que apresentou somente 62 compostos identificados.

Os processos hidrotermais com água, como visto na Figura 6, foram os que apresentaram maior números de compostos oxigenados, pois embora o aumento da temperatura de extração em um processo hidrotérmico possa degradar macromoléculas da biomassa em moléculas menores, observa-se uma predominância de compostos oxigenados, como cetonas, ésteres, éteres, álcoois e derivados de açúcar, nos quais se apresentam dentro do grupo de oxigenados, sobre fenóis nos bio-óleos obtidos. Esse fenômeno pode ser atribuído à falta de capacidade de decompor completamente os compostos primários, o que resulta na formação de produtos intermediários oxigenados. Além disso, a estrutura da biomassa lignocelulósica pode favorecer a formação desses compostos oxigenados, pois a lignina, a principal fonte de fenóis, não está sendo completamente decomposta ou convertida sob essas condições, o que impede uma maior disponibilidade para a formação de novos fenóis [40].

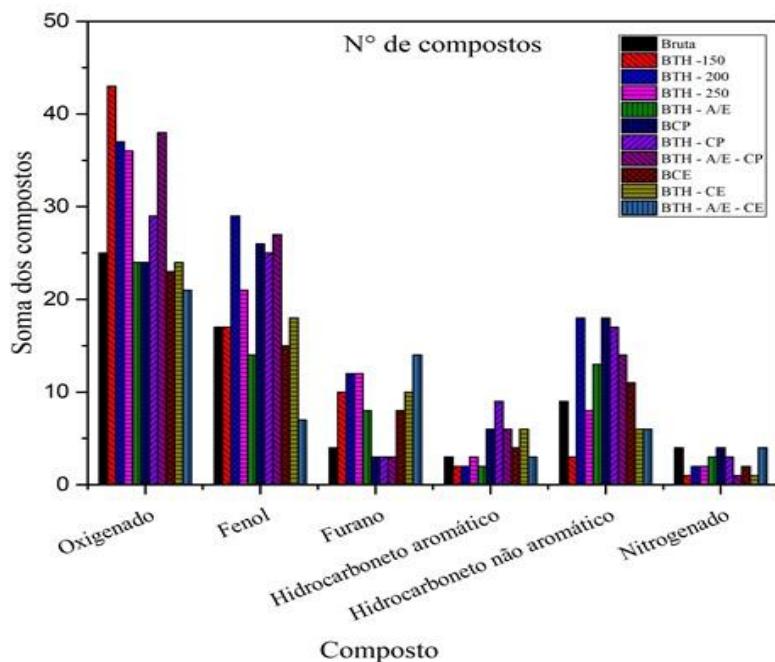


Figura 6: Número de compostos presente nos bio-óleos

A classe de compostos que mais aumentou foi a de hidrocarbonetos não aromáticos, que aumentou em composição com os dois tipos de catalisadores. Nesse sentido, destaca-se a BTH 200 °C que foi considerada a melhor condição para os tratamentos hidrotérmicos. Como esperado, o bio-óleo com catalisador de potássio em todas as suas condições foi o que mais apresentou aumento no número de compostos fenólicos.

A Figura 7 apresenta o gráfico de área percentual sem o uso do padrão interno, como referencial da distribuição dos diferentes compostos no bio-óleo.

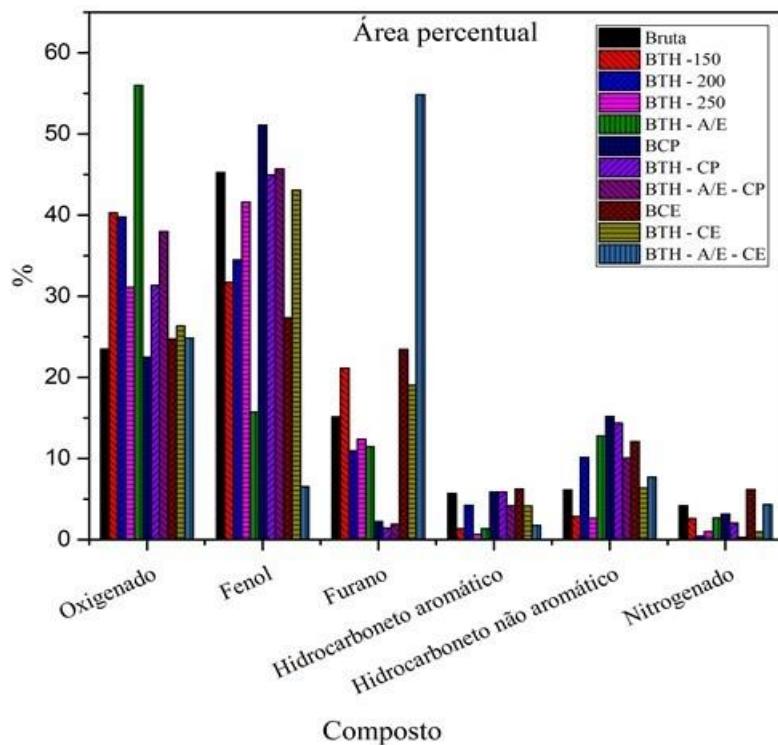


Figura 7: Área percentual dos compostos do bio-óleo.

O bio-óleo da BB apresentou a maior parte da sua área composta por grupos fenólicos. Os tratamentos realizados na biomassa aumentaram a área total e produziram mais compostos. Em contrapartida, a identificação de compostos oxigenados não fenólicos representa uma perspectiva para continuidade do trabalho, no âmbito da transformação destes em compostos de maior valor agregado. Nota-se também o crescimento da área percentual dos fenólicos nos TH's com água pura devido ao aumento da lignina, precursora dos fenólicos, causada pela remoção parcial da hemicelulose e celulose, conforme o aumento da temperatura. Vale ressaltar que nos bio-óleos obtidos com catalisador de potássio, a maior parte da área é atribuída à presença dos compostos fenólicos.

4. CONCLUSÃO

O tratamento hidrotérmico foi capaz de remover efetivamente a hemicelulose da biomassa, criando rotas para a formação de fenóis. Embora o uso de um solvente misto de água/etanol também tenha alcançado a remoção da hemicelulose, ele se mostrou inferior para a formação de grupos fenólicos. Os bio-óleos obtidos através da pirólise indicaram que a condição ótima para a formação de fenol foi na temperatura de 200 °C. A análise comparativa de catalisadores à base de potássio e estanho revelou que o potássio foi superior para a produção de fenol, nos quais em sua maioria eram alquifenóis. Por outro lado, o uso de catalisador de estanho com a biomassa pré-tratada pelo solvente misto favoreceu a formação de grupos furano.

Os resultados demonstram que os processos empregados são viáveis e eficazes para o aproveitamento da poda urbana para a produção de compostos químicos como os fenóis e outros compostos orgânicos oxigenados. O uso do tratamento hidrotérmico em sequência com a pirólise, aproveita o potencial da biomassa, transformando-a em compostos valiosos por meio de tratamento otimizado e métodos catalíticos. Esta abordagem vem promover a eficiência na utilização de recursos e sustentabilidade ambiental.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) da Universidade Tiradentes. Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) e ao Laboratório de Análises Cromatográficas (LAC) da Universidade Federal de Sergipe.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

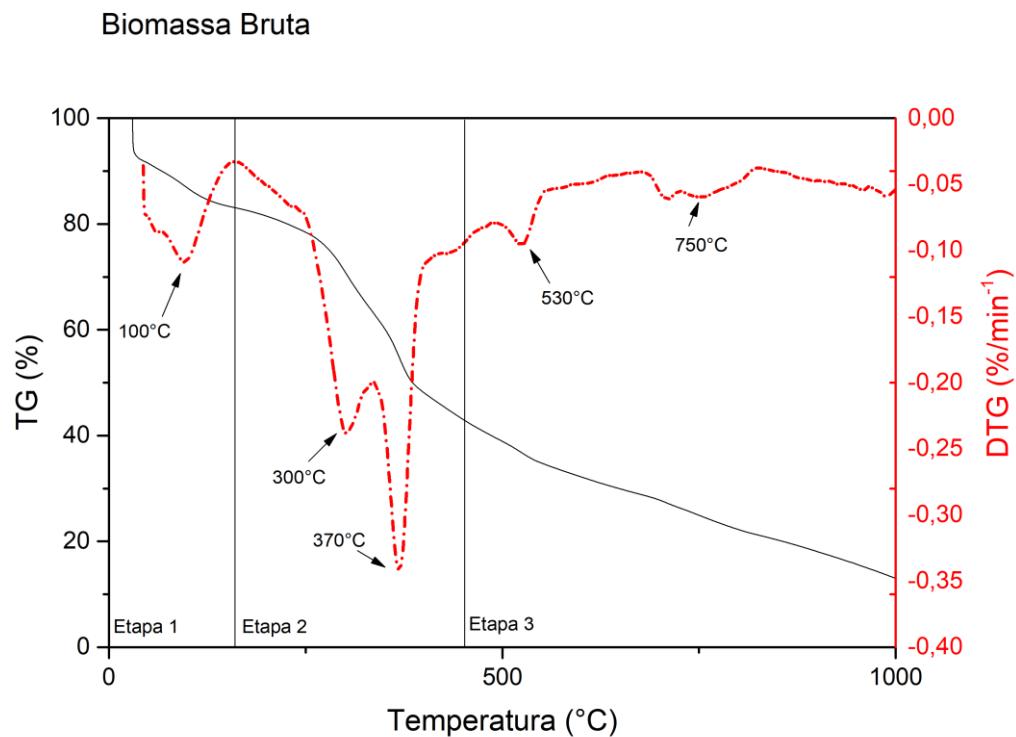
1. Carvalho M, Araújo YRV, De Góis LM, Coelho Junior LM. Resíduos da poda urbana: pegada de carbono associada à geração de energia e perspectivas de mecanismos de desenvolvimento limpo. *Rev Árvore*. 2019;43(4). doi: 10.1590/1806-90882019000400005
2. Brasil. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília (DF): Diário Oficial da União; 2010. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm
3. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Resíduos orgânicos. Embrapa [Internet]; ago 2021 [citado em 29 nov 2024]. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/hortalica-nao-e-sosalada/secoes/residuos-organicos>.
4. Nelo LMA, Ribeiro AP. Arborização urbana: Uma perspectiva sobre o direcionamento dos resíduos em cidades brasileiras. *Periódico Técnico e Científico Cidades Verdes*. 2023;11(31):80-93. doi: 10.17271/23178604113220234627
5. Valdebenito F, Alvarez RR, Muñoz MA, Muñoz MA, Pecchi G, Canales R, et al. Biomass characterization and solvent extraction as tools to promote phenol production from urban pruning. *Fuel*. 2023;362(7):130830. doi: 10.1016/j.fuel.2023.130830

6. Lorenzi H, Brianz S, Lorenzi VLS, Torres MA, de Souza HM, Torres MAV, et al. Árvores e arvoretas exóticas no Brasil: madeiras, ornamentais e aromáticas. Vol. 13. Nova Odessa (SP): Instituto Plantarum de Estudos da Flora; 2018.
7. Salvagnini LE, Oliveira JRS, dos Santos LE, Moreira RRD, Pietro RCLR. Avaliação da atividade antibacteriana de folhas de *Myrtus communis* L. (Myrtaceae). Rev Bras Farmacogn. 2008 Jun;18(2):241-4. doi: 10.1590/S0102-695X2008000200018
8. Wang W, Lemaire R, Bensakhria A, Luart D. Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) including sodium, potassium, calcium and magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co-pyrolysis of coal with biomass. J Anal Appl Pyrol. 2022;163:105479. doi: 10.1016/j.jaap.2022.105479
9. Li C, Rajib A, Sarker M. Balancing the aromatic and ketone content of bio-oils as rejuvenators to enhance their efficacy in restoring properties of aged bitumen. ACS Sustain Chem Eng. 2021;9(20): 6912-22. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c09131
10. Schmitt CC, Moreira R, Neves RC, Richter D, Funke A, Raffelt K, et al. From agriculture residue to upgraded product: The thermochemical conversion of sugarcane bagasse for fuel and chemical products. Fuel Process Technol. 2020;197:106199. doi:10.1016/j.fuproc.2019.106199
11. Zhang Q, Zhang D, Sun Z, Wang F, Zhang J, Ma R, Yi W. The impact of various catalysts on pyrolysis bio-oil characteristics and catalyst coking behavior of corn stover. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects. 2023;45(4):12666-79. doi: 10.1080/15567036.2023.2276902
12. Fernández MA, Rissanen J, Nebreda AP, Xu C, Willför S, Serna JG, et al. Hemicelluloses from stone pine, holm oak, and Norway spruce with subcritical water extraction – comparative study with characterization and kinetics. J Supercrit Fluids. 2017;133(2):647-57. doi: 10.1016/j.supflu.2017.07.001
13. Liu Y, Zhou C, Siyal AA, Liu C, Zhang Y, Fu J, et al. Comparative microwave catalytic pyrolysis of cellulose and lignin in nitrogen and carbon dioxide atmospheres. J Cleaner Prod. 2024;437:140750. doi: 10.1016/j.jclepro.2024.140750
14. Bispo DF, Santos RM, Granja HS, Freitas LS. Ultrasonic pretreatment of cowpea bean pod with K_3PO_4 : Effect on bio-oil yield and phenolic compounds content. J Braz Chem Soc. 2021;32(9):1752-61. doi: 10.21577/0103-5053.20210066
15. NREL; Sluiter A, Sluiter B. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass: laboratory analytical procedure (LAP). Golden (CO): National Renewable Energy Laboratory (NREL); 2008.
16. Sluiter J, Hames B, & Ruiz R. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples: Laboratory Analytical Procedure (LAP). United States: National Renewable Energy Laboratory; 2008. (Technical Report NREL/TP-510-42621).
17. de Oliveira ALPC, Goes ACC, Almeida PS, Borges GR, Franceschi E, Dariva C. The use of compressed fluids to obtain biocomposites from palm oil fiber (*Elaeis* sp.). Brazilian J Chem Eng. 2018;35(2):353-61. doi: 10.1590/0104-6632.20180352s20160374
18. Santos RM, Bispo DF, Meneghel Santos L, Mazza CF, Von Mühlen C, Ramos ALD, et al. Influence of potassium-based catalysts in the pyrolysis of Caupi bean pod (*Vigna unguiculata*): bio-oil characterization by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) and comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC \times GC/TOFMS). Biomass Convers Biorefin. 2024;15:4617-28. doi: 10.1007/s13399-024-05401-y
19. Sumner JB, Graham VA. Dinitrosalicylic Acid: A reagent for the estimation of sugar in normal and diabetic urine. J Biol Chem. 1921;47:5-9.
20. Bispo DF, Loeser TFL, Cardozo-Filho L, Romero R, Alejandro-Martín S, Jegatheesan J, et al. Green solvent-assisted hydrothermal conversion of biomass waste into bio-oil under pressurized conditions. Biomass Convers Biorefin. 2025;13(17):2949-61. doi: 10.1007/s13399-023-05171-z
21. Nam SL, de la Mata AP, Dias RP, Harynuk JJ. Towards standardization of data normalization strategies to improve urinary metabolomics studies by GC \times GC-TOFMS. Metabolites. 2020 Sep;10(9):376. doi: 10.3390/metabol09090376
22. Bakar MSA, Ahmed A, Jeffery DM, Hidayat S, Sukri RS, Mahlia TMI, et al. Pyrolysis of solid waste residues from Lemon Myrtle essential oils extraction for bio-oil production. Bioresour Tech. 2020;318:123913. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123913
23. Aboelela D, Saleh H, Attia M, Elhenawy Y, Majozi T, Bassyouni M. Recent advances in biomass pyrolysis processes for bioenergy production: Optimization of operating conditions. Sustainability. 2023;15(14):11238. doi: 10.3390/su151411238
24. Cocero MJ, Cabeza A, Abad N, Adamovic T, Vaquerizo L, Martínez CM, et al. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. J Supercrit Fluids. 2017;133(2):550-65. doi: 10.1016/j.supflu.2017.08.012

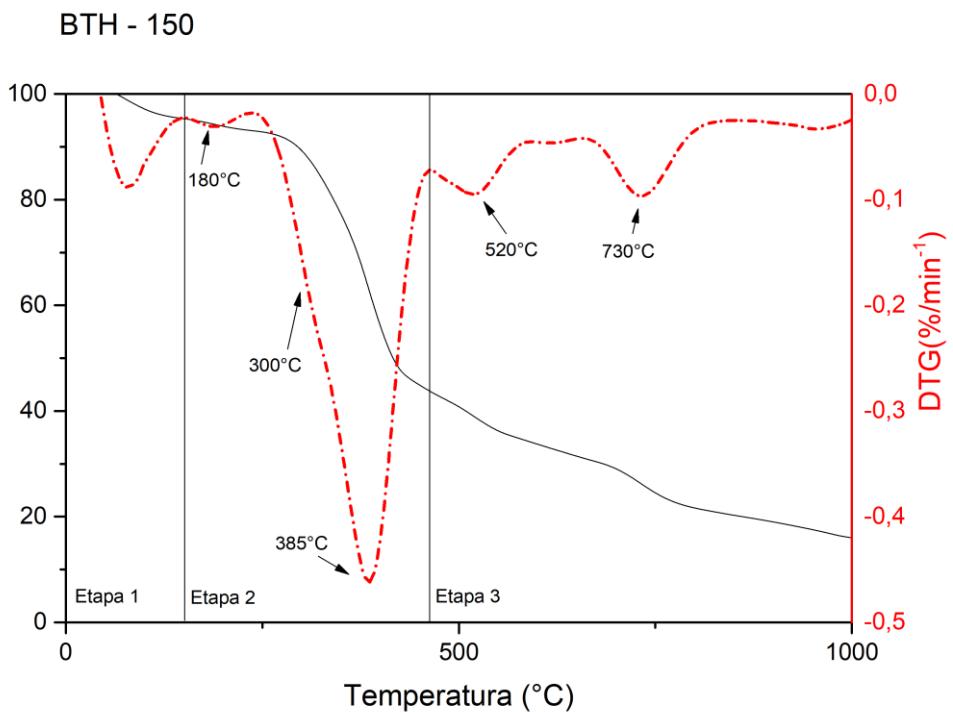
25. Ishak H, Yoshida H, Muda NA, Ismail MHS, Izhar S. Rapid processing of abandoned oil palm trunks into sugars and organic acids by sub-critical water. *Processes*. 2019;7(9):593. doi: 10.3390/pr7090593
26. Mishra RK, Mohanty K. Thermal and catalytic pyrolysis of pine sawdust (*Pinus ponderosa*) and Gulmohar seed (*Delonix regia*) towards production of fuel and Chemical. *Mater Sci Energy Technol*. 2018;2(2):129-39. doi: 10.1016/j.mset.2018.12.004
27. Liu Y, Song Y, Ran C, Siyal AA, Chtaeva P, Dai J, et al. Pyrolysis of furfural residue in a bubbling fluidized bed reactor: Biochar characterization and analysis. *Energy*. 2020;211(15):118966. doi: 10.1016/j.energy.2020.118966
28. Ni Z, Bi H, Jiang C, Sun H, Zhou W, Qiu Z, et al. Research on the co-pyrolysis of coal slime and lignin based on the combination of TG-FTIR, artificial neural network, and principal component analysis. *Energy*. 2022;261(5):125238. doi: 10.1016/j.energy.2022.125238
29. Ma Z, Chen D, Gu J, Bao B, Zhang Q. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods. *Energy Convers Manag*. 2015;89:251-9. doi: 10.1016/j.enconman.2014.09.074
30. Deng Z, Xia A, Zhang Z, Zhu X, Huang Y, Zhu X, et al. A continuous hydrothermal pretreatment system for efficient sugar production from wheat straw. *Chem Eng J*. 2025;508:160867. doi: 10.1016/j.cej.2025.160867
31. Cheng S, Wilks C, Yuan Z. Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water-ethanol co-solvent. *Polym Degrad Stab*. 2012;97(6):839-48. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.044
32. Lee JH, Hwang H, Choi JW. Effects of transition metals on hydrothermal liquefaction of empty fruit bunches (EFB) for conversion to biofuel and valuable chemicals. *Energy*. 2018;162:1-9. doi: 10.1016/j.energy.2018.07.197
33. Zhao B, Wang H, Xu S, Qian L, Li H, Gao J, et al. Influence of extraction solvents on the recovery yields and properties of bio-oils from woody biomass liquefaction in sub-critical water, ethanol or water-ethanol mixed solvent. *Fuel*. 2022;307(4):121930. doi: 10.1016/j.fuel.2021.121930
34. Chen C, Zhu J, Jia S, Mi S, Tong Z, Li Z, et al. Effect of ethanol on Mulberry bark hydrothermal liquefaction and bio-oil chemical compositions. *Energy*. 2018;162:460-75. doi: 10.1016/j.energy.2018.08.026
35. Wang Y, Zhang Y, Cui Q, Feng Y, Xuan J. Composition of lignocellulose hydrolysate in different biorefinery strategies: Nutrients and inhibitors. *Molecules*. 2024;29(10):2275. doi: 10.3390/molecules29102275
36. Solak A, Rutkowski P. Bio-oil production by fast pyrolysis of cellulose/polyethylene mixtures in the presence of metal chloride. *J Mat Cycles Waste Manag*. 2013;16(3):491-9. doi: 10.1007/s10163-013-0204-z
37. Mullen CA, Dorado C, Boateng AA. Catalytic co-pyrolysis of switchgrass and polyethylene over HZSM-5: Catalyst deactivation and coke formation. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2017;129:195-203 doi: 10.1016/j.jaap.2017.11.012
38. Mukarakate C, Mcbrayer JD, Evans TJ, Budhi S, Robichaud DJ, Lisa K, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: the reactions of water and aromatic intermediates produces phenols. *Green Chemistry*. 2015;17(8):4217-27. doi: 10.1039/C5GC00805K
39. Gomes T, Cordeiro G, Silva AOS, Meneghetti M. Sn Species as a potential catalyst in fructose conversion in molecules of industrial interest. *Rev Virtual Quím*. 2021;13(2):1-14. doi: 10.21577/1984-6835.20200156
40. Chen J, Li S. Characterization of biofuel production from hydrothermal treatment of hyperaccumulator waste (*Pteris vittata* L.) in sub- and supercritical water. *RSC Advances*. 2020;10(4):2160-9. doi: 10.1039/C9RA09410E

Material suplementar

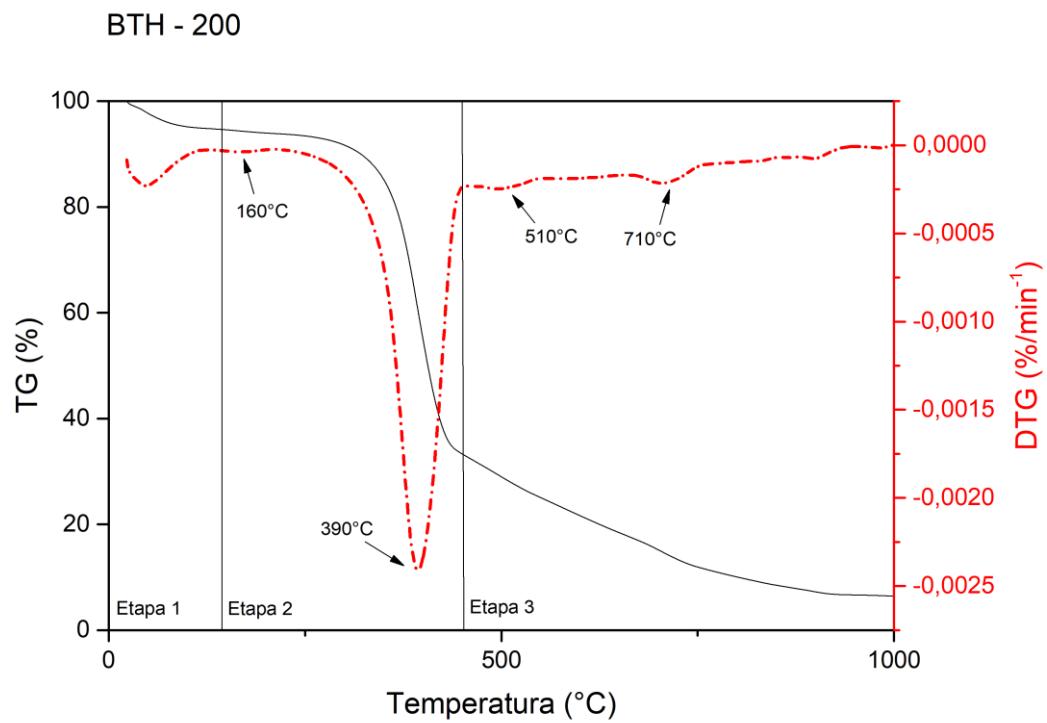
Apêndice 1: Figura 3-A.



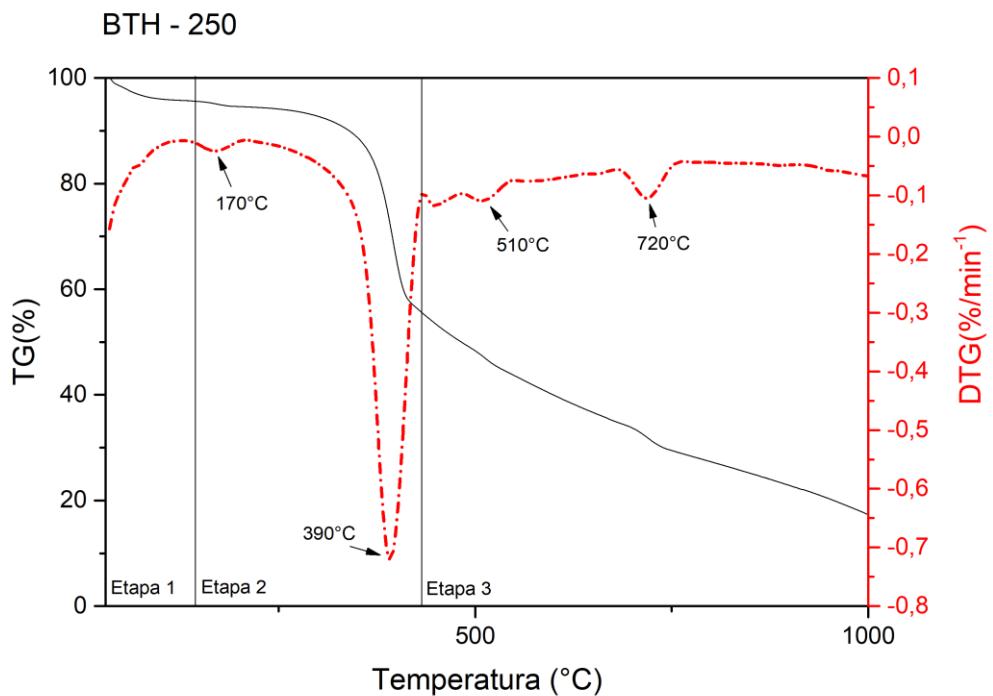
Apêndice 2: Figura 3-B.



Apêndice 3: Figura 3-C



Apêndice 4: Figura 3-D



Apêndice 5: Figura 3-E

