

Obtenção e caracterização do bio-óleo gerado por pirólise rápida da biomassa lentilhas d'água (*Spirodela* sp.)

Este trabalho avaliou a utilização da biomassa gerada a partir da macrófita flutuante *Spirodela* sp., para a obtenção de bio-óleo por meio do processo de pirólise rápida em diferentes parâmetros, buscando encontrar as melhores condições de rendimento de bio-óleo no processo. Esta macrófita apresenta crescimento rápido, podendo ser empregada com eficiência em processos de remoção de nutrientes e metais tóxicos, o que gera um grande volume de biomassa. Os parâmetros otimizados no processo de pirólise rápida foram sistema de condensação, massa de biomassa utilizada, tempo de processo, fluxo de nitrogênio e a temperatura do reator. No processo de pirólise onde foi utilizada 3,0 g de massa da biomassa em um condensador duplo, na temperatura de 700 °C em tempo igual a 10 minutos e fluxo de gás de 10 mL min⁻¹, foi obtido o melhor rendimento na geração de bio-óleo, 22,9%±3,9%. Após separação por extração líquido-líquido sequencial utilizando os solventes hexano e diclorometano, o bio-óleo obtido foi caracterizado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS) buscando definir o perfil do bio-óleo obtido. Concluiu-se que a macrófita flutuante *Spirodela* sp. (lentilha d'água) pode ser utilizada como biomassa para a conversão em bio-óleo. As frações orgânicas do bio-óleo apresentam uma mistura complexa, rica em compostos nitrogenados (62,5%), fenóis (15,3%) e hidrocarbonetos (6,6%), com interesse econômico, os quais podem ser utilizados como matérias-primas para diferentes processos industriais.

Palavras-chave: Macrófitas flutuantes; Pirólise rápida; Lentilhas d'água; Biocombustível.

Obtaining and characterizing the bio-oil generated by rapid pyrolysis of the biomass duckweed (*Spirodela* sp.)

This work examined the use of the biomass generated from the floating macrophyte *Spirodela* sp., to obtain bio-oil through fast pyrolysis process in different parameters, seeking to find the best conditions of bio-oil yield in the process. This macrophyte presents rapid growth, and is efficiently used in nutrient and toxic metal removal processes, which generates a large volume of biomass. The parameters optimized in the fast pyrolysis process were condensation system, mass of biomass used, process time, nitrogen flow and reactor temperature. In the pyrolysis process where 3.0 g of biomass was used in a double condenser, at a temperature of 700 °C in a time equal to 10 minutes and a gas flow of 10 mL min⁻¹, the best yield was obtained in the generation of bio-oil, 22.9 %±3.9%. After separation of the bio-oil obtained by sequential liquid-liquid extraction using the solvents hexane and dichloromethane, it was characterized by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) in order to define the profile of the bio-oil obtained. It was concluded that the floating macrophyte *Spirodela* sp. (duckweed) can be used as biomass for the conversion into bio-oil. The organic fractions of bio-oil present a complex mixture, rich in nitrogen compounds (62.5%), phenols (15.3%) and hydrocarbons (6.6%), with economic interest, which can be used as raw materials. raw materials for different industrial processes.

Keywords: Floating macrophytes; Fast pyrolysis; Duckweed; Biofuel.

Topic: **Desenvolvimento, Sustentabilidade e Meio Ambiente**

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Received: **07/05/2022**

Approved: **29/05/2022**

Pedro José Sanches Filho 
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9785390634457316>
<http://orcid.org/0000-0002-9852-8940>
pjsans@ibest.com.br

Eliane Freitas de Medeiros 
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3129201267272956>
<http://orcid.org/0000-0001-9313-0557>
elimdd@bol.com.br

Gabriela Oliveira Andrade 
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9941272788914935>
<http://orcid.org/0000-0001-9655-3010>
gab_0_andrade@hotmail.com

Daniele Martin Sampaio 
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7326936381804224>
<http://orcid.org/0000-0002-0342-6694>
dms@yahoo.com.br

Michele Espinosa da Cunha 
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9188567092633214>
<http://orcid.org/0000-0002-5274-5173>
michelecunha@ifsul.edu.br



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2022.005.0013

Referencing this:

SANCHES FILHO, P. J.; MEDEIROS, E. F.; ANDRADE, G. O.; SAMPAIO, D. M.; CUNHA, M. E.. Obtenção e caracterização do bio-óleo gerado por pirólise rápida da biomassa lentilhas d'água (*Spirodela* sp.). **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.13, n.5, p.163-179, 2022. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2022.005.0013>

INTRODUÇÃO

A evolução social e humana, em conjunto com o desenvolvimento tecnológico, tem exigido nos últimos anos uma grande evolução das cadeias produtivas. Um dos suprimentos básicos desta cadeia é a energia, requerida cada vez mais sua utilização, seja qual for sua origem. A evolução tecnológica e industrial desenvolveu-se fundamentada no uso de combustíveis fósseis, como consequência da utilização destas fontes de energia, vários problemas ambientais passaram a fazer parte da vida moderna, como as emissões de gases de efeito estufa, material particulado, óxidos de enxofre, entre outros poluentes (KEJING et al., 2014).

A crise energética associada ao esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e o aumento do preço do petróleo e gás, forneceu fortes motivações para a extensa busca por fontes de energia alternativas e renováveis, que substituam ou sejam coparticipantes das fontes já existentes. Entre as várias fontes de energia renováveis e alternativas, a utilização da biomassa tornou-se uma opção atraente e

um importante objeto de estudo, pois desempenham um papel fundamental no contexto energético, ambiental e socioeconômico. As biomassas são provenientes de resíduos urbanos, da madeira, de culturas agrícolas, de plantas aquáticas, algas, animais, processamento de alimentos e seus resíduos (GASPARATOS et al., 2017).

Atualmente, independente do estágio de desenvolvimento de um país, há um grande interesse em descobrir e aprimorar os possíveis produtos obtidos da biomassa, seja com o intuito de reduzir um resíduo, estabilizar e minimizar um impacto gerado ou ser independente em relação aos países produtores de combustíveis fósseis. O potencial de combustíveis derivados de biomassa para substituir o petróleo e combustíveis é de particular importância pois está fortemente relacionado à redução na importação de petróleo (MURADOV et al., 2010).

A biomassa vegetal é considerada uma fonte de energia renovável, pois através de seu processo natural de desenvolvimento captura e armazena CO₂ da atmosfera. Este CO₂ combinado com a água também captada pela planta, formam carboidratos que são armazenados na forma de polímeros, que compõe cerca de 75% da biomassa lignocelulósica (GOYAL et al., 2008).

Algumas macrófitas são utilizadas nos processos de fito remediação, que busca a remoção de nutrientes e metais tóxicos de efluentes. Este processo gera um grande volume de biomassa e exige destino controlado para elas. Assim, as macrófitas aquáticas vêm sendo estudadas como opção promissora como biomassa, podendo ser transformada, através de processos de conversão, em produto potencialmente tóxico a produto de maior valor agregado (ALVES et al., 2019; MURADOV et al., 2014). Dentre as biomassas aquáticas estudadas destacam-se as microalgas (ZHU et al., 2014), macroalgas e macrófitas aquáticas, como as lentilhas d'água (Duckweeds) (WU et al., 2014).

As lentilhas d'água constituem uma pequena família que reúne 4 gêneros, *Lemna*, *Spirodela*, *Wolffia* e *Wolffiella*. São plantas aquáticas flutuantes extremamente pequenas, as menores angiospermas (plantas com flores) do planeta (HILLMAN et al., 1978). Esta biomassa é de crescimento rápido em diferentes lugares

ou climas e por seu rápido desenvolvimento em ambientes eutrofizados, é muito utilizada nos processos de fito remediação de efluentes, com elevada eficiência (HILLMAN et al., 1978; PRASAD et al., 2001). Porém, este processo gera grande volume de biomassa, sendo necessário encontrar uma alternativa para redução de seu volume. Estudos tem buscado tais alternativas através do termo conversão a produtos de maior valor agregado.

Estima-se que na América do Sul, as chuvas apresentam precipitação anual máxima que varia de 1.000 a 5.000 mm durante o ano, e o desenvolvimento de macrófitas aquáticas flutuantes, destacando-se a *Spirodela sp.* (Figura 1), é favorecido em regiões alagadas por ocorrência das chuvas.

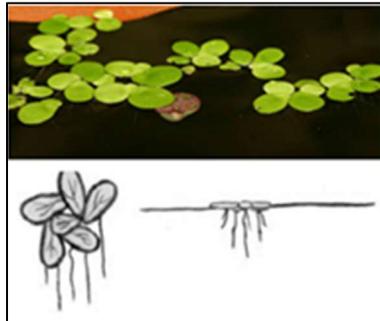


Figura 1: *Spirodela sp.* Fonte: Adaptada de Sanches Filho et al. (2015).

Na área citada, cerca de 2.000.000 km² estão sujeitos a alagamentos nos períodos de chuva mais intensos. Estas áreas ocorrem predominantemente em margens de rios e lagos, ou locais em que o lençol freático é aflorante (JUNK, 1993; SILVA et al., 2007).

A conversão de biomassa em produtos com maior valor agregado, como o bio-óleo (BO), através de processo termoquímico na ausência de ar, é conhecida como pirólise. De acordo com as condições operacionais do processo, a pirolise é classificada como lenta, rápida e ultrarrápida, formando produtos com diferentes características e rendimento. A pirólise rápida, é a decomposição térmica na ausência de oxigênio, realizada em alta temperatura, em torno de 700 °C e curtos períodos. A biomassa é colocada em um reator com razões de aquecimento, em média, superiores a 50 °C, gerando uma mistura de vapor condensável, BO, gases não condensáveis e carvão (ABDULLAH et al., 2008).

A biomassa pode ser transformada por processos mecânicos, químicos e termoquímicos, podendo ser convertida em várias formas de energia, dependendo das características das matérias-primas e do tipo de energia desejado (XIU et al., 2012). Vários estudos têm sido realizados utilizando materiais lignocelulósicos para obtenção de BO. A Tabela 1 reúne alguns destes trabalhos.

Tabela 1: Estudos realizados utilizando materiais lignocelulósicos para obtenção de BO.

Biomassa	% BO	Referência
Palha de cana-de-açúcar	35,0	MORAES et al. (2012)
Caroço do pêssego	43,5	VALADÃO et al. (2021)
Casca de arroz	27,1	SANCHES FILHO et al. (2017)
Casca de arroz	38,91	BETEMPS et al. (2017)

Dentre os produtos obtidos da biomassa, pode-se citar o BO, um biocombustível de segunda geração que, de acordo com Adams et al. (2018), possui elevado número de compostos oxigenados, sendo muito

adequado para a produção de biocombustíveis. Porém, algumas fontes vegetais de biomassa utilizadas para a produção de combustíveis, competem com a produção de alimentos, sendo necessária a busca por fontes alternativas de biomassa, que gerem o BO e contornem esta situação (MURADOV et al., 2010). Algumas desvantagens também necessitam ser contornadas nesta promissora perspectiva, como o modo de produção que interfere diretamente no custo do BO obtido a partir da biomassa, que é relativamente alto com base nas tecnologias atuais. Os principais desafios são a baixa produtividade e má qualidade do BO (XIU et al., 2012).

Conforme a avaliação de Santos et al. (2018), as espécies invasivas *Eichhornia crassipes* (water hyacinth), *Eichhornia azurea* e *Nymphaea* spp. quando utilizadas como biomassa em micropirólise em bancada produzem um BO principalmente composto por glicerol, o-benzenodiol, p-benzenodiol, ácido arabinóico, levoglucosan e ácido hexadecanóico.

Muradov et al. (2010) também realizou estudos para caracterização dos produtos da pirólise rápida, porém a partir da *Lemna minor* (lentilha d'água). Esta biomassa apresentou um BO com composição majoritária de compostos nitrogenados como pirrol e indol.

Considerando a grande extensão geográfica de ambientes sujeitos ao alagamento e as condições climáticas que favorecem o desenvolvimento da macrófita *Spirodela* sp., este trabalho tem por objetivo avaliar a aplicação da *Spirodela* sp. como biomassa para obtenção de BO através da pirólise rápida, otimizar o processo de pirólise e caracterizar a fração orgânica do BO, através de análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (do inglês gas chromatography coupled to mass spectrometry).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais, soluções e reagentes

No preparo das soluções foram utilizados os solventes diclorometano (DCM) e hexano (Hex), ambos bidestilados para evitar interferência no processo analítico, com grau cromatográfico. Também foi utilizado Na₂SO₄ anidro com grau de padrão primário para retirada do excesso de umidade da amostra. No cálculo do índice de retenção LTPRI (do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Index*) descrito por Van den Dool et al. (1963) foi usada uma mistura padrão de *n*-alcanos de C₈-C₂₀ e C₂₁-C₄₀ e para otimização das condições cromatográficas e confirmação da identidade de alguns compostos, utilizou-se uma mistura de padrões de fenóis e benzofurano (2,3-benzofurano, fenol, 2-metil-fenol, 3-metil-fenol, 4-metil-fenol, 2-metoxi-fenol, 2-etil-fenol, 3-etil-fenol, 4-etil-fenol, 2-metoxi-4-vinil-fenol e vanilina). Todos os padrões apresentaram grau cromatográfico. Os solventes, reagentes e padrões utilizados foram adquiridos de Supelco-Sigma-Aldrich.

As amostras de *Spirodela* sp. utilizadas foram obtidas em um canal de drenagem pluvial da cidade de Pelotas, no Rio Grande do Sul, um afluente do Arroio Pelotas, que possui coordenadas geográficas 31°45'08.21" S e 52°17'25.77" W.

Caracterização da biomassa *Spirodela sp.*

As amostras foram classificadas, sendo retiradas as partículas grosseiras e feita a limpeza em água corrente, seguida de limpeza com água destilada, retirando-se a água excedente. Após, foram moídas e padronizadas com granulometria de 2 mm para o processo de pirólise (ADAMS et al., 2018).

Para a análise termogravimétrica (TGA), utilizou-se um equipamento modelo SDT Q600 V20.9 Build 20, sob fluxo de N₂ de 100 mL min⁻¹, operando com temperatura na faixa entre 50 °C e 1050 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ (MURADOV et al., 2010).

A análise de umidade da biomassa e o teor de cinzas foram baseadas no método ASTM D 1762. Para a umidade a análise foi realizada em estufa em 105 °C, já para o teor de cinzas a amostra foi mantida a 500 °C em forno mufla, até peso constante. O teor de matéria orgânica foi determinado indiretamente por diferença, considerando os voláteis perdidos.

Pirólise Rápida

A pirólise rápida foi realizada em reator de leito fixo sob atmosfera inerte (nitrogênio). O processo foi executado em escala de bancada, utilizando-se um forno vertical tubular. O forno com voltagem 220 V, possui 40 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, controlador de temperatura do tipo N-480Novus, termopar do tipo K (para determinação da temperatura interna do reator), atingindo potência de 1,7 kW e temperatura máxima de 1050 °C. (Fig. 3(a) e (b)). No interior do forno existe um reator de quartzo com compartimento onde deposita-se a biomassa para realização do processo de pirólise. O sistema conta com um medidor de vazão de nitrogênio, condensador de vidro e saída de gás, conforme Fig. 3(c) e(d).

Durante o processo, o forno foi aquecido partindo da temperatura ambiente até a temperatura final de pirólise, com taxa de aquecimento constante de 100 °C min⁻¹. O reator possui passagem para a entrada do nitrogênio com fluxo controlado, que transporta os gases formados na pirólise para o condensador, onde são refrigerados pela circulação de água a 4 °C em um sistema fechado. O BO foi coletado no frasco coletor instalado na extremidade do condensador e a porção não condensável dos produtos da pirólise foi classificada como uma fração gasosa. O rendimento de massa (% p/p) foi determinado pesando o produto sólido e líquido com referência ao peso da amostra inicial, enquanto o teor de gás foi calculado pela diferença entre o peso inicial alimentado no reator e a soma do BO e carvão, também chamado de *biochar* (resíduo sólido).

O BO obtido foi submetido à separação sequencial líquido-líquido utilizando 1 mL de Hex por três vezes repetidas sequencialmente, seguido de 1 mL de DCM, também repetidas sequencialmente por três vezes. Após terem suas frações agregadas, resultaram em 3 mL de extrato para cada solvente. Os extratos de cada solvente foram secos com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado sob fluxo de nitrogênio. Os resíduos de BO retidos às paredes do condensador, foram removidos utilizando os mesmos solventes e acrescentados aos respectivos extratos (SANCHES FILHO et al., 2017). Assim, o BO foi fracionado em três fases(I) fase orgânica extraída por Hex (menor polaridade), (II) fase orgânica extraída por DCM e (III) fase aquosa, resíduo

das extrações. Os extratos foram reservados em refrigeração de 4 °C e somente a fase orgânica do BO foi reconstituída com 1 mL de DCM para posterior análise cromatográfica, sendo considerado bio-óleo total o somatório das duas fases orgânicas. Já o resíduo sólido, identificado como carvão, foi caracterizado segundo a ASTM D1762 (ASTM, 2007), para determinação dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo.

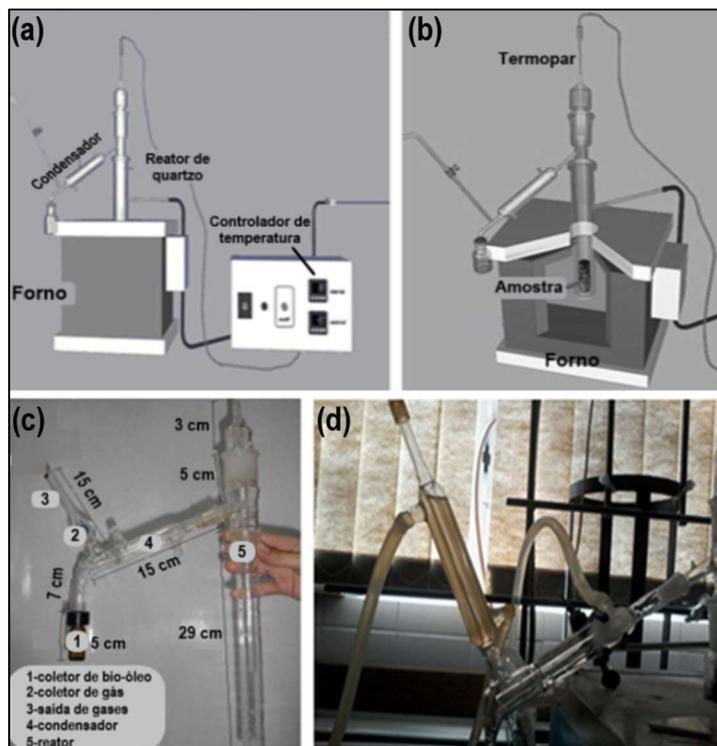


Figura 3: Equipamento utilizado para a pirólise de *Spirodela sp.* (a) Sistema completo, (b) forno e reator vertical, (c) dimensões do reator e (d) Condensador duplo. Fonte: Adaptado de Moraes et al. (2012).

Otimização do Processo de Pirólise

O sistema originalmente utilizado por Moraes et al. (2012), obteve suas melhores respostas operando com 7,0 g de biomassa, temperatura final de pirólise de 700 °C, tempo de residência igual a 5 min e fluxo de nitrogênio 1 mL min⁻¹. Baseado nestes estudos, foram elaborados experimentos com condições modificadas de parâmetros para o processo de pirólise da *Spirodela sp*, buscando otimização na obtenção de melhor rendimento em BO. A Tabela 2 apresenta as condições das variáveis estudadas.

Tabela 2: Condições para processo de pirólise da biomassa *Spirodela sp* com otimização das variáveis.

Experimento	Sistema de condensação	de Fluxo de nitrogênio	de Temperatura de pirólise	de Massa de <i>Spirodela sp</i>	de Tempo de permanência***
1	Único*	10 mL min ⁻¹	700 °C	3,0 g	10 minutos
2	Duplo**	10 mL min ⁻¹	700 °C	3,0 g	10 minutos
3	Duplo**	10 mL min ⁻¹	700 °C	3,0 g	15 minutos
4	Duplo**	5 mL min ⁻¹	700 °C	3,0 g	10 minutos
5	Duplo**	10 mL min ⁻¹	500 °C	3,0 g	10 minutos
6	Duplo**	10 mL min ⁻¹	700 °C	2,0 g/3,0 g/5,0 g	10 minutos

*15 cm de caminho de condensação.**30 cm de caminho de condensação - aumento do caminho de troca térmica.***Após atingir a temperatura de pirólise.

Os experimentos de pirólise contaram com sistemas de caminho de condensação de 15 cm e de 30 cm, chamados único e duplo respectivamente, fluxo de nitrogênio de 5 mL min⁻¹ e 10 mL min⁻¹, controlado

por um rotâmetro, quantidade máxima de biomassa de 5,0 g, tempo de permanência após atingir a temperatura de pirólise de 10 e 15 min, e temperatura de 500 °C e 700 °C, baseado nos dados de TGA da biomassa utilizada.

Para cada conjunto de parâmetros analisados (condensador, fluxo de gás, temperatura, massa de *Spirodela sp.* e tempo), foram realizadas triplicatas para detectar as possíveis incertezas nas mesmas condições. Os resultados representam a média dos valores independentes e seus desvios padrão relativo expresso em porcentagem.

O BO obtido em cada experimento foi separado de sua fração aquosa através do processo de extração líquido-líquido sequencial, utilizando os solventes hexano e diclorometano e caracterizado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS).

Cromatografia Gasosa

Uma alíquota de 1 µL de cada extrato, diluída em DCM, foi analisada em GC/MS (QP2010 *Ultra*, Shimadzu, Tokyo, Japan) equipado com injetor automático AOC20i, em modo de injeção Split 1:20. As separações cromatográficas foram desenvolvidas em uma coluna RTx-5ms polidimetilsiloxano com 5% de grupos fenila (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura de fase estacionária - J & W Scientific, Folsom, CA, USA). A temperatura do forno foi programada para iniciar em 60 °C, sendo mantida durante 5 min, aumentando 5 °C min⁻¹ até atingir 160 °C, voltando a aumentar até 300 °C na razão de 3 °C min⁻¹, permanecendo por 15 min. A temperatura do injetor e da interface foi de 280 °C, e a temperatura da fonte de íons foi de 200 °C. O potencial de Eletron-Impacto (EI) foi de 70 eV, e o fluxo do gás de arraste (Hélio ultrapuro) foi 1 mL min⁻¹. As condições operacionais do espectrômetro de massas foram de energia de 1,8 kV e faixa de varredura de massas de 43 a 500 Daltons.

Todos os dados foram tratados pelo software GCMS solution 2.6 (Shimadzu, Tokyo, Japão). A identificação dos compostos foi realizada através dos tempos de retenção, análise detalhada dos espectros de massas e comparação com os das bibliotecas NIST e WILEY, sendo considerados identificados apenas os picos com similaridades acima de 80%.

Alguns compostos foram confirmados por comparação com os tempos de retenção das misturas de padrões descritas anteriormente. Uma mistura padrão de n-alcenos (C₈-C₄₀) com concentração de 1,0 mg L⁻¹ foi analisado com as condições operacionais idênticas às das fases orgânicas do BO para a determinação da retenção usando LTPRI, aplicado para análises por temperatura programada e calculado através da equação 1:

$$LTPRI = 100n + 100 \left(\frac{RT(i) - RT(n)}{RT(n+1) - RT(n)} \right) \quad (1)$$

Onde R_T representa tempo de retenção, i representa o analito, n é o número de carbonos do alceno linear que elui antes do analito, e $n+1$ é o número de carbonos do alceno linear que elui depois do analito. O índice de retenção calculado foi comparado ao índice de retenção da literatura (NIST web book). Admitindo-se uma variação de no máximo 20 unidades (CUNHA et al., 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização preliminar

A caracterização preliminar da biomassa *Spirodela sp.* revelou teor de umidade de $93,63 \pm 0,35\%$, teor de cinzas em base seca de $18,4 \pm 0,5\%$ e percentual de matéria orgânica igual a $83,6 \pm 0,1\%$, valores em acordo aos descritos por Xiu et al. (2010) para Duckweeds. Estes resultados indicam que um alto teor de biomassa pode ser convertido em BO, dado pelo elevado teor de matéria orgânica, porém com necessidade de etapas prévias de secagem antes da conversão pirolítica.

O resultado da análise termogravimétrica pode ser visto na Figura 4.

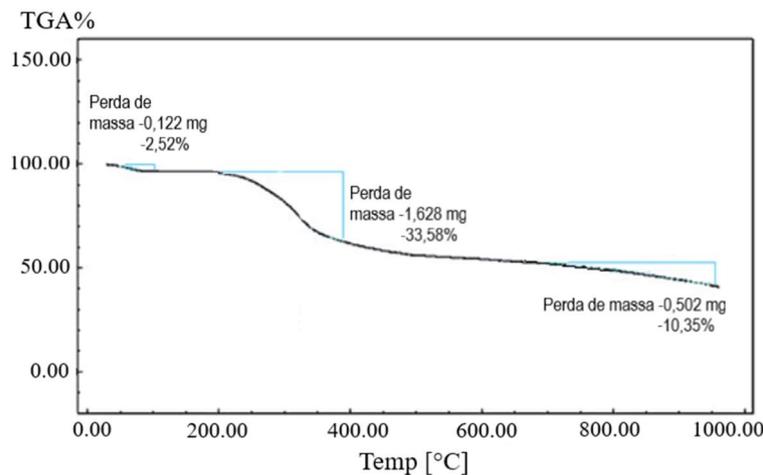


Figura 4: Análise térmica gravimétrica da *Spirodela sp.*

É possível observar que a perda de massa inicial de 2,52%, ocorreu entre as temperaturas de $53,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $80,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e estabilizou-se em $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta perda de massa refere-se à perda de água, bem como compostos orgânicos livres e voláteis considerados extraíveis (GAGLIANO et al., 2016). A perda de massa seguinte, a maior, 33,58%, ocorreu entre $283,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $348,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Segundo Rocha et al. (2004), esta perda está relacionada com a degradação da celulose, hemicelulose e da lignina, que formam a biomassa, além de taninos, ácidos graxos e alguns sais inorgânicos (ALVES et al., 2019).

As hemiceluloses, são polissacarídeos de composição variável, incluindo unidades de monossacarídeos com 5 e 6 átomos de carbono, que formam um polímero amorfo de baixo peso molecular e possuem menor estabilidade térmica, decompondo-se assim em temperaturas mais baixas, em torno de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CUNHA et al., 2013). A celulose, por apresentar uma estrutura estável, ser mais cristalina e constituída de glicose, segundo a Figura 5(a), demanda uma faixa de temperatura mais elevada para decomposição, entre $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já a lignina, possui estrutura complexa com ramificações, sofrendo decomposição em uma ampla faixa de temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (FREITAS et al., 2017).

O intervalo de degradação restante ocorre entre $348,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $878,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e representa a degradação da lignina, proteínas, hidrocarbonetos e ácidos graxos (RANZI et al., 2008). A lignina é uma estrutura polimérica complexa, como mostra a Figura 5(b), e este perfil de decomposição está de acordo com aqueles apresentados por Muradov et al. (2014).

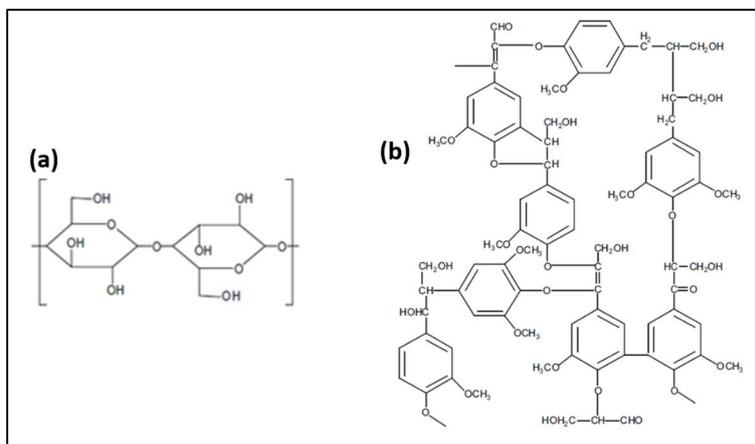


Figura 5: Representação da estrutura da celulose (a) e da estrutura polimérica da lignina (b). Fonte: Adaptado de Cunha (2013).

Observa-se ainda na Figura 4, uma perda de massa em torno de 10% entre 800 e 900 °C, porém segundo Moraes et al. (2012) esta faixa de temperatura neste modelo, favorece a geração de gás, sendo assim, a temperatura máxima neste estudo foi fixada em 700 °C.

Otimização das variáveis

A Figura 6 apresenta os rendimentos do BO, gás, resíduo sólido e carbono residual (avaliado no resíduo sólido), em função das variáveis estudadas em cada experimento.

A Figura 6(a) mostra a análise dos produtos na comparação entre os dois condensadores, simples e duplo (experimento 1 e 2). Os rendimentos observados com o condensador simples foram de 5,2% em BO 62,5% em gás e 32,1% em resíduo sólido. Já com a utilização do condensador duplo, ocorreu aumento no rendimento de BO para 22,9% acompanhado de redução do rendimento de gás. Isso pode ser explicado devido ao aumento da área troca de calor do sistema, que favoreceu a maior condensação e rendimento em BO. Os rendimentos de resíduo sólido e carbono residual em ambos os experimentos, não se alteraram, pois, essa modificação não afeta as reações de pirólise.

Mantendo as demais condições descritas no experimento 2, utilizando-se agora um condensador duplo e estendendo o tempo de permanência, após atingir a temperatura de 700 °C, de 10 para 15 minutos, experimento 3 (Figura 6(b)), observa-se uma leve redução de resíduo sólido e no carbono residual. Isso indica uma maior taxa de pirólise, onde o percentual no rendimento do BO manteve-se praticamente igual, com um aumento na formação de gás. No experimento 4, com 10 minutos de permanência a 700 °C com redução do fluxo para 5 mL (Figura 6(c)), observou-se a redução no rendimento de BO e aumento significativo no produto gasoso, relação ao experimento 2. Nestas condições o tempo de residência dos compostos gerados pelas reações primárias de decomposição da biomassa apresenta-se maior na fase gasosa a 700° C, o que favorece reações secundárias de craqueamento, reduzindo a massa molecular, favorecendo a formação de gás (COLLARD et al., 2014). Os dados em relação ao resíduo sólido apresentam comportamento semelhante através da redução no seu rendimento assim como no carbono residual.

De acordo com Rocha et al. (2004), a queima da biomassa lignocelulósica pode ser realizada abaixo de 700 °C, assim no experimento 5 avaliou-se a temperatura do reator em 500 °C. Os resultados, vistos

na Figura 6(d), mostraram uma influência negativa desta temperatura com uma redução no rendimento do BO de 22,9% para 13,3%, indicando uma diminuição da taxa de pirólise, que é confirmada pelo aumento do resíduo sólido (carvão) de 32,7% para 37,7%. Isso confirma que a temperatura de 700 °C é a mais adequada para obtenção de BO, conforme os dados de TGA (Figura 4).

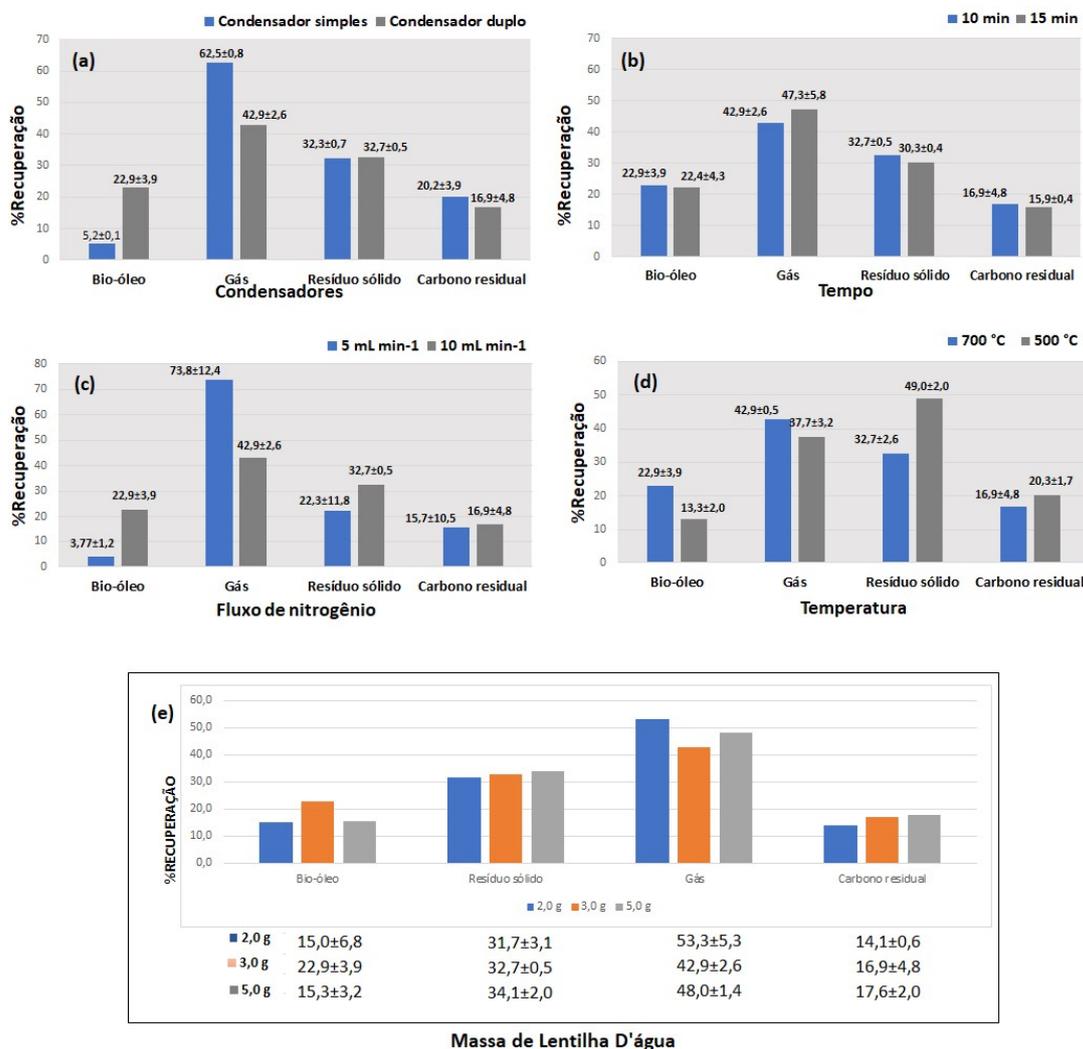


Figura 6: Comparação dos rendimentos dos produtos da pirólise em % ± RSD entre (a) procedimentos com condensador simples e duplo; (b) avaliação do tempo de pirólise; (c) estudo do fluxo de N₂, (d) temperatura e (e) estudo da carga de biomassa no reator de pirólise.

A partir das melhores condições, 700 °C por 10 minutos sob fluxo de N₂ 10,0 mL min⁻¹ e condensador duplo, procedeu-se o estudo da massa a ser pirolisada, experimento 6. A Figura 6(e) mostra os rendimentos dos produtos de pirólise obtidos variando somente a massa empregada da biomassa *Spirodela sp.* em 2,0 g, 3,0 g e 5,0 g. Observa-se que o processo de pirólise com 2,0 g foi mais eficiente, pois resultou em menor quantidade de carbono residual, porém a conversão da biomassa em produtos de menor peso molecular foi maior, aumentado a geração gás para 53,3%, com consequente queda no rendimento do BO, o que pode ser explicado pelo menor volume de amostra e maior espaço livre no reator, maior razão de transferência de calor dentro do reator e maior permanência dos produtos primários de pirólise na zona de aquecimento, condições que intensificam as reações de craqueamento (COLLARD et al., 2014; VALADÃO et al., 2021).

Comparando as massas 5,0 g e 3,0 g, observa-se um aumento no rendimento de BO e uma redução

na perda de gases, por outro lado a maior quantidade de resíduo sólido e carbono residual demonstra que a massa de 5,0 g requer maior tempo de permanência para melhores rendimentos em BO. A massa de 3,0 g foi a mais adequada para o melhor rendimento em BO.

Caracterização cromatográfica

A Tabela 3 apresenta os dados referentes à caracterização cromatográfica dos extratos de BO em DCM e HEX em relação à distribuição em número de compostos e áreas das classes químicas encontradas.

Tabela 3: Compostos presentes nas frações orgânicas do BO.

Composto	Classe	Tempo de retenção	Nome do composto	Fórmula	HE X	DC M
1	Nitrogenado	4,276	2-metil piridina**	C ₅ H ₅ N	0,4	ND
2	Nitrogenado	4,425	Metil pirazina**	C ₅ H ₆ N ₂	0,5	ND
3	Ácido carboxílico	4,650	Ácido 3-metil butanóico**	C ₅ H ₁₀ O ₂	ND	0,3
4	Álcool	5,239	2-furano metanol**	C ₅ H ₆ O ₂	0,3	2,5
5	Nitrogenado	5,674	3-metil piridina**	C ₆ H ₇ N	0,4	ND
6	Nitrogenado	6,192	2,6-dimetil piridina**	C ₇ H ₉ N	0,2	ND
7	Nitrogenado	6,851	2-metil propanamida*	C ₄ H ₉ NO	ND	0,4
8	Cetona	6,927	2-metil-2-Ciclopenten-1-ona**	C ₆ H ₈ O	0,4	ND
9	Cetona	7,087	1-(2-furanil)-etanona**	C ₆ H ₆ O ₂	0,5	ND
10	Nitrogenado	7,135	2,6-dimetil pirazina**	C ₆ H ₈ N ₂	0,2	ND
11	Nitrogenado	7,793	2,3-dimetil pirazina**	C ₆ H ₈ N ₂	0,6	ND
12	Nitrogenado	8,287	Butanamida*	C ₄ H ₉ NO	ND	0,4
13	Nitrogenado	8,296	2,4-dimetil pirazina**	C ₆ H ₈ N ₂	0,2	ND
14	Cetona	8,990	3-metil-2-Ciclopenten-1-ona*	C ₆ H ₈ O	0,4	ND
15	Fenol	9,583	Fenol***	C ₆ H ₆ O	1,7	7,5
16	Hidrocarboneto	10,005	2,5-dimetil-2,4-hexadieno*	C ₈ H ₁₄	0,1	ND
17	Ácido carboxílico	10,034	Ácido ciclopentilcarboxílico*	C ₆ H ₁₀ O ₂	ND	0,3
18	Nitrogenado	10,087	3-metil-butanamida**	C ₅ H ₁₁ NO	ND	1,5
19	Nitrogenado	10,204	2-etil-3-metil pirazina**	C ₇ H ₁₀ N ₂	0,1	ND
20	Nitrogenado	10,329	Trimetil Pirazina**	C ₇ H ₁₀ N ₂	0,1	ND
21	Nitrogenado	10,412	2-aminopiridina**	C ₅ H ₆ N ₂	ND	0,5
22	Cetona	11,638	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona**	C ₇ H ₁₀ O	0,4	ND
23	Fenol	12,204	2-metil fenol***	C ₇ H ₈ O	0,3	ND
24	Éter	12,227	3a,7a-dihidro-2,2,4-trimetil-1,3-benzodioxola*	C ₁₂ H ₁₅ N	ND	0,7
25	Nitrogenado	12,505	2-pirrolidinona**	C ₄ H ₇ NO	ND	3,6
26	Aldeído	12,670	Metileno-1,2-diol ciclopropanocarboxaldeído*	C ₅ H ₁₀ O ₃	ND	1,7
27	Fenol	12,911	3-metil fenol***	C ₇ H ₈ O	1,4	3,1
28	Fenol	13,432	2-metóxi fenol***	C ₇ H ₈ O ₂	0,3	ND
29	Nitrogenado	13,915	2(1H)-piridinona**	C ₅ H ₅ NO	ND	5,4
30	Nitrogenado	14,232	Hexanamida**	C ₆ H ₁₃ NO	ND	1,2
31	Nitrogenado	14,435	1-(1H-pirrol-2-il) etanona**	C ₆ H ₇ NO	ND	0,5
32	Nitrogenado	15,627	5-metil-1H-pirrol-2-carboxaldeído**	C ₆ H ₇ NO	ND	0,8
33	Fenol	16,015	4-etil fenol***	C ₈ H ₁₀ O	0,2	ND
34	Fenol	16,039	3-etil fenol***	C ₈ H ₁₀ O	ND	0,5
35	Nitrogenado	16,269	2-piperidinona**	C ₅ H ₉ NO	ND	0,9
36	Fenol	16,914	Creosol**	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,3	ND
37	Ester	16,917	Ácido ciclopropanocarboxílico- exo-norbornil ester*	C ₁₀ H ₁₁ O ₃	ND	0,7
38	Derivados de açúcar	de 17,329	1,4:3,6-dianidro-α-D-glucopirranose (isômero)*	C ₆ H ₈ O ₄	ND	4,1
39	Derivados de açúcar	de 17,683	1,4:3,6-dianidro-α-D-glucopirranose (isômero)*	C ₆ H ₈ O ₄	ND	0,8
40	Derivados de açúcar	de 17,893	1,4:3,6-dianidro-α-D-glucopirranose (isômero)*	C ₆ H ₈ O ₄	ND	1,3
41	Nitrogenado	18,739	Picolinamida**	C ₆ H ₆ N ₂ O	ND	0,5
42	Nitrogenado	18,990	3,4-dimetil-3-pirrolin-2-ona*	C ₆ H ₉ NO	ND	0,4
43	Nitrogenado	19,663	1-óxido 2-piridinamina*	C ₅ H ₆ N ₂ O	ND	2,1
44	Nitrogenado	24,369	5-isopropil-2,4-imidazolidinadiona*	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	ND	14,0
45	Nitrogenado	26,975	5-(2-metilpropil)-2,4-imidazolidinadiona*	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	ND	12,5
46	Nitrogenado	30,288	Pentametileneantoina*	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂	ND	0,4
47	Nitrogenado	30,811	N-acetil-3-metil-1,4-diazabicyclo[4.3.0]nonan-2,5-diona*	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	ND	1,4
48	Álcool	31,321	3,7,11-trimetil 1-dodecanol*	C ₁₅ H ₃₂ O	0,3	ND
49	Nitrogenado	31,363	N-acetil-3-metil-1,4-diazabicyclo[4.3.0]nonan-2,5-diona*	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	ND	1,3
50	Hidrocarboneto	32,854	Octadecano***	C ₁₈ H ₃₈	0,1	ND
51	Éster	33,732	Acetato de fitol (isômero)**	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	0,7	ND
52	Nitrogenado	33,751	Hexaidro-3-(2-metilpropil)-pirrolo[1,2-a]pirazina-1,4-diona	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O	ND	3,3

			(isômero)*			
53	Hidrocarboneto	33,883	3,7,11,15-tetrametil [R-[R',R'-(E)]-2-hexadeceno*	²	C ₂₀ H ₄₀	0,2 ND
54	Álcool	34,645	3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol*		C ₂₀ H ₄₀ O	ND 0,3
55	Éster	34,652	Acetate de fitol (isômero)**		C ₂₂ H ₄₂ O ₂	0,3 ND
56	Hidrocarboneto	35,009	Nonadecano***		C ₁₉ H ₄₀	0,2 ND
57	Nitrogenado	35,835	Hexaidro-3-(2-metilpropil)-pirrolo[1,2-a]pirazina-1,4-diona (isômero)*	²	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O	ND 1,6
58	Nitrogenado	35,903	5,10-dietóxi-2,3,7,8-tetraidro-1H,6H-dipirrolo[1,2-a:1',2'-d]pirazino*	²	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	ND 4,9
59	Ácido carboxílico	36,229	Ácido n-Hexadecanóico**		C ₁₆ H ₃₂ O ₂	ND 0,7
60	Hidrocarboneto	37,036	Eicosano***		C ₂₀ H ₄₂	0,1 ND
61	Nitrogenado	40,485	Dodecanamida**		C ₁₂ H ₂₅ NO	ND 0,3
62	Hidrocarboneto	40,863	Docosano***		C ₂₂ H ₄₆	0,1 ND
63	Hidrocarboneto	42,652	Tricosano***		C ₂₃ H ₄₈	0,1 ND
64	Nitrogenado	43,377	Hexahidro-3-(fenil-metil)-pirrolo[1,2-apirazina-1,4-diona]*	²	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O	ND 0,8
65	Hidrocarboneto	44,380	Teracosano***		C ₂₄ H ₅₀	0,1 ND
66	Hidrocarboneto	46,006	Pentacosano***		C ₂₅ H ₅₂	0,1 ND
67	Hidrocarboneto	47,599	Hexacosano***		C ₂₆ H ₅₄	0,2 ND
68	Hidrocarboneto	49,115	Heptacosano***		C ₂₇ H ₅₆	0,1 ND
69	Hidrocarboneto	50,819	Octacosano***		C ₂₈ H ₅₈	ND 3,5
70	Hidrocarboneto	51,118	Esqualeno**		C ₃₀ H ₅₀	0,2 ND
71	Hidrocarboneto	52,013	Nonacosano***		C ₂₉ H ₆₀	0,1 ND
72	Hidrocarboneto	56,317	Untriacontano***		C ₃₁ H ₆₄	ND 1,4
73	Álcool	59,913	Beta-sitosterol*		C ₂₉ H ₅₀ O	ND 0,4

*Compostos identificados considerando áreas superiores a 0,1% e similaridades superiores a 80%; **Confirmados pelo Índice de Retenção; ***Confirmados pelo Índice de Retenção e padrões. ND: Não detectado.

Foram identificados 73 compostos no total. Ao avaliar o número de compostos percentual presentes em cada classe química das fases orgânicas HEX, DCM e BO, observou-se que do total de identificados, 42,5% são nitrogenados seguido de hidrocarbonetos (19,2%) e fenóis (12,3%), conforme mostrado na Figura 7.

A classe definida como derivados de açúcares, corresponde principalmente a anidros açúcares, cuja polaridade justifica sua determinação apenas em DCM, conforme Figura 7.

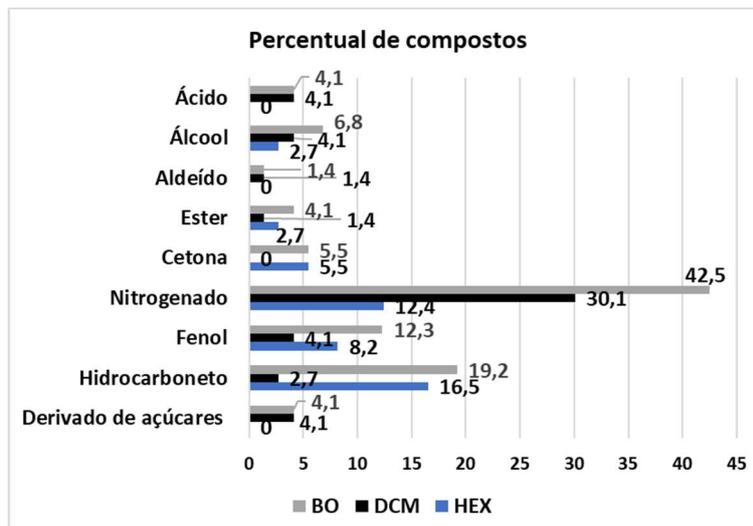


Figura 7: Número de compostos percentual presentes em cada classe química das fases orgânicas HEX, DCM e em relação ao BO da *Spirodela sp.*

A formação de anidros açúcares como os isômeros da 1,4: 3,6-dianidro- α -D-glucopiranosose (compostos 38, 39 e 40, Tabela 3), resulta principalmente da reação de desidratação dupla dos grupos hidroxila da glicose, originada da despolimerização da celulose, assim como os compostos 2-furanil metanol e 3-metil-2-hidroxi-ciclopenten-1-ona (OHNISHI et al., 1981; ZHANG et al., 2017). Este grupo pode ser um indicador de eficiência do processo de pirólise, pois, sua identificação demonstra a quebra incompleta da celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa (CUNHA et al., 2013).

Os compostos identificados nas frações orgânicas do BO apresentaram ésteres, como os isômeros do acetato de fitol, álcoois de cadeia longa (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol e 3,7,11 trimetil-1-dodecanol), relacionam-se a degradação da clorofila e o ácido hexadecanóico e n-alcenos na faixa de $C_{18}H_{34}$ a $C_{31}H_{64}$, atribuídos ao teor de lipídios das lentilhas d'água descrita por Gao et al. (2011) e Muradov et al. (2010). Resultados semelhantes foram descritos por Bordoloi et al. (2017) na caracterização do BO da pirólise de microalgas *Scenedesmus Dimorphus*.

Segundo Ghosh et al. (2014), a presença majoritária de compostos nitrogenados pode estar relacionada ao alto teor de proteína fornecida pela *Spirodela sp.* Esses resultados concordam com os relatados por Muradov et al. (2010) em seu trabalho com a lentilha-d'água *Lemna Minor*. Além disso, compostos denominados dicetopiperazinas (52, 57 e 64, Tabela 3) são descritos como um importante produto de pirólise originado de dipeptídeos contendo valina e prolina (CANTÚ et al., 2008). A Figura 8 ilustra o possível mecanismos de formação.

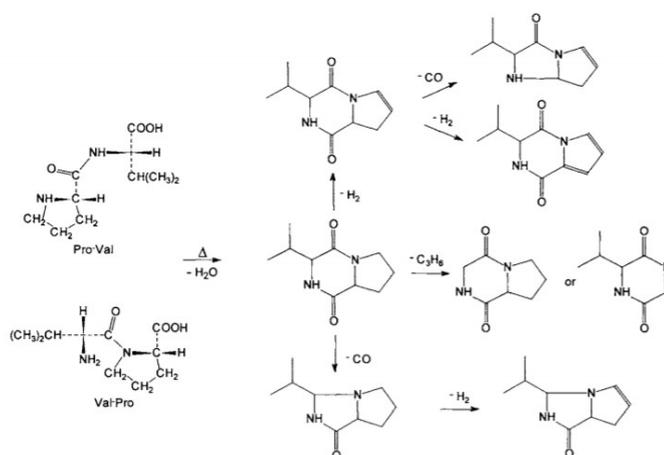


Figura 8: Mecanismo de formação para dicetopiperazinas. Fonte: Adaptado de Moldoveanu (1998).

A presença de compostos com núcleos imidazolidinediona (44 e 45, Tabela 3) podem ser justificados por uma rota alternativa para a pirólise conforme mostra a Figura 9.

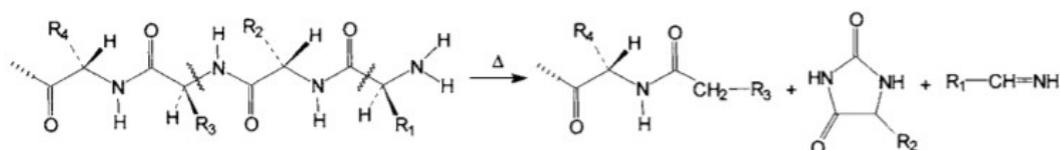


Figura 9: Rota alternativa para a pirólise dipeptídica pode ser a formação de imidazolidinediones. Fonte: Adaptado de Moldoveanu (1998).

Ao avaliar a área relativa dos compostos, observa-se que os nitrogenados representam 62,1% dos compostos extraídos pelos dois solventes, seguidos de fenóis (15,3%) e hidrocarbonetos (6,6%), conforme mostra Figura 10.

Entre os compostos nitrogenados estão o 5-isopropil-2,4-imidazolidinediona e 5-(2-metilpropil)-2,4-imidazolidinediona (44 e 45, Tabela 3), que se apresentaram como principais dentre o total extraído, formando juntos 26,5% da área total do BO. Além destes, aqueles nitrogenados contendo o anel pirrolo[1,2-a] e pirazina (52, 57, 58 e 64, Tabela 3), destacaram-se na análise, pois representaram 9,8% da área total do

BO. Estes compostos também foram descritos em amostras de BO obtidos a partir de glúten e queratina. Já o composto hexaidro-3-(fenilmetil) pirrolo[1,2-a]pirazina-1,4-diona, encontrado em pequena quantidade, apresenta relevância devido sua ação antifúngica (KANNABIRAN, 2016).

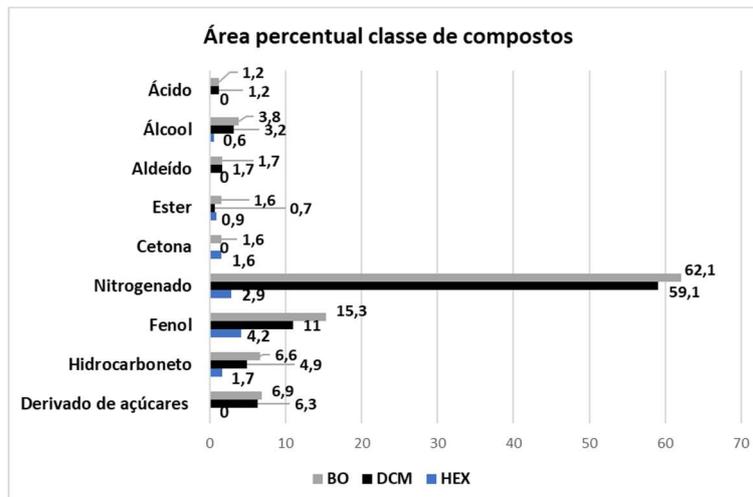


Figura 10: Porcentagem de áreas compostos presentes em cada classe química das fases orgânicas HEX, DCM e em relação ao BO da *Spirodela sp.*

É possível observar que o extrato obtido com o solvente hexano reuniu 11,9% do total da área de compostos identificados, com 4,2% da área total dos compostos extraídos sendo fenóis, seguidos de nitrogenados, hidrocarbonetos e cetonas. As cetonas foram identificadas somente neste extrato.

A fração obtida com o solvente diclorometano reuniu 88,8% em área do total de compostos identificados, apresentando 59,2% de compostos nitrogenados, seguidos por fenóis. A origem dos compostos fenólicos pode ser relacionada principalmente à lignina, presente na biomassa aquática em função dos baixos níveis de metoxifenóis encontrados, característicos de biomassas terrestres (MURADOV et al., 2010).

CONCLUSÕES

O estudo possibilitou avaliar a influência dos parâmetros do processo de pirólise sobre os rendimentos de BO, Resíduo Sólido e Gás, bem como a constituição do BO obtido nas melhores condições, a partir da biomassa macrófita aquática *Spirodela sp.* As variáveis estudadas permitiram estabelecer as condições que favoreceram o rendimento de BO, fornecendo aproximadamente 4 vezes mais produto quando comparado às condições inicialmente aplicadas.

As análises permitem concluir que a utilização da *Spirodela sp.* como biomassa possui potencial para a obtenção de BO, que apresenta uma mistura complexa e rica em compostos nitrogenados e oxigenados, estes, distribuídos principalmente entre fenóis, álcoois e derivados de açúcares, de interesse econômico, que podem ser utilizados como insumos para diferentes indústrias químicas, como farmacêutica, de alimentos, cosmética, agrícola, entre outras.

Dentro deste contexto, o processo de pirólise de macrófitas aquáticas se apresenta como uma alternativa para conversão de biomassa em produtos de maior valor agregado e ainda possibilitando a redução dos problemas ambientais ocasionados pelo descarte inadequado de resíduos gerados nos

processos de fitorremediação, que utilizam lentilhas d'água como a *Spirodela* sp.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e PROPESP-IFsul pelo apoio financeiro e bolsas de estudo.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, N.; GERHAUSER, H.. Bio-oil derived from empty fruit bunches. **Fuel**, v.87, p.2606-2613, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.011>

ADAMS, P.; BRIDGWATER, T.; LEA-LANGTON, A.; ROSS, A.; WATSON, I.. Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems - Chapter 8 - Biomass Conversion Technologies. **Greenhouse gas Balances From Bioenergy Systems**, p. 107-139, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2>

ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G.; SILVA FILHO, V. F.; ALVES, R. F.; GALDINO, W. V. A.; SENA, R. F.. Kinetics and thermodynamics parameters evaluation of pyrolysis of invasive aquatic macrophytes to determine their bioenergy potentials. **Biomass and Bioenergy**, v.121, p.28-40, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.12.015>

ASTM. American Society for Testing and Materials. **D1762-84**: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. Pensilvânia: West Conshohocken, 2007.

BETEMPS, G. R.; SILVEIRA, L. A.; SAMPAIO, D. M.; BISPO, M. D.; KRAUSE, L. C.; CARAMÃO, E. B.; SANCHES FILHO, P. J.; CUNHA, M. E.. Chromatographic characterization of bio-oil generated from rapid pyrolysis of rice husk in stainless steel reactor. **Microchemical Journal**, v.134, p.218-223, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.007>

BORDOLOI, N.; GOSWAMI, R.; KUMAR, M.; KATAKI, R.. Biosorption of Co (II) from aqueous solution using algal biochar: Kinetics and isotherm studies. **Bioresource Technology**, v.244, p.1465-1469, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.139>

CANTÚ, M. D.; CARRILHO, E.; WULFF, N. A.; PALMA, M. S.. Sequenciamento de Peptídeos Usando Espectrometro de Massas: Um Guia Prático. **Química Nova**, v.31, p.669-675, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1590/S0100-40422008000300034>

COLLARD, F. X.; BLIN, J.. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.38, p.594-608, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>

CUNHA, M. E.. **Caracterização de bio-óleo da pirólise da palha de cana de açúcar usando fracionamento em sistema pressurizado e cromatografia gasosa mono e bidimensional com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

CUNHA, M. E.; SCHNEIDER, J. K.; BRASIL, M. C.; CARDOSO, C.

A.; MONTEIRO, L. R.; MENDES, F. L.; PINHO, A.; JACQUES, R. A.; MACHADO, M. E.; FREITAS, L. S.; CARAMÃO, E. B.. Analysis of fractions and bio-oil of sugar cane straw by one-dimensional and twodimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC×GC/qMS). **Microchemical Journal**, v.110, p.113-119, 2013. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.microc.2013.03.004>

FREITAS, F. P.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; GOUVÊA, A. F. G.; CARVALHO, A. G.; PEREIRA, M. P. C. F.. Decomposição térmica de resíduos lignocelulósicos visando seu aproveitamento para fins energéticos. **Ciência da Madeira**, v.8, p.29-35, 2017. DOI: <http://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v8n1p29-35>

GAGLIANO, A.; NOCERA, F.; PATANIA, F.; BRUNO, M.; SCIRE, S.. Kinetic of the pyrolysis process of peach and apricot pits by TGA and DTGA analysis. **International Journal of Heat and Technology**, v.34, p.S553-S560, 2016. DOI: <http://doi.org/10.18280/ijht.34S250>

GAO, L.; HOU, J.; TONEY, J.; MACDONALD, D.; HUANG, Y.. Mathematical modeling of the aquatic macrophyte inputs of mid-chain n-alkyl lipids to lake sediments: Implications for interpreting compound specific hydrogen isotopic records. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.75, n.13, p.3781-3791, 2011. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.008>

GASPARATOS, A.; DOLL, C. N. H.; ESTEBAN, M.; AHMED, A.; OLANG, T. A.. Renewable energy and biodiversity: implications for transitioning to a green economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.70, p.161-184, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.030>

GHOSH, P.; RAY, A. K.. Effects of duckweed (*Lemna polyrhiza*) meal incorporated diet on enzyme producing autochthonous gut bacteria in fingerling mrigal, *Cirrhinus mrigala* (Hamilton). **International Journal of Fisheries and Aquatic Studies**, v.2, p.72-78, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.22271/fish>

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C.. Bio-fuels from thermo Chemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable & Sustainable**, v.12, n.2, p.504-517, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>

HILLMAN, W. S.; CULLEY JUNIOR, D. D.. The Uses of Duckweed: The rapid growth, nutritional value, and high biomass productivity of these floating plants suggest their use in water treatment, as feed crops, and in energy-efficient farming. **American Scientist**, v.66, p.442-451, 1978. DOI: <http://doi.org/jstor.org/stable/27848752>

JUNK, W. J.. Wetlands of tropical South America. In: WHIGHAM, D.; HEJNÝ, S.; DYKYJOVÁ, D.. **Wetlands of the**

world I: inventory, ecology and management. Boston: Dr. W. Junk Publishing, 1993. p.679-739.

KEJING, W.; LIU, J.; WU, Y.; CHEN, Y.; LI, Q.; XIAO, X.; MINGLE, Y.. Pyrolysis characteristics and kinetics of aquatic biomass using thermogravimetric analyzer. **Bioresource Technology**, v.163, p.18-25, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.162>

MOLDOVEANU, S. C.. Analytical pyrolysis of proteins. **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**, v.20, p.373-397, 1998. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0167-9244\(98\)80033-4](http://doi.org/10.1016/S0167-9244(98)80033-4)

MORAES, M. S. A.; MIGLIORINI, M., V.; DAMASCENO, F. C.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S.; ZINI, C. A.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B.. Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.98, p.51-64, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.007>

MURADOV, N.; FIDALGO, B.; GUJAR, A. C.; T-RAISSI, A.. Pyrolysis of fast-growing aquatic biomass - Lemna minor (duckweed): Characterization of pyrolysis products. **Bioresource Technology**, v.01, p.8424-8428, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170124>

MURADOV, N.; TAHA, M.; MIRANDA, A. F.; KADALI, K.; GUJAR, A.; ROCHFORD, S.; STEVENSON, T.; BALL, A. S.; MOURADOV, A.. Dual application of duckweed and azolla plants for wastewater treatment and renewable fuels and petrochemicals production. **Biotechnology for Biofuels**, v.7, p.1-17, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1186/1754-6834-7-30>

OHNISHI, A.; KATÖ, K.; HORI, T.; NAKAYAMA, M.. Crystal structure and 1H- and 13C-n.m.r. studies of 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose obtained from pyrolysis of cellulose. **Carbohydrate Research**, v.96, p.161-166, 1981. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)81867-4](http://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)81867-4)

PRASAD, M. N. V.; MALEC, P.; WALOSZEK, A.; BOJKO, M.; STRZALKA, K.. Physiological responses of Lemna trisulca L (Duckweed) to cadmium and copper bioaccumulation. **Plant Science**, v.161, p.881-889, 2001. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0168-9452\(01\)00478-2](http://doi.org/10.1016/S0168-9452(01)00478-2)

RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; SOMMARIVA, S.. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. **Energy Fuel**, v.22, p.4292-4300, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1021/ef800551t>

KANNABIRAN, K.. Bioactivity of Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-Extracted from Streptomyces sp. VITPK9 Isolated from Salt Spring Habitat of Manupur, India. **Asian Journal of Pharmaceutics**, v.10, p.265-170, 2016. DOI: <http://doi.org/10.22377/ajp.v10i04.865>

ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B.. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de

Biomassa. In: CURSO ENERGIA NA INDÚSTRIA DE AÇÚCAR E ALCOOL. **Anais**. Itajubá: UNIFEI, 2004.

SANCHES FILHO, P. J.; SILVEIRA, L. A.; BETEMPS, G. R.; MONTENEGRO, G. O.; SAMPAIO, D. M.; CARAMÃO, E. B.. Application of the SARA method for determination of hydrocarbons by GC/qMS in bio-oil obtained by fast pyrolysis of rice husk. **Microchemical Journal**, v.135, p.226-238, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.microc.2017.08.015>

SANTOS, L. O.; SILVA, F. F.; SANTOS, L. C.; CARREGOSA, I. S. C.; WISNIEWSKI JUNIOR, A.. Potential Bio-Oil Production from Invasive Aquatic Plants by Microscale Pyrolysis Studies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.29, p.151-158, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170124>

SILVA, A. C.; VAN DEN BERG, E.; HIGUCHI, P.; OLIVEIRA FILHO, A. T.. Comparação florística de florestas inundáveis das regiões Sudeste e Sul do Brasil. **Brazilian Journal of Botany**, v.30, p.257-269, 2007. DOI: <http://doi.org/10.1590/S0100-84042007000200010>

VALADÃO, L.; DUARTE, C.; ANDRADE, G.; LOS SANTOS, D.; SANCHES FILHO, P.. Estudo comparativo dos bio-óleos obtidos por pirólises rápida e lenta do caroço de pêssego. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.26, p.757-764, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1590/S1413-4152202000077>

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D.. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography**, v.11, p.463-471, 1963. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)80947-X](http://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)80947-X)

WU, K.; LIU, J.; WU, Y.; CHEN, Y.; LI, Q.; XIAO, X.; YANG, M.. Pyrolysis characteristics and kinetics of aquatic biomass using thermogravimetric analyzer. **Bioresource Technology**, v.163, p.18-25, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.162>

XIU, S.; SHAHBAZI, A.. Bio-oil production and upgrading research: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.4406-4414, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>

XIU, S. N.; SHAHBAZI, A.; CROONENBERGHS, J.; WANG, L. J.. Oil Production from duckweed by thermochemical liquefaction. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v.32, n.14, p.1293-1300, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15567030903060408>

ZHANG, J.; WU, J.; YU, J.; ZHANG, X.; HE, J.; ZHANG, J.. Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: state of the art and future trends. **Materials Chemistry Frontiers**, v.1, p.1273-1290, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1039/C6QM00348F>

ZHU, L. D.; HILTUNEN, E.; ANTILA, E.; ZHONG, J. J.; YUAN, Z. H.; WANG, Z. M.. Microalgal biofuels: Flexible bioenergies for sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.30, p.1035-1046, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.003>

Todas as obras (artigos) publicadas serão tokenizadas, ou seja, terão um NFT equivalente armazenado e comercializado livremente na rede OpenSea (https://opensea.io/HUB_CBPC), onde a CBPC irá operacionalizar a transferência dos direitos materiais das publicações para os próprios autores ou quaisquer interessados em adquiri-los e fazer o uso que lhe for de interesse.



Os direitos comerciais deste artigo podem ser adquiridos pelos autores ou quaisquer interessados através da aquisição, para posterior comercialização ou guarda, do NFT (Non-Fungible Token) equivalente através do seguinte link na OpenSea (Ethereum).

The commercial rights of this article can be acquired by the authors or any interested parties through the acquisition, for later commercialization or storage, of the equivalent NFT (Non-Fungible Token) through the following link on OpenSea (Ethereum).



<https://opensea.io/assets/ethereum/0x495f947276749ce646f68ac8c248420045cb7b5e/44951876800440915849902480545070078646674086961356520679561157864876452872193/>