

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Desenvolvimento de catalisadores à base de materiais carbonosos derivados do coco verde e sua aplicação no beneficiamento de bio-óleo

Development of catalysts based on carbon materials derived from green coconut and its application in bio-oil processing

Heryson Tresmann Lopes de Arantes

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2022**

Heryson Tresmann Lopes de Arantes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Materiais

Orientadora: Prof.^a Dra. Priscilla Paiva Luz

Coorientadora: Prof.^a Dra. Marta Albuquerque Machado

**VITÓRIA
2022**

Desenvolvimento de catalisadores à base de materiais carbonosos derivados do coco verde e sua aplicação no beneficiamento de bio-óleo

Heryson Tresmann Lopes de Arantes

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado em 22/09/2022 por:

Prof.^a Dra. Priscilla Paiva Luz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof.^a Dra. Marta Albuquerque Machado
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientadora

Prof. Dr. Ricardo Machado Kuster
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.^a Dra. Ana Brígida Soares
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Setembro de 2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

T796d Tresmann Lopes de Arantes, Heryson, 1997-
Desenvolvimento de catalisadores à base de materiais
carbonosos derivados do coco verde e sua aplicação no
beneficiamento de bio-óleo / Heryson Tresmann Lopes de
Arantes. - 2022.
95 f. : il.

Orientadora: Priscilla Paiva Luz.

Coorientadora: Marta Albuquerque Machado.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Resíduo de poliestireno. 2. Pericarpo de coco verde. 3.
Pirólise intermediária. 4. Pirólise catalítica. 5. Biocarvão ativado. I.
Paiva Luz, Priscilla. II. Albuquerque Machado, Marta. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Agradecimentos

Aos meus pais, Edson e Ivone, que apesar de não entenderem o que é ou o que está atrelado a realização de um mestrado acadêmico, nunca deixaram de me apoiar, a seu próprio modo, mesmo quando pensei em desistir.

Ao corpo docente do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQui) da Ufes, com quem tive a oportunidade de aprender não somente enquanto aluno em sala de aula, mas também como pesquisador em formação nas conversas de corredor, laboratório, e-mail, etc.

Aos amigos Ramon, Ana, Marcela e Juliano pelo apoio emocional durante esses anos de pós-graduação em período atípico, que acrescentaram novas dificuldades a algo que por si só já é difícil. Aos amigos de laboratório do Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos Funcionais (GPMIF) e da pós-graduação que cultivei nos últimos anos pelas conversas, apoio e conselhos.

À prof.^a Dra. Priscilla pela orientação e oportunidade de desenvolver esse projeto de pesquisa, mas principalmente pela confiança, incentivo, paciência e apoio durante esses anos de pós-graduação em período atípico. Obrigado por sempre ter estado disponível quando precisei e pelas oportunidades oferecidas nos últimos anos, desde a graduação.

À prof.^a Dra. Marta pela coorientação e pela oportunidade de participar desse projeto que já na sua concepção havia me ganhado pela temática e possível aplicabilidade.

Aos professores Ricardos Kuster e Ana Brígida por terem aceitado compor a banca e terem contribuído com o meu trabalho através de suas considerações.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo suporte financeiro.

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), popularmente conhecido como LabPetro; ao Laboratório de Materiais Cerâmicos e Carbonosos (LMC); ao Laboratório de Terras Raras, da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP-RP; ao BSTR – Laboratório de Terras Raras da UFPE; ao Laboratório de Caracterização Física, Química e Microbiológica (Lacar) do centro de pesquisa, inovação e desenvolvimento (CPID); e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (Lamate) da UFF, nos quais foram possíveis realizar as diversas técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

“(...) the price of getting what you want is getting what you once wanted.”

Dream, Sandman – Neil Gaiman

Lista de figuras

Figura 1. Gráfico da distribuição das fontes de energia primária utilizadas no mundo, no Brasil, e no Espírito Santo	16
Figura 2. Fruto do coqueiro anão em estado de maturação verde com algumas estruturas destacadas.....	19
Figura 3. Estrutura recalcitrante da biomassa lignocelulósica, representando: as microfibrilas de celulose; a matriz amorfa de hemicelulose; e a lignina, que recobre a celulose e hemicelulose.....	21
Figura 4. Possíveis caminhos reacionais para conversão da celulose em produtos de pirólise	26
Figura 5. Caminho de formação dos produtos de pirólise do xilano (composto modelo da hemicelulose).....	27
Figura 6. Caminho reacional de formação dos produtos de pirólise da lignina.....	28
Figura 7. Possível mecanismo de formação do tolueno partindo de furano e prop-1-eno, envolvendo uma reação de condensação Diels-Alder e uma etapa de aromatização com eliminação de água.....	31
Figura 8. Representação esquemática dos diferentes tamanhos de poros e do mecanismo de catálise heterogênea.....	33
Figura 9. Sistema de pirólise utilizado para preparação de catalisadores, composto principalmente por cilindro de gás inerte, bomba de vácuo, bomba peristáltica, forno tubular horizontal e sistema de exaustão.	43
Figura 10. Sistema de pirólise usado para produção de bio-óleo, composto por reator, forno, cilindro de gás de arraste e sistema de coleta de óleo.	45
Figura 11. (a) perfil de TG e DTG de PC; (b) TG e DTG de RPS; (c) perfil DTG da mistura; (d) Δ TG de mistura; com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	50
Figura 12. Espectros de IVTF-RTA de ambas as matérias-primas PC e RPS.	53
Figura 13. Isoterma de N ₂ para catalisadores à base de biocarvão. Ads = adsorção; Des = dessorção	54
Figura 14. Micrografias MEV de biocarvão, C500 (a, d), e biocarvões ativado, C500A40 (b, e) e C500A80 (d, f), adquiridos com modo de detecção de elétrons secundários.	56

Figura 15. Padrão de DRX do biocarvão (C500) e dos biocarvões ativados (C500A40 e C500A80). Legenda: ◆ estrutura turboestrática tipo grafite (YOSHIZAWA, 2000); ■ ICSD_165593_KCl; ▲ ICSD_23026_KAlCl ₂ O; ● ICSD_100845_K ₂ Ca(CO ₃) ₂	58
Figura 16. Espectros de IVTF-RTA de biocarvão e biocarvões ativados preparados neste trabalho.....	60
Figura 17. Fotografias dos bio-óleos dos ensaios (da esquerda para direita) B, BPS, BPSC5, BPSC5A4, BPSC5A8, PS e BC5A8 (no tubo Falcon).....	65
Figura 18. Composição do bio-óleo separada em classes de compostos com base nos dados de CG/EM das frações orgânicas dos bio-óleos. Legenda: Furanos e derivados (Fur); oxigenados cíclicos (O-Cc); oxigenados abertos (O-Op); hidrocarbonetos alquil-alifáticos (A-Al); poliaromáticos (P-Ar); monoaromáticos (M-Ar); aromáticos oxigenados (O-Ar); e não identificados (N/I).	66
Figura 19. Espectro de IVTF-RTA das frações orgânicas dos bio-óleos obtidos nos ensaios B, BPS, BPSC5, BPSC5A4 E BPSC5A8.....	71
Figura 20. Monômeros dos biopolímeros e do poliestireno utilizados nos ensaios de pirólise.	87
Figura 21. Cromatogramas dos bio-óleos obtidos nos ensaios de pirólise (B, PS), co-pirólise (BPS), e pirólise catalítica (BPSC5, BPSC5A4, BPSC5A8, BC5A8 e PSC5A8).	89

Lista de tabelas

Tabela 1. Distribuição percentual de celulose, hemicelulose e lignina para diferentes biomassas lignocelulósicas.....	17
Tabela 2. Distribuição aproximada de produtos de acordo com o processo de termoconversão empregado para a biomassa de madeira	22
Tabela 3. Classificação de alguns processos de pirólise de acordo com $T_{\text{máx.}}$ e $t_{\text{residência}}$	23
Tabela 4. Propriedades físico-químicas do bio-óleo obtido das biomassas de madeira e COCO.	29
Tabela 5. Relação da matéria-prima pirolisada e catalisador utilizado em cada um dos testes de pirólise realizados.....	46
Tabela 6. Análise imediata (umidade, U; matéria volátil, MV; carbono fixo, CF; e cinzas, A), análise elementar (CHN/O) e parâmetros calculados para PC e biomassas semelhantes relatadas na literatura.....	48
Tabela 7. Propriedades texturais dos biocarvões ativados (C500A40 e C500A80) produzidos em diferentes tempos de ativação.	55
Tabela 8. Composição elementar dos catalisadores baseados em biocarvão de acordo com os dados de EDS.	57
Tabela 9. Frações cristalina e amorfa dos catalisadores à base de biocarvão calculadas com base no plano (002).	59
Tabela 10. Rendimento percentual dos produtos dos ensaios de PI, co-PI e co-PIC realizados em forno tubular vertical com reator de leito fixo.	62
Tabela 11. Resultados da análise elementar (CHN/O) das frações orgânicas dos bio-óleos e parâmetros calculados a partir desses dados.	72
Tabela 12. Área relativa porcentual do cromatograma da fase orgânica dos bio-óleos dos ensaios B, BPS, BPSC5, BPSC5A4 E BPSC5A8.	90
Tabela 13. Área relativa porcentual do cromatograma dos bio-óleos dos ensaios PS, BC5A8 E PSC5A8.	94

Lista de abreviaturas e siglas

PC – pericarpo de coco verde

RPS – resíduo de poliestireno

PS – poliestireno

B – biomassa

PI – pirólise intermediária

co-PI – co-pirólise intermediária

co-PIC – co-pirólise intermediária catalítica

SO_x – óxidos de enxofre

NO_x – óxidos de nitrogênio

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5

T_{máx} – temperatura máxima

t_{residência} – tempo de residência

pH – potencial hidrogeniônico

H/C – razão de hidrogênio para carbono

O/C – razão de oxigênio para carbono

H/C_{eff} – razão efetiva de hidrogênio para carbono

HZSM-5 – zeólita ZSM-5 acidificada/protonada

co-CFP – catalytic fast co-pyrolysis

PP – polipropileno

C_x – cadeia carbônica com x átomos de carbono

MAAT – metais alcalinos e alcalinos terrosos

CA – carvão ativado

TG – análise termogravimétrica

DTG – derivada da análise termogravimétrica

IVTF-RTA – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflectância total atenuada

BBOT – 2,5-bis(5-tert-butil-2-benzo -oxazol-2-il) tiofeno

PCS – poder calorífico superior

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MEV-EDS – microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de dispersão de energia

BET – Brunauer-Emmett-Teller

HK – Horvath-Kawazoe

DRX – difração de raios-x

CG/EM – cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas

U – umidade

MV – matéria volátil

CF – carbono fixo

A – cinzas

RMN – ressonância magnética nuclear

S_{BET} – área superficial BET

S_{ext} – área superficial externa

V_{t} – volume total de poros

V_{micro} – volume de microporos

V_{meso} – volume de mesoporos

$R_{\text{biocarvão}}$ – rendimento de biocarvão

$R_{\text{bio-óleo}}$ – rendimento de bio-óleo

$R_{\text{gás de pirólise}}$ – rendimento de gás de pirólise

R_{FA} – rendimento da fração aquosa

R_{FO} – rendimento da fração orgânica

Lista de símbolos

T – temperatura

t – tempo

Da – Dalton

° – grau

°C – grau Celsius

t – tonelada

Mt – megatoneladas

MJ – megajoules

kg – quilograma

g – grama

mL – mililitro

L – litro

cSt – centistokes

cP – centipoise

cm – centímetro

m – metro

mm – milímetro

min – minuto

s – segundo

h – hora

ha – hectare

μm – micrometro

θ – teta

un. arb. – unidade arbitrária

β – beta

rpm – rotações por minuto

μL – microlitro

α – alfa

Resumo

Catalisadores à base de biocarvão e resíduos de poliestireno foram empregados para estudar seu efeito no rendimento e composição do bio-óleo da pirólise intermediária do pericarpo de coco verde (*Cocos nucifera* L.) por meio de co-pirólise catalítica. O biocarvão da pirólise intermediária foi empregado diretamente como catalisador, mas biocarvões ativados com vapor de água com diferentes tempos de ativação em etapa única também foram estudados como catalisadores de baixo custo. Esses materiais são conhecidos por conter metais alcalinos e alcalino-terrosos que podem promover diferentes tipos de reações, como: desmetoxilação; desoxigenação; craqueamento; e polimerização; que podem levar a uma composição melhorada do bio-óleo. As propriedades dos catalisadores foram caracterizadas pelas técnicas de fisissorção de N₂, MEV, MEV-EDS, DRX e IVTF-RTA. Os resultados dos ensaios de pirólise confirmaram que o coprocessamento de biomassa e plástico (resíduo de poliestireno) pode levar a um maior rendimento de bio-óleo, enquanto altera bastante a composição do produto para compostos menos oxigenados. Através da co-pirólise catalítica com os catalisadores de baixo custo foi possível obter alto rendimento de monoaromáticos sem depender de catalisadores zeólitos. Este efeito foi atribuído a um efeito sinérgico entre o poliestireno residual e o biocarvão ativado, que resultou em uma fração orgânica do bio-óleo contendo até 60 % de xileno em sua composição, além de aumentar o PCS de 18,65 para 34,11 MJ kg⁻¹.

Palavras-chave: resíduo de poliestireno; pericarpo de coco verde; pirólise intermediária; pirólise catalítica; biocarvão ativado

Abstract

Biocarvão based catalysts and waste polystyrene were employed to study their effect on both yield and composition of bio-oil from intermediate pyrolysis of green coconut (*Cocos nucifera* L.) pericarp through catalytic co-pyrolysis. Biocarvão from intermediate pyrolysis was directly employed as a catalyst, but steam activated biocarvões with different activation time from single step activation were also studied as a low-cost catalyst. These materials are known to contain alkali and alkaline earth metals that can promote different types of reactions like demethoxylation, deoxygenation, cracking and polymerization reactions, which ultimately can lead to improved bio-oil composition. Properties of the catalysts were characterized by N₂ physisorption, SEM, SEM-EDS, XRD, and ATR-FTIR techniques. Results from pyrolysis assays confirmed that co-processing biomass and plastic (waste polystyrene) can lead to higher yield of bio-oil, while greatly shifting product composition towards less oxygenated compounds. Catalytic co-pyrolysis with the low-cost catalysts confirmed that it is possible to attain high yield of monoaromatics without relying on zeolite catalysts. This effect was attributed to a synergetic effect between waste polystyrene and activated biocarvão, which ultimately resulted in a bio-oil organic fraction containing up to 60 % of xylene in its composition, while also increasing HHV from 18.65 to 34.11 MJ kg⁻¹.

Keywords: Waste polystyrene; Green coconut pericarp; Intermediate pyrolysis; Catalytic pyrolysis; Activated biochar

Sumário

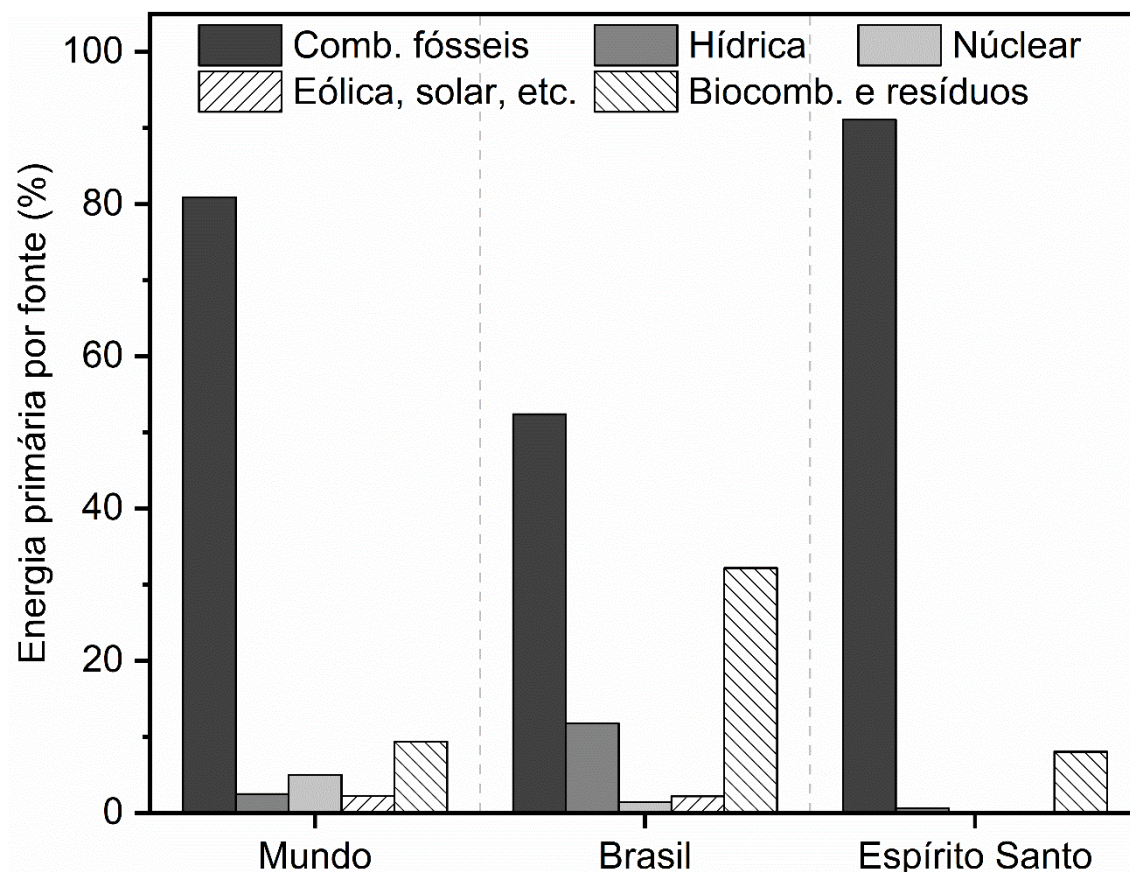
1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Potencial energético da biomassa lignocelulósica	15
1.2	Produção de biomassa de coco no Espírito Santo.....	18
1.3	Metodologias de conversão de biomassa e vantagem dos métodos térmicos 20	
1.4	Pirólise de biomassa lignocelulósica	22
1.5	Composição e propriedades do bio-óleo	25
1.6	Pirólise catalítica	30
1.6.1	Co-pirólise catalítica	31
1.6.2	Mecanismo de catálise heterogêneo	32
1.6.3	Catalisadores heterogêneos empregados na valorização do bio-óleo ..	33
2	OBJETIVOS	40
2.1	Objetivos gerais	40
2.2	Objetivos específicos	40
3	MÉTODOS	41
3.1	Matérias-primas e sua caracterização.....	41
3.2	Preparação e caracterização do catalisador	42
3.3	Processo de PI e avaliação de distribuição de produtos	44
3.4	Caracterização do bio-óleo obtido a partir da PI	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Caracterização das matérias-primas.....	47
4.2	Características dos catalisadores à base de biocarvão	53
4.3	Distribuição dos rendimentos dos produtos de pirólise	61
4.4	Efeito de diferentes catalisadores na composição do bio-óleo.....	65
5	CONCLUSÕES	74
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
7	MATERIAL SUPLEMENTAR	87
7.1	Figuras	87
7.2	Tabelas	90

1 INTRODUÇÃO

1.1 Potencial energético da biomassa lignocelulósica

A revolução industrial trouxe consigo a invenção dos motores a vapor, e, eventualmente, os de combustão. Com isso, o consumo dos combustíveis fósseis aumentou drasticamente no mundo, sendo que em 2019 eles já somavam cerca de 81 % de toda fonte de energia primária (GOLDEMBERG, 2009; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019). Sua popularização ocorreu com base em dois fatores: a facilidade de transporte e armazenamento desses combustíveis; e que o emprego de biomassa era associado ao desmatamento (GOLDEMBERG, 2009).

Entretanto, antes da revolução industrial, a necessidade energética global era suprida na maioria por biomassa, na forma de lenha ou de carvão vegetal. Apenas no século XVIII, com o começo da mineração em larga escala de carvão mineral, que essa dependência diminuiu, apesar de ainda hoje o uso de biomassa como fonte de energia ser significativo (ABBASI; ABBASI, 2010). Países em desenvolvimento, como o Brasil, detêm a maior contribuição na produção de energia dessas fontes renováveis, sendo que no Brasil cerca de 30 % da energia primária consumida é proveniente de biomassa e resíduos, enquanto no restante do mundo esse valor fica próximo aos 10 %, como é mostrado na **Figura 1**. Nessa mesma imagem, também fica evidente que, apesar do Brasil como um todo aproveitar biomassa e resíduos enquanto fonte de energia, não necessariamente todos os estados que o constituem fazem o mesmo, como no caso do Espírito Santo cuja matriz energética conta apenas com cerca de 10 % proveniente de biomassa.



Fonte: ("Balanço Energético do Espírito Santo (BEES)", 2020; "Balanço Energético Nacional (BEN)", 2020; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019)

Figura 1. Gráfico da distribuição das fontes de energia primária utilizadas no mundo, no Brasil, e no Espírito Santo

Biomassa pode ser definida como toda matéria constituída majoritariamente por carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, apresentando demais elementos químicos em menor abundância. Dentre os diferentes tipos de biomassa, a biomassa lignocelulósica apresenta o maior potencial para aproveitamento como fonte alternativa e renovável de energia e compostos químicos ("Balanço Energético Nacional (BEN)", 2020; FAROOQ et al., 2019; MACHADO et al., 2018; OH; LEE; CHOI, 2020). Isso porque ela é gerada por culturas de alimentos, culturas energéticas e pela indústria florestal como resíduo dos processos de colheita e processamento, apresentando abundância de energia armazenada na forma de energia química, presente nas ligações químicas (GOLDEMBERG, 2009; SANTOS et al., 2012). Alguns exemplos de biomassa lignocelulósica provenientes dos resíduos de colheita são a palha da cana-de-açúcar e o cacho da cultura do coco, enquanto exemplos de resíduos de processamento, para essas mesmas biomassas, são o bagaço da cana-de-açúcar e o pericarpo de coco.

A biomassa lignocelulósica pode ser pensada como sendo constituída por três componentes principais, sendo eles os biopolímeros (celulose, hemicelulose e lignina), os extrativos e as cinzas. A ocorrência ou não desses constituintes nas biomassas variam conforme a sua origem, como pode ser observado na **Tabela 1**, que traz a distribuição percentual de biopolímeros para diferentes biomassas lignocelulósicas (ALMEIDA et al., 2013; ECKERT et al., 2016; FAROOQ et al., 2019; MAHMOOD et al., 2019; OH; LEE; CHOI, 2020; SANTOS et al., 2012; TSAMBA; YANG; BLASIAK, 2006).

Tabela 1. Distribuição percentual de celulose, hemicelulose e lignina para diferentes biomassas lignocelulósicas

Biomassa lignocelulósica	%Celulose	%Hemicelulose	%Lignina	Referência
Palha de cana-de-açúcar	40-44	30-32	22-25	(SANTOS et al., 2012)
Bagaço de cana-de-açúcar	32-48	19-24	23-32	
Palha de trigo	30	50	15	
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3	
Fibra de coco verde	36-43	0,15-0,25	41-45	(NASCIMENTO et al., 2016)
Fibra de coco verde	31,6	25,5	35,1	(BASU et al., 2015)
Fibra de coco seco	38,4	24,5	31,8	(BOREL et al., 2021)
Casca de coco	31,1	30,9	32,4	

Estima-se que 2×10^{11} toneladas de biomassa lignocelulósica são produzidas anualmente, constituindo um mercado potencial para a produção de biocombustíveis e insumos químicos derivados dessas biomassas, ao contrário do que é comumente feito, o qual é a queima desses resíduos para fornecer energia às agroindústrias e indústria florestal (MAHMOOD et al., 2019; SANTOS et al., 2012). No aproveitamento de biomassa para produção de biocombustíveis, características interessantes como o baixo teor de enxofre e nitrogênio (e consequentemente baixas emissões de SO_x e NO_x); e a neutralidade nas emissões de CO_2 (uma vez que o CO_2 emitido na queima é sequestrado com o plantio) tornam esses biocombustíveis atraentes do ponto de vista econômico e ambiental (AZETA et al., 2021; BRIDGWATER, 2012; ELEUTÉRIO; LORENZON; COUTO, 2017; GOLDEMBERG, 2009; SANTOS et al., 2012; SILVA, 2014). Como forma de exemplificar a vantagem econômica desse aproveitamento de resíduo, o trabalho de SANTOS e colaboradores propõe que uma planta industrial para produção de etanol combustível a partir da cana-de-açúcar poderia dobrar seu rendimento (em quilolitros de etanol por tonelada de cana) caso realizasse a recuperação e processamento também da palha e do bagaço da cana-de-açúcar

(SANTOS et al., 2012), sendo que nos últimos anos esses resíduos lignocelulósicos passaram a ser processados em biocombustíveis, dando origem ao etanol de segunda geração, por exemplo (AYODELE; ALSAFFAR; MUSTAPA, 2020; ELGARAHY et al., 2021).

Dito isso, o uso de biomassa lignocelulósica para produção energética e de insumos químicos é considerada sendo a mais economicamente viável entre outras fontes alternativas de energia, além de se tratar de uma matéria-prima abundante, uma vez que a produção desses resíduos chega a ser oito vezes maior que a demanda energética global (ELGARAHY et al., 2021). Como essa biomassa é obtida em abundância de resíduos de colheita e de processamento, países com grande presença de áreas plantadas e agroindústrias, como o Brasil, apresentariam maior potencial para a instalação de unidades de aproveitamento de biomassa, em especial regiões do país com forte produção agrícola onde a geração desses resíduos também seja um problema ambiental, sendo necessário propor formas de aproveitar esse material (ECKERT et al., 2016; ELGARAHY et al., 2021).

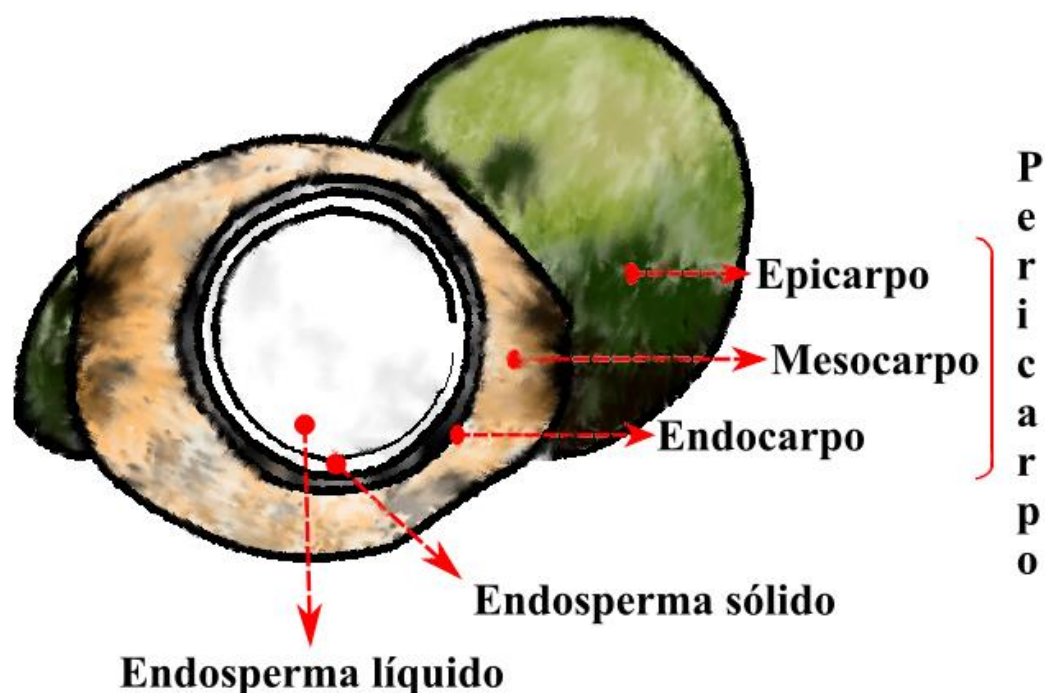
1.2 Produção de biomassa de coco no Espírito Santo

A unidade federativa do Espírito Santo é uma das regiões do Brasil que apresentam o potencial para aproveitamento de biomassa lignocelulósica para produção de insumos químicos e biocombustíveis, dada a presença de grandes áreas de cultivo de diversas culturas, sendo aqui destacada a cultura do coco anão verde (“Plano Estadual de Resíduos Sólidos (PERS-ES)”, 2019).

A cultura do coco (*cocos nucifera L.*), em especial a variedade anã em estado de maturação verde, é destinada principalmente para o consumo in natura e para o engarrafamento de água de coco, por produzir mais frutos e possuir menor tempo de maturação. Já a variedade gigante, em estado de maturação seco, é destinada à agroindústria a fim de produzir coco ralado, leite de coco, óleo de coco, dentre outros derivados. O consumo do coco anão verde gera em média 6,7 milhões de toneladas de resíduos anualmente (BENASSI; SANTANA; FANTON, 2017; BRAINER, 2018; ELEUTÉRIO; LORENZON; COUTO, 2017; SILVA, 2014).

O fruto do coqueiro anão é formado pelos seguintes elementos, listando da camada mais externa para a camada mais interna: epicarpo; mesocarpo (o qual é constituído de fibras e pó de coco); endocarpo; tegumento; albúmen sólido (ou

endosperma sólido); albúmen líquido (ou endosperma líquido); e embrião. Algumas dessas estruturas são representadas na **Figura 2** para um fruto do coqueiro anão em estado de maturação verde, dando destaque que o conjunto formado pelo epicarpo, mesocarpo e endocarpo é chamado de pericarpo (BENASSI; SANTANA; FANTON, 2017; SANTANA; SILVA; MULDER, 2020).



Fonte: adaptado de (SANTANA; SILVA; MULDER, 2020)

Figura 2. Fruto do coqueiro anão em estado de maturação verde com algumas estruturas destacadas

Sendo considerado o quinto estado da federação com a maior área plantada e o segundo com a maior produtividade desde 2008 (BRAINER, 2018; ELEUTÉRIO; LORENZON; COUTO, 2017; SILVA, 2014), o Espírito Santo contou com 9.273 ha de áreas destinadas ao plantio do coqueiro anão em 2020, apresentando produtividade média de 15.861 frutos por hectare (IBGE, 2020).

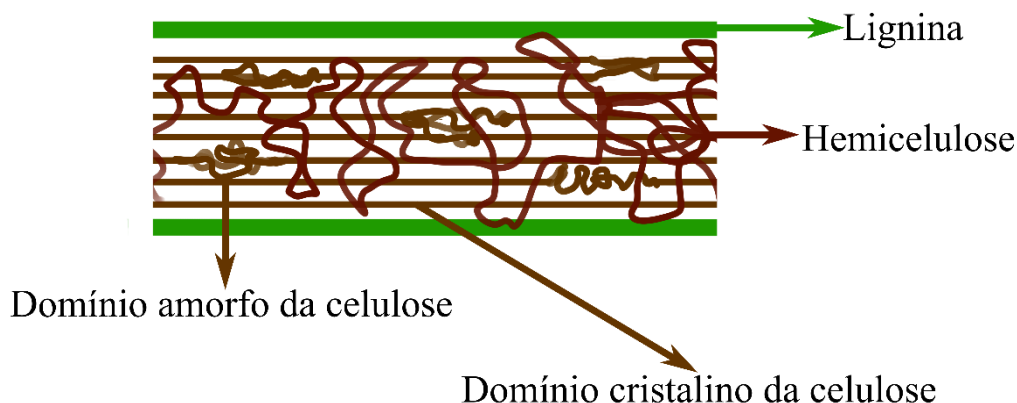
A alta produtividade somada ao alto consumo levaram o estado a produzir cerca de 220 Mt de resíduo de coco verde, admitindo que cada fruto gera em média 1,5 kg de resíduo (BRAINER, 2018; ELEUTÉRIO; LORENZON; COUTO, 2017; IBGE, 2020; SILVA, 2014). Dito isso, o reaproveitamento dessa biomassa poderia evitar a destinação dos resíduos a aterros sanitários, onde liberariam gases de efeito estufa (como o metano) e ocupariam espaço por longos períodos devido a lenta decomposição do pericarpo de coco verde, que pode levar até 12 anos para ser completada (ELEUTÉRIO; LORENZON; COUTO, 2017; FAROOQ et al., 2019; OH;

LEE; CHOI, 2020; SANTOS et al., 2012; SILVA, 2014). Do ponto de vista de potencial energético, existem estudos de 2015 acerca dessa biomassa nos quais ela é convertida em materiais com propriedades interessante, como o bio-óleo, que apresenta cerca de 30 MJ kg^{-1} de poder calorífico superior, sendo que a biomassa de partida apresentaria entre 18 e 24 MJ kg^{-1} . Esses valores de poder calorífico seriam suficientes para justificar seu uso em aplicações energéticas (DA SILVA et al., 2019; DOUMER et al., 2015, 2016).

1.3 Metodologias de conversão de biomassa e vantagem dos métodos térmicos

A transformação da biomassa lignocelulósica em biocombustíveis, ou insumos químicos, pode ser alcançada por diversos processos de conversão, podendo ser divididos em métodos que exigem pré-processamento e métodos que não precisam de pré-tratamentos. Nos processos que exigem pré-tratamento, como as metodologias químicas e biológicas, a necessidade do preparo da biomassa se dá justamente devido à estrutura recalcitrante desse tipo de matéria-prima, que seria uma estrutura resistente a conversão.

A estrutura desses materiais é constituída por microfibrilas de celulose que se encontram envoltas por uma matriz amorfa de hemicelulose, sendo que esse conjunto formado pela celulose e hemicelulose é envolto pela lignina, como pode ser observado na **Figura 3** (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; SANTOS et al., 2012). Grupos hidroxila presentes em todos esses biopolímeros proporcionam a formação de ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares, que somadas à ausência de água na estrutura leva a obtenção de uma matriz extremamente resistente, tanto física quanto quimicamente. A resistência obtida é tal que mesmo enzimas ou catalisadores não conseguem chegar aos sítios-ativos, devido a fatores estéricos, para degradar esse material sem o pré-tratamento, que consiste em realizar hidrólises ácidas ou básicas para expor os biopolímeros da biomassa (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; SANTOS et al., 2012).



Fonte: adaptado de (SANTOS et al., 2012)

Figura 3. Estrutura recalcitrante da biomassa lignocelulósica, representando: as microfibrilas de celulose; a matriz amorfa de hemicelulose; e a lignina, que recobre a celulose e hemicelulose

Com isso, o processo de termoconversão se destaca por não necessitar de pré-tratamentos (LU et al., 2010; SANTOS et al., 2012; SILVA, 2014), e consiste em expor a biomassa a temperaturas elevadas (de 300 °C até mais de 1000 °C) em atmosfera controlada (com vazão e composição pré-definidos) para induzir reações químicas de decomposição térmica. A termoconversão pode ser dividida nos processos de gaseificação, que utiliza atmosfera parcialmente oxidante; pirólise, a qual é realizada em atmosfera inerte; e combustão, realizada em atmosfera oxidante. Esses processos irão levar a geração de produtos sólidos (biocarvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos (gás de pirólise ou gás de síntese). Esses produtos são obtidos em percentuais variados conforme o processo de termoconversão empregado, como pode ser observado na **Tabela 2**, sendo que, para alguns processos de termoconversão, é possível realizar a sua subdivisão, como será apresentada na próxima seção para a pirólise (AHMED et al., 2018; ECKERT et al., 2016; KEBELMANN et al., 2013; MAHMOOD et al., 2019; STEFANIDIS et al., 2016; TORRI et al., 2016; YANG et al., 2018).

Tabela 2. Distribuição aproximada de produtos de acordo com o processo de termoconversão empregado para a biomassa de madeira

Processo de Termoconversão	Sólido / %	Líquido / %	Gasoso / %
Pirólise Lenta (Carbonização)	~35	~30	~35
Pirólise Intermediária	~25	~50	~25
Pirólise Rápida	~12	~75	~13
Gaseificação	~10	~5	~85
Fonte: (AHMED et al., 2018; ECKERT et al., 2016; KEBELMANN et al., 2013; MAHMOOD et al., 2019; TORRI et al., 2016; YANG et al., 2018)			

A distribuição de produtos para um mesmo processo de termoconversão é dependente da biomassa lignocelulósica empregada, uma vez que cada uma apresenta composição química distinta, em termos de hemicelulose, celulose, lignina, extrativos e cinzas, mas também é influenciada por uma série de parâmetros, como taxa de aquecimento e temperatura, que serão mais discutidos na próxima sessão. Isso fica evidente no trabalho de DOUMER e colaboradores, que estudaram a pirólise lenta para diferentes biomassas brasileiras, sendo elas o resíduo de eucalipto, bagaço de cana-de-açúcar, pericarpo de coco verde, aguapé e rícino. Apesar de empregarem os mesmos parâmetros de pirólise, a distribuição de produtos diferiu conforme a biomassa utilizada, sendo que a biomassa que apresentou o maior rendimento de sólidos foi a de rícino, enquanto o rendimento de gases foi maior para o pericarpo de coco (DOUMER et al., 2015).

1.4 Pirólise de biomassa lignocelulósica

A pirólise é um processo de termoconversão realizado em atmosfera inerte, podendo ser subdividido conforme a temperatura máxima de operação ($T_{\text{máx}}$) e com o tempo de residência ($t_{\text{residência}}$) dos vapores produzidos no reator de pirólise, como é mostrado na **Tabela 3** (ECKERT et al., 2016; STEFANIDIS et al., 2016). Durante o processo de pirólise da biomassa são formadas duas frações: uma de biocarvão e outra de voláteis. O biocarvão gerado pode ser subdividido em carvão (material constituído majoritariamente por carbono) e cinzas (minerais presentes na biomassa), enquanto os voláteis podem ser subdivididos em condensáveis e não-condensáveis. Os vapores condensáveis são os constituintes do bio-óleo, enquanto os não-condensáveis constituem o gás de pirólise, como: CO; CO₂; H₂O; H₂; e compostos orgânicos de baixa massa molecular (BRIDGWATER, 2012; FÉLIX et al., 2018; PIGHINELLI et al., 2018).

Tabela 3. Classificação de alguns processos de pirólise de acordo com $T_{\text{máx.}}$ e $t_{\text{residência}}$

Pirólise	$T_{\text{máx.}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{residência}}$
Lenta	~300-500	horas/dias
Intermediária	~400-700	~1-30 s
Rápida	~400-650	~0,5-5 s
Flash	~400-1000	~1 s
Ultrarrápida	>1000	<0,5 s
Fonte: (AHMED et al., 2018; ECKERT et al., 2016; KEBELMANN et al., 2013; MAHMOOD et al., 2019; TORRI et al., 2016; YANG et al., 2018)		

Dentre os processos de pirólise, a pirólise rápida, que ocorre entre 400~650 °C com tempo de residência entre 0,5-5 s, é a mais estudada para geração de bio-óleo em abundância, enquanto a pirólise lenta leva a maior produção de biocarvão, como foi apresentado na **Tabela 2** (DING et al., 2018; FAROOQ et al., 2019; MACHADO et al., 2018; OH; LEE; CHOI, 2020). A pirólise intermediária, que ocorre numa região entre a pirólise lenta e a rápida, leva a obtenção de valores intermediários tanto de bio-óleo quanto de biocarvão. As principais diferenças entre a pirólise rápida e a intermediária é que o tempo de residência dos sólidos (biomassa e biocarvão) na região aquecida é muito maior, enquanto o tempo de residência dos vapores é semelhante. A qualidade do bio-óleo da pirólise intermediária, com relação ao bio-óleo obtido de pirólise rápida, é maior, com alguns artigos sugerindo ser possível sua aplicação direta em caldeiras e motores, como será discutido mais adiante.

Por exemplo, ONAY estudou o efeito da temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e vazão de gás nitrogênio no rendimento dos produtos de pirólise e nas características dos mesmos. Relatou em seu trabalho que na pirólise rápida de sementes de açafraão-bastardo, obteve rendimento máximo de 54% de bio-óleo quando realizou o processo a 600 °C, com taxa de aquecimento de 300 °C min⁻¹ e vazão de gás de arraste de 100 mL min⁻¹ (ONAY, 2007). DAI e colaboradores estudaram os mesmos parâmetros, porém utilizando como fonte de energia uma fonte de micro-ondas e utilizando como biomassa tecido de coco, produzido a partir das fibras do coco. Em seu estudo, obtiveram o maior rendimento de bio-óleo de 38,3% em massa quando fixaram a taxa de aquecimento em 20 °C min⁻¹, vazão de gás inerte de 80 mL min⁻¹ e temperatura de pirólise de 550 °C (DAI et al., 2020).

Para melhor controlar a quantidade do bio-óleo gerado, também é interessante ajustar o tamanho da partícula da biomassa que é utilizada, pois a pirólise é um processo que depende da transferência de calor entre as partículas. Caso a taxa de transferência de calor seja baixa, como é observado para partículas grandes, há a

formação de mais produtos sólidos, enquanto uma elevada taxa de transferência de calor, associada a partículas pequenas, leva a obtenção de mais produtos gasosos.

O ajuste dessas condições é necessário para evitar a ocorrência de reações indesejáveis, como carbonização ou decomposição excessiva (BRIDGWATER, 2012; GAO et al., 2016). DUARTE e colaboradores estudaram o efeito da temperatura de pirólise e tamanho de partículas na distribuição dos três produtos: gases não-condensáveis, bio-óleo e biocarvão. Considerando a temperatura de 500 °C e olhando apenas para os valores de tamanho de partícula, eles observaram que a produção de gases não-condensáveis era maior quanto menor o tamanho de partícula, chegando a obter 32,44 % com $425 \mu\text{m} > d > 300 \mu\text{m}$, enquanto com o tamanho de partícula entre $850 \mu\text{m} > d > 600 \mu\text{m}$, o rendimento de gases não-condensáveis era de 27,68 % (DUARTE et al., 2016).

Além dos parâmetros experimentais, um fator importante que afeta a distribuição dos produtos de pirólise é o tipo de reator empregado. O efeito do tipo de reator empregado no processo de pirólise afeta não somente a eficiência e o tipo de transferência de calor que ocorre no sistema, mas também a eficiência do processo. Em reatores de escala piloto ou maiores, o aproveitamento dos produtos secundários da produção de bio-óleo (como biocarvão e gás de pirólise) é possível. No caso do biocarvão, por exemplo, ele pode ser utilizado: para fornecer parte da energia necessária para o processo através da queima; como catalisador in situ, como será discutido mais a frente; ou como material absorvente de radiação micro-ondas em processos de pirólise com aquecimento por micro-ondas (ELGARAHY et al., 2021; ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

Reatores comumente empregados em processos de pirólise que exigem altas taxas de transferência de calor e taxas de aquecimento elevadas, como a pirólise rápida, são os reatores: ablativos; de leito fluidizado; de leito fluidizado circulante. Outros reatores modernos também são empregados para estudos de pirólise, seja pela fonte de energia utilizada ser renovável, como o reator solar, que utiliza raios solares concentrados por espelhos como fonte de energia térmica; ou pela eficiência com que realiza a transferência de energia, como o reator micro-ondas, cuja fonte de aquecimento é um gerador de radiação de micro-ondas que permite aquecimento direto das partículas de biomassa (ELGARAHY et al., 2021; ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010). Cada tipo de reator possui vantagens e desvantagens associadas ao seu uso, sendo que um dos pontos a se considerar é o rendimento de

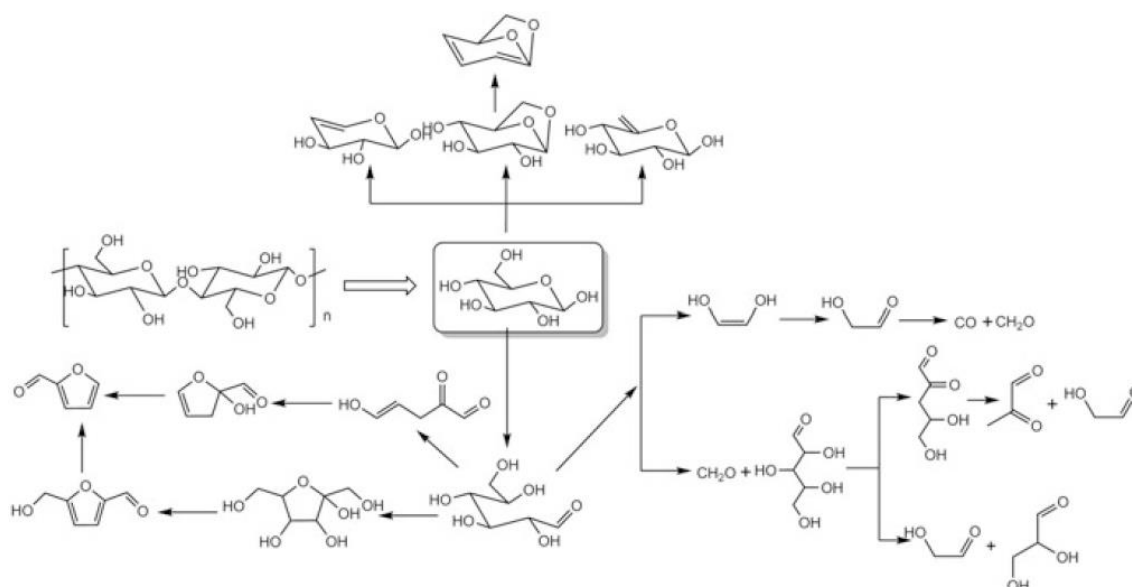
bio-óleo que pode ser obtido com seu uso. ELGARAHY e colaboradores, em seu trabalho de revisão, destacam faixas de rendimento para diferentes reatores, como 30 – 50 % para reatores de leito fixo; 70 – 75 % para reatores de leito fluidizado; 60 – 70 % para reatores micro-ondas; e 40 – 60 % para reatores solares (ELGARAHY et al., 2021). Vale ressaltar que esses reatores foram desenvolvidos especialmente para garantir altas taxas de transferência de energia, ou seja, são reatores específicos para pirólise rápida.

1.5 Composição e propriedades do bio-óleo

O bio-óleo bruto é um líquido marrom escuro recuperado pela condensação dos voláteis gerados nos processos de termoconversão na ausência de oxigênio, sendo que sua composição elementar é semelhante à da biomassa de origem (BRIDGWATER, 2012; MACHADO et al., 2018).

A composição do bio-óleo varia bastante em função da distribuição dos biopolímeros e extrativos nas biomassas, uma vez que cada um desses componentes vai gerar produtos de degradação primários, que podem reagir entre si, ou com o biocarvão, e levar a formação de produtos de degradação secundários (CHEN et al., 2020, 2019; KANAUIA et al., 2014; XU et al., 2020).

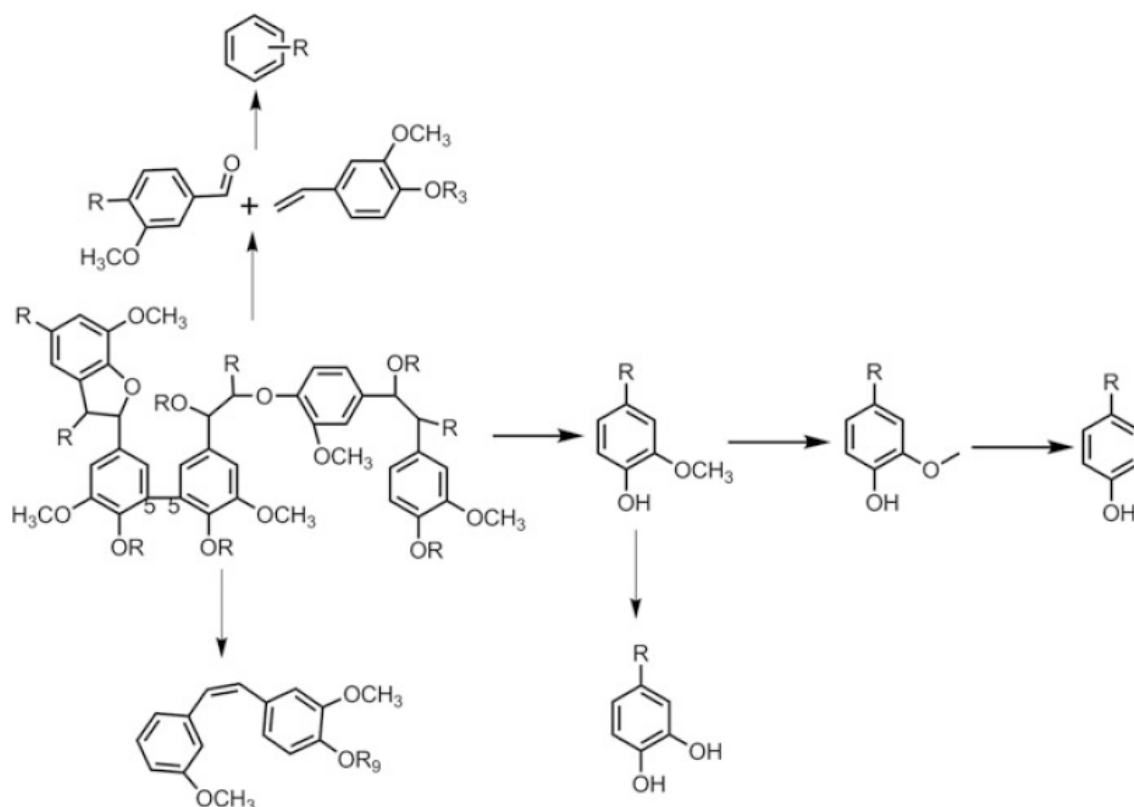
No caso da celulose, o mecanismo de reação primário é bem estabelecido e consiste na reversão do polímero, gerando inicialmente oligômeros que terão as ligações C-O (glicosídicas) quebradas, gerando o monômero, partindo do qual podem ocorrer os seguintes fenômenos: rearranjo e desidratação, que leva a formação dos açúcares anidros; quebra da ligação C-O do anel, com rearranjo, levando a obtenção de estruturas parecidas com furano, que, por desidratação, rearranjo e isomerização, vão gerar os derivados de furano; após a quebra da ligação C-O do anel, pode ocorrer a formação de oxigenados leves, como gliceraldeído, hidroxietanal, ácido acético, dentre outros; por fim, reações de craqueamento secundários podem ocorrer, transformando os derivados de furanos e açúcares anidros em oxigenados leves (CHEN et al., 2019; KANAUIA et al., 2014; XU et al., 2020). Essas possibilidades estão ilustradas na **Figura 4**.



Fonte: (XU et al., 2020)

Figura 4. Possíveis caminhos reacionais para conversão da celulose em produtos de pirólise

No caso da hemicelulose, seu mecanismo de reação é semelhante ao da celulose, considerando que a hemicelulose é um biopolímero formado por diferentes monômeros de pentoses (xilose, arabinose); hexoses (glicose, galactose, manose); e ácidos urônicos. Para ter uma ideia mais concreta dos produtos formados, é comum utilizar xilano como componente modelo da hemicelulose, sendo que nesses estudos o produto principal da decomposição do xilano é o ácido acético, seguido de cetonas não aromáticas, furanos, derivados de açúcares e aldeídos não aromáticos (CHEN et al., 2019; KANAUIA et al., 2014; XU et al., 2020). Os possíveis caminhos reacionais para formação dos produtos de pirólise de xilano são apresentados na **Figura 5**. A dificuldade de estudar o mecanismo de pirólise da hemicelulose apenas se deve a sua dificuldade de extração, que frequentemente leva a destruição de parte da estrutura.



Fonte: (XU et al., 2020)

Figura 6. Caminho reacional de formação dos produtos de pirólise da lignina

O bio-óleo obtido da pirólise térmica no geral, especialmente o de pirólise rápida, não pode ser utilizado diretamente como combustível, pois apresenta uma série de propriedades físico-químicas indesejáveis, tais como: baixo poder calorífico; pH ácido; densidade elevada; alta viscosidade; imiscibilidade em hidrocarbonetos; e pequena razão H/C (BRIDGWATER, 2012; ECKERT et al., 2016; FAROOQ et al., 2019; MACHADO et al., 2018; OH; LEE; CHOI, 2020; STEFANIDIS et al., 2016). Essas propriedades são reflexo direto de sua composição complexa (água, ácidos, aldeídos, oligômeros, etc.) e do alto teor de oxigênio associado a essas moléculas (BRIDGWATER, 2012; DING et al., 2018; HERNANDO et al., 2019; LU et al., 2010; MACHADO et al., 2018; STEFANIDIS et al., 2016). A pirólise intermediária, em contrapartida, leva a obtenção de um bio-óleo com propriedades próximas as do biodiesel e diesel combustível, como pode ser observado na **Tabela 4**, na qual são apresentados alguns desses parâmetros para o bio-óleo obtido a partir da biomassa lignocelulósica de madeira, coco e lodo em relação ao diesel e biodiesel.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do bio-óleo obtido das biomassas de madeira e coco.

	(BRIDGWATER, 2012)	(DAI et al., 2020)	(MASIMALAI; KUPPUSAMY, 2015)	(YANG et al., 2013)		
Biomassa	Madeira	Tecido de coco	Casca de coco	Lodo	Diesel	Biodiesel
Conteúdo de água (% _{m/m})	15-30	13,47	12	2,97-4,37	0,05	0,05
pH	2,5	3,69	5,5	-	-	-
Densidade (kg L ⁻¹)	1,20	-	0,96	0,95-0,98	0,82	0,88
Cinzas (% _{m/m})	0-0,2	-	-	0,16-0,23	<0,01	<0,10
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)	16-19	26,45	26	36,54-39,38	45,36	39,65
Viscosidade	40-100 cP	20,41 cSt	4,7 cSt	9,60-38,75 cSt	1,9-4,1 cSt	1,9-6,0 cSt
Composição elementar						
C (% _{m/m})	54-58	59,89	-	74,21-76,58	85,60	78,86
H (% _{m/m})	5,5-7,0	7,2	-	8,38-9,96	13,37	12,63
O (% _{m/m})	35-40	29,55	-	8,72-11,27	1,01	8,36
N (% _{m/m})	0-0,2	1,14	-	1,86-5,14	<0,10	<0,10

Para que a aplicação como combustível seja interessante é necessário que o bio-óleo formado apresente propriedades combustíveis semelhantes à dos combustíveis comerciais. YANG e colaboradores, que estudaram as propriedades do bio-óleo de pirólise intermediária de lodo de esgoto e de destintagem enquanto combustíveis, destacaram que, para além do poder calorífico, propriedades importantes de serem avaliadas quando estudando a aplicação de bio-óleo enquanto combustível seriam: alto número de cetano; baixa viscosidade; baixa acidez; baixo teor de resíduo de carbono; baixo teor de cinzas; e baixo teor de água (YANG et al., 2013). Isso porque essas propriedades vão influenciar não somente no transporte e armazenamento do combustível, mas também no seu comportamento dentro do motor à combustão, podendo levar ao desgaste precoce da máquina (devido à corrosão), problemas de entupimento e de desempenho.

Outra desvantagem do bio-óleo bruto gerado a partir da pirólise térmica é que, apesar de apresentar a possibilidade de ter as suas moléculas de interesse (unidades de construção químicas) separadas, esses compostos geralmente ocorrem em pequenas quantidades, não sendo viável a separação. Para viabilizar esse procedimento, promovendo a formação de produtos específicos, é necessária a

inserção de catalisadores no processo de pirólise (LU et al., 2010), que pode ser realizada in situ ou ex situ, ou seja, misturando o catalisador com a biomassa ou empregando-o em uma região distinta do reator. A inserção de catalisadores no processo de pirólise térmica leva o nome de pirólise catalítica e destaca-se como uma das alternativas mais pesquisadas para valorização do bio-óleo (HERNANDO et al., 2018).

1.6 Pirólise catalítica

A pirólise catalítica é uma das formas de realizar a valorização do bio-óleo mais empregada. A valorização do bio-óleo consiste na melhora das suas propriedades e composição, podendo ocorrer tanto a produção seletiva de compostos, como pela desoxigenação do bio-óleo, levando a diminuição do percentual de oxigênio, em massa, contido no bio-óleo (HERNANDO et al., 2018; MACHADO et al., 2018; STEFANIDIS et al., 2016; ZHANG et al., 2016; ZHANG; CHOI; SHANKS, 2016).

Os tipos de reações que ocorrem sobre o catalisador variam conforme a composição e estrutura do mesmo, sendo que eles se mostram eficientes em diminuir o teor de oxigênio por meio das reações de desoxigenação (desidratação, descarboxilação, descarbonilação, etc.) e orientam a formação de classes de produtos específicos, como, por exemplo, a zeólita ZSM-5 que aumenta o rendimento de compostos aromáticos (HERNANDO et al., 2018; LOVÁS et al., 2015; MACHADO et al., 2018; PIGHINELLI et al., 2018; STEFANIDIS et al., 2016).

A desoxigenação pode ser realizada sob diferentes condições reacionais, com alguns autores sugerindo o emprego de pequenas quantidades de gás hidrogênio para realizar a hidrodessoxigenação do bio-óleo, enquanto outros adicionam resíduos plásticos urbanos como fonte de hidrogênio em processos de co-pirólise. Essa adição de hidrogênio molecular, ou polímeros ricos em hidrogênio, tem por objetivo a orientação do mecanismo de desoxigenação por desidratação, com eliminação de H₂O, preservando os átomos de carbono dos compostos a serem desoxigenados. (DING et al., 2018; MACHADO et al., 2018). Porém, como o método atual de obtenção de hidrogênio molecular é baseado na reforma de combustíveis fósseis, é contra intuitivo empregá-lo num processo para obtenção de um produto dito sustentável e/ou renovável (GEATCHES; CLARK; GREENWELL, 2010).

1.6.1 Co-pirólise catalítica

Dito isso, a utilização de polímeros ricos em hidrogênio tem sido fonte de estudo por aproveitar simultaneamente dois resíduos, a biomassa e os plásticos. DORADO e colaboradores estudaram o efeito da co-pirólise rápida catalítica (co-CFP, do inglês *catalytic fast co-pyrolysis*) utilizando HZSM-5 como catalisador e variando o polímero empregado (DORADO; MULLEN; BOATENG, 2014). Eles descobriram em seus estudos que a combinação de polímero e biomassa frequentemente leva ao aumento de aromáticos produzidos, argumentando que isso se deve a reação de Diels-Alder, na qual compostos oxigenados derivados da biomassa, como furanos, reagem com olefinas, derivadas dos polímeros, levando nesse caso ao crescimento do anel (de 5 para 6 átomos), aromatização e a eliminação de oxigênio na forma de água, como pode ser observado abaixo na **Figura 7**.

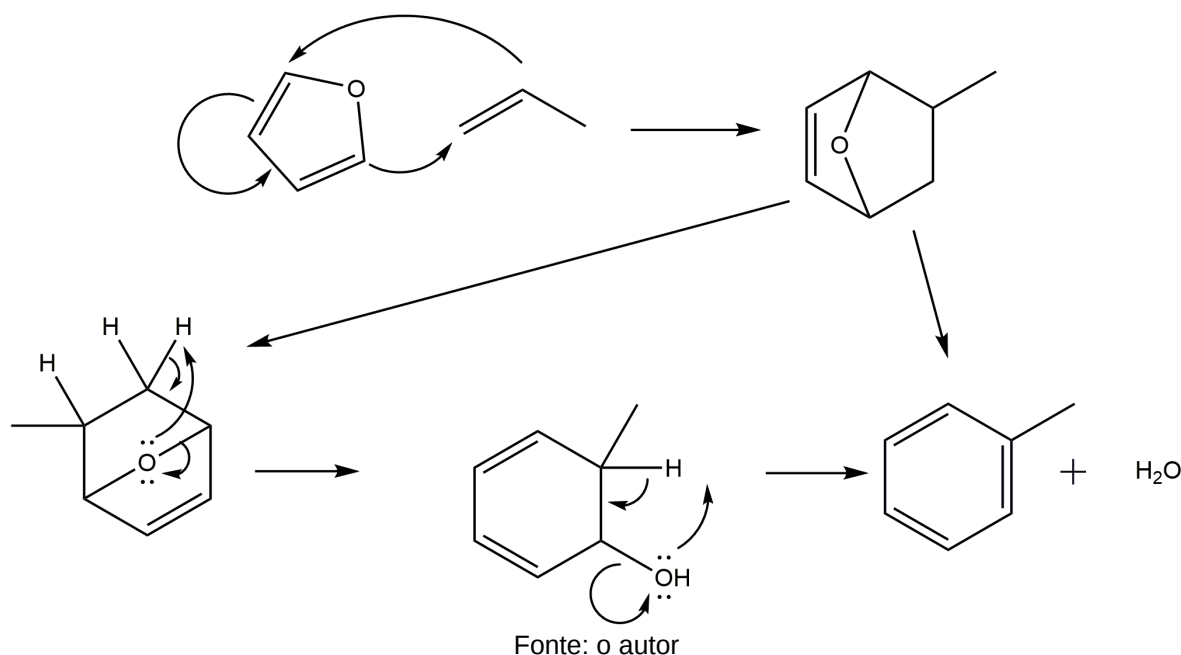


Figura 7. Possível mecanismo de formação do tolueno partindo de furano e prop-1-eno, envolvendo uma reação de condensação Diels-Alder e uma etapa de aromatização com eliminação de água

SURIAPPARAO e colaboradores estudaram o efeito da co-pirólise de palha de arroz e bagaço de cana-de-açúcar com polipropileno e poliestireno utilizando micro-ondas como fonte de calor e HZSM-5 como catalisador (SURIAPPARAO et al., 2020). Eles observaram que o emprego de PP como fonte de hidrogênio levava a obtenção de uma grande gama de produtos aromáticos (C₈-C₂₀), enquanto com PS os produtos de pirólise eram principalmente etilbenzeno, estireno e isopropilbenzeno. Além disso,

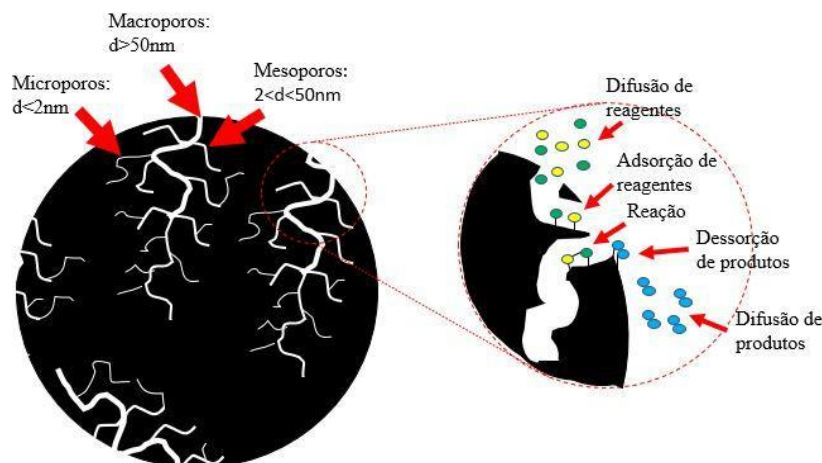
o bio-óleo obtido da mistura de bagaço de cana apresentava propriedades próximas às dos óleos combustíveis leves, em termos de poder calorífico e ponto de ignição, sendo que foi também o ensaio que apresentou o maior rendimento de bio-óleo, de cerca de 44% em massa, além de apresentar a maior seletividade, de 97%, para produção de monoaromáticos.

1.6.2 Mecanismo de catálise heterogênea

Para realizar a valorização do bio-óleo na pirólise catalítica, os catalisadores heterogêneos são usados frente aos homogêneos devido a sua facilidade de recuperação, diminuindo custos processuais da pirólise catalítica, além de não apresentarem a possibilidade de lixiviação, contaminando os produtos. Todavia, também apresentam desvantagens, como a limitação de transferência de massa, ou seja, do contato entre os sítios ativos e os reagentes, dependente das propriedades texturais do catalisador, como área superficial e porosidade (LEFFERTS; HENSEN; NIEMANTSVERDRIET, 2018).

A importância da transferência de massa na catálise heterogênea está relacionada ao seu mecanismo de reação, que se dá em cinco etapas, sendo elas: difusão dos reagentes > adsorção dos reagentes à superfície > reação química superficial > dessorção dos produtos da superfície > difusão dos produtos (LEFFERTS; HENSEN; NIEMANTSVERDRIET, 2018). As propriedades texturais dos catalisadores heterogêneos são fundamentais para que as etapas de difusão e sorção sejam eficientes, permitindo que a reação ocorra (LEFFERTS; HENSEN; NIEMANTSVERDRIET, 2018).

HERNANDO e colaboradores, que testaram a zeólita ZSM-5 modificada para pirólise catalítica, relataram que o craqueamento de moléculas grandes presentes nos voláteis pode ser impedido estericamente pela ausência de macro- e/ou mesoporos no catalisador, levando a deposição de coque e bloqueio dos sítios ativos (HERNANDO et al., 2018). Uma representação dos diferentes tipos de poros e o mecanismo reacional simplificado de catalisadores heterogêneos pode ser visto na **Figura 8**.



Fonte: adaptado de (LEFFERTS; HENSEN; NIEMANTSVERDRIET, 2018)

Figura 8. Representação esquemática dos diferentes tamanhos de poros e do mecanismo de catálise heterogênea

1.6.3 Catalisadores heterogêneos empregados na valorização do bio-óleo

Dentre os catalisadores utilizados para valorização do bio-óleo oriundo da pirólise catalítica, destacam-se os óxidos metálicos e zeólitas, existindo vários trabalhos que estudam as respectivas eficiências e seletividades (EIBNER et al., 2017; LU et al., 2010; MANTE et al., 2015; SOUZA et al., 2018; ZHANG et al., 2016; ZHANG; CHOI; SHANKS, 2016). LU e colaboradores, por exemplo, estudaram o efeito das nanopartículas dos óxidos MgO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, NiO e ZnO como catalisadores para desoxigenação de bio-óleo, e obtiveram bons resultados para alguns deles, como o CaO, que eliminou a produção de ácidos enquanto promovia a formação de compostos de baixa massa molecular, como propanona e metanol (LU et al., 2010). DING e colaboradores, por outro lado, estudaram o efeito conjunto do óxido de cério (céria) e da zeólita HZSM-5 para produção de hidrocarbonetos. Em seu sistema, a cérria era responsável pela desoxigenação inicial dos compostos voláteis, enquanto a zeólita realizava a conversão desses compostos menos oxigenados em hidrocarbonetos (DING et al., 2018).

As zeólitas e os óxidos metálicos são muito estudados por apresentarem caráter ácido pronunciado, com sítios ácidos de Brønsted, caracterizados por grupos doadores de prótons, e de Lewis, caracterizados pela deficiência de elétrons, respectivamente. A acidez desses materiais pode ser controlada com a inserção de outros cátions metálicos à matriz, ou por modificações superficiais e/ou estruturais (HERNANDO et al., 2018; PIGHINELLI et al., 2018; SILVA et al., 2019; TANDIARY;

MASUI; ONAKA, 2014). As zeólitas, em detrimento dos óxidos metálicos, são especialmente mais estudadas devido a sua porosidade controlada, que permite a conversão seletiva de oligômeros e outras compostos em hidrocarbonetos de $< C_{12}$ (LY et al., 2020).

Embora catalisadores ácidos sejam mais pesquisados, também existem estudos que relatam a atividade catalítica de catalisadores básicos, como o óxido de magnésio, ou mesmo catalisadores bifuncionais ácido-base, no caso da serpentina, a qual é um mineral filossilicato hidratado de magnésio e ferro, $(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ (STEFANIDIS et al., 2016; ZHANG et al., 2016; ZHANG; CHOI; SHANKS, 2016).

Materiais carbonosos também encontram aplicação em catálise devido ao seu caráter ácido-base, como foi relatado por DAI e colaboradores, que observaram que o biocarvão produzido de casca de arroz e impregnado com sal de ferro era seletivo para produção de fenóis (DAI et al., 2019). Outros estudos também indicaram a existência de diversos grupos funcionais, tanto ácidos (ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, etc.) como básicos (anéis aromáticos, cromoeno, cetonas, etc.) nesses materiais carbonosos (BOEHM, 1994; DAI et al., 2019; DONG et al., 2018; GARG; DAS, 2018).

Apesar de catalisadores com caráter ácido-base bem definidos serem interessantes para a desoxigenação, caso o caráter básico seja muito pronunciado, pode haver clivagem exagerada de moléculas, aumentando o rendimento da fração gasosa em detrimento da líquida (bio-óleo) dos produtos de pirólise, enquanto um caráter ácido muito acentuado pode levar a rápida desativação do catalisador por deposição de coque na superfície do mesmo, devido às reações de desidratação, que levam a produtos de condensação (MACHADO et al., 2018; ZHANG et al., 2016; ZHANG; CHOI; SHANKS, 2016).

1.6.3.1 Biocarvão como catalisador na pirólise catalítica

Como foi colocado nos parágrafos anteriores, a pirólise catalítica tem por objetivo a produção de bio-óleo com alto valor agregado, seja para obtenção de químicos ou para produção de biocombustíveis. Nesse contexto, pouca importância é dada aos subprodutos da pirólise catalítica, como os vapores não condensáveis e o biocarvão (ECKERT et al., 2016; RAYMUNDO et al., 2019). Alguns estudos, por outro

lado, realizam o reaproveitamento desses subprodutos da produção de bio-óleo de maneira eficiente para a própria pirólise catalítica (RAYMUNDO et al., 2019).

O biocarvão, por exemplo, tem sido estudado como catalisador para pirólise catalítica, com alguns artigos propondo que mesmo enquanto está sendo formado no reator, ele já atua na transformação dos vapores pirolíticos (DONG et al., 2018; RAYMUNDO et al., 2019). DONG e colaboradores empregaram biocarvão obtido a partir da pirólise catalítica de bambu mossô com micro-ondas (DONG et al., 2018). O biocarvão aumentou o rendimento de gases, indicativo da sua eficácia no craqueamento de compostos, além de ter sido seletivo para obtenção de ácido acético e fenol. Em seu estudo, DONG e colaboradores associaram a atividade catalítica do biocarvão produzido com o seu conteúdo de cinzas, em especial metais alcalinos e alcalinos terrosos (MAAT), e a presença de grupos superficiais oxigenados provenientes dos biopolímeros de origem (DONG et al., 2018).

RAYMUNDO e colaboradores sugeriram que o biocarvão produzido durante a pirólise poderia estar catalisando a transformação dos vapores pirolíticos *in situ* (RAYMUNDO et al., 2019). Para comprovar a essa hipótese, os autores realizaram testes de pirólise *in situ* e *ex situ* na presença, ou ausência, de biocarvão, e compararam os resultados obtidos com os dados produzidos pela utilização da zeólita ZSM-5. A contribuição do biocarvão *in situ* não foi pronunciada, com exceção da redução da temperatura de decomposição da biomassa de 750 °C para 700 °C. Por outro lado, o biocarvão apresentou atividade catalítica apreciável nos testes *ex situ*, produzindo bio-óleo com teor de oxigênio de até 19%, constituído majoritariamente por compostos aromáticos e fenólicos, comparável aos resultados obtidos com ZSM-5 (RAYMUNDO et al., 2019).

As propriedades catalíticas do biocarvão são dependentes da biomassa lignocelulósica utilizada como matéria-prima no processo de pirólise, bem como dos parâmetros experimentais empregados durante a pirólise (como taxa de aquecimento, temperatura de reação, tempo de residência, etc.), uma vez que estes influenciam não só no rendimento de biocarvão, mas também na estrutura desse material carbonoso (JAGTOYEN; DERBYSHIRE, 1993; KASTNER et al., 2012). A presença de minerais na biomassa, por exemplo, leva a diminuição da temperatura necessária para decomposição ocorrer, pois diminui a energia de ativação de reações iniciais de decomposição da biomassa, como a quebra das ligações glicosídicas (C-O), além de catalisar outras reações de craqueamento, como a de Boudouard, aumentando a

obtenção de voláteis não condensáveis, que reduzem o rendimento de bio-óleo (DONG et al., 2018; LY et al., 2015). Outro ponto é que, segundo ZHANG e colaboradores, os grupos funcionais oxigenados (ácido, éster, fenol, hidroxila, etc.) presentes na superfície do biocarvão são inerentes da biomassa lignocelulósica que foi carbonizada, inferindo que, dependendo da biomassa de partida, o material obtido pode apresentar características ácido-base distintas (ZHANG et al., 2017).

Apesar do comportamento e características apresentadas acerca do biocarvão nessa seção, esse material geralmente apresenta área superficial pequena e baixa porosidade, o que não é interessante do ponto de vista de catálise, porque representa um empecilho no acesso pelos reagentes aos sítios ativos do catalisador. Para melhorar a atividade catalítica do biocarvão são empregadas metodologias de ativação, que visam o aumento da área superficial, desenvolvimento da porosidade e inserção de grupos funcionais em sua superfície. Ao passar por processos de ativação, o biocarvão recebe o nome de carvão ativado (CALIMAN et al., 2018; HAN et al., 2019; HARA et al., 2004; KASTNER et al., 2012; NAKAJIMA; HARA, 2012; SUGANUMA et al., 2008; TODA et al., 2005; ZHANG et al., 2017; ZULKANIA; HANUM; SRI REZKI, 2018).

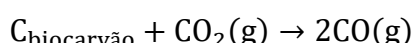
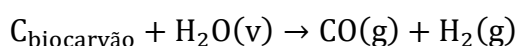
1.6.3.2 Carvão ativado como catalisador para valorização dos vapores pirolíticos

Carvão ativado (CA) nada mais é do que um material carbonoso que passou por um processo de ativação, que pode ser químico ou físico e objetiva a retirada de resíduos orgânicos que estejam obstruindo os poros, resultando em uma forma de carvão mais porosa e, por isso, com maior área superficial (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; TENG; YEH; HSU, 1998).

O precursor utilizado para a produção de carvão ativado pode ser proveniente de qualquer material rico em carbono que seja submetido a um processo de carbonização. As propriedades do CA produzido são dependentes da composição do precursor, dos parâmetros experimentais da ativação e do agente ativador empregado. De maneira geral, os CAs são conhecidos por apresentarem alta área superficial (da ordem de centenas até milhares de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), porosidade pronunciada (micro-, meso- e macroporos) e resistência térmica (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; TENG; YEH; HSU, 1998).

Como mencionado, os processos de ativação podem ser divididos em ativação física e ativação química, mas ambos são realizados em atmosfera de N₂. Na ativação física, são utilizados gases ou vapores ditos oxidantes, como CO₂ e H₂O, a altas temperaturas (> 800 °C) para o desenvolvimento de porosidade e incremento da área superficial do precursor carbônico. Esse método de ativação promove a inserção de grupos funcionais oxigenados na matriz de carbono, porém exige um alto custo energético devido à baixa cinética de reação entre o carvão e os vapores/gases (LAM; LUONG, 2014; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; TENG; YEH; HSU, 1998).

O desenvolvimento da porosidade e da área superficial envolve a danificação da matriz carbonosa, sendo que a diferença, em percentual, entre a massa do carvão ativado e a massa inicial de precursor é chamada de *burnoff*, ou “queima” na tradução literal (DONG et al., 2018; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; MOLINA-SABIO et al., 1996). Frequentemente, os estudos estabelecem uma temperatura fixa para ativação física e investigam a influência do tempo de ativação, transformado em porcentagem de massa do precursor queimada, com a área superficial e porosidade obtida, como é reportado no trabalho de Di Stasi e colaboradores (DI STASI et al., 2019). Durante a ativação física, as principais reações envolvidas no processo de ativação por CO₂ e H₂O com a matriz de carbono são apresentadas abaixo (DI STASI et al., 2019; DONG et al., 2018; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).



Na ativação química, por outro lado, as temperaturas necessárias são menores (< 700 °C) e há o emprego de ativadores químicos, como NaOH, KOH, ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄, SO₃ e H₂O₂, os quais são caracteristicamente agentes oxidantes e/ou desidratantes (LAM; LUONG, 2014; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; TENG; YEH; HSU, 1998). Esses ativadores são impregnados na biomassa previamente a carbonização, para que ocorram simultaneamente os processos de carbonização e ativação, diminuindo o gasto energético do processo. Esses compostos reagem com parte da matriz de carbono, degradando-a e inserindo grupos funcionais específicos, conforme o ativador utilizado, podendo deixar resíduos na estrutura do carvão ativado, como íons Na⁺ que foram identificados em uma amostra sintetizada por ativação química com hidróxido de sódio (FREITAS et al., 2007).

Apesar de a ativação química geralmente ser realizada através da impregnação da biomassa com o agente ativador seguida da carbonização, existem estudos que

realizam essa ativação posteriormente, já com o precursor carbonizado (CADEMARTORI et al., 2017; CARVAJAL-BERNAL et al., 2015; DAI et al., 2019; DI STASI et al., 2019; GARG; DAS, 2018), como o estudo de CADEMARTORI e colaboradores, no qual foi realizada a ativação de biocarvão por meio de impregnação com ácido fosfórico seguida de tratamento térmico a 450 °C (CADEMARTORI et al., 2017). O biocarvão, após ativação, apresentava área superficial $> 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sendo produzido com rendimento de $\sim 75 \%$ com relação à massa inicial do precursor (biocarvão).

O uso de CAs em diferentes processos catalíticos é dependente do tipo de modificação realizada. Por exemplo, no trabalho realizado por SU e colaboradores, foi realizada a pirólise catalítica de casca de arroz, utilizando como catalisador CA ativado com H_3PO_4 . Esse catalisador promoveu a obtenção de um bio-óleo formado em $>90 \%$ por compostos fenólicos, apesar de também ter levado ao aumento da produção de monóxido de carbono, indicando mecanismos que envolvem a descarbonilação para a desoxigenação (SU et al., 2020).

No trabalho de DI STASI e colaboradores, foram preparados catalisadores baseados em biocarvão, como carvão ativado fisicamente com CO_2 até diferentes graus de *burnoff*, e quimicamente com carbonato de potássio, para uso em ensaios de reforma de vapores de pirólise com moléculas modelo, como ácido acético, etanol, acetona e eugenol. O efeito do catalisador foi mensurado com base no teor de gases liberado, sendo que os carvões ativados fisicamente apresentaram rendimento de gases não condensáveis crescente com o valor de *burnoff*, ou seja, o carvão que apresentou maior área superficial também foi o mais ativo na conversão dos compostos modelo (DI STASI et al., 2019). Os autores justificam esses resultados com a maior ocorrência de microporos e a maior exposição dos metais alcalinos e alcalinos terrosos (MAAT), em especial o potássio.

A alta área superficial dos carvões ativados, sua resistência térmica e o baixo custo de preparo lhe conferem aplicabilidade como suporte para uma fase ativa. GUO e colaboradores e EIBNER e colaboradores estudaram a atividade catalítica de fosfetos metálicos (Mo, Ni e Co) e óxidos metálicos (Ce, Fe e Mn) suportados em carvão ativado na desoxigenação do bio-óleo, respectivamente (EIBNER et al., 2017; GUO et al., 2016). No caso do NiP/AC, preparado por GUO e colaboradores, o catalisador apresentou desempenho comparável ao catalisador de Ru/AC, apresentando rendimento de bio-óleo de 58 % com teor de oxigênio de apenas 19 %

(GUO et al., 2016). EIBNER e colaboradores realizaram estudos com moléculas modelo, e obtiveram 100 % de conversão de alguns compostos, como ácido acético, a 450 °C com CeO_x/C e MnO_x/C (EIBNER et al., 2017).

Não existem muitos trabalhos que estudem a atividade catalítica do carvão ativado em processo de pirólise catalítica, e, dentre esses, menor ainda é o número de trabalhos que estuda o uso direto de carvões ativados fisicamente nesses processos, existindo mais artigos que usam o carvão ativado como suporte, ou que o submetam ao processo de desmineralização antes do uso. Isso fica evidente quando olhamos para os resultados que são retornados ao se pesquisar na base de dados *Web of Science* (WoS) pelos termos “*catalytic*”, “*pyrolysis*” e “*biomass*”. Essa busca retorna 6774 resultados (excluindo revisões), porém de todos eles, apenas 44 artigos empregam (bio)carvões ativados fisicamente no processo de pirólise catalítica, seja como suportes de uma fase ativa ou diretamente como catalisadores.

No caso das biomassas empregadas em processos de pirólise, existem poucos exemplos que estudem a pirólise do coco verde no geral, ou especificamente do pericarpo do coco, mas isso pode ser devido a não uniformidade dos nomes, uma vez que o termo “casca de coco” já foi usado para se referir tanto a combinação de mesocarpo e epicarpo; apenas mesocarpo; e apenas endocarpo. Artigos que trabalham com essa biomassa (pericarpo de coco verde) são os de DOUMER e colaboradores, que focaram na pirólise lenta desse material lignocelulósico (DOUMER et al., 2015, 2016).

Tendo em vista os pontos levantados, o presente trabalho objetiva estudar a pirólise intermediária do pericarpo de coco verde, que trata de uma metodologia que é relativamente nova e pouco estudada quando comparada a outros processos de pirólise, e que é conhecida por fornecer tanto bio-óleo quanto biocarvão de qualidade. Para levar a uma maior valorização do bio-óleo, as seguintes metodologias foram estudadas: inserção de plástico como fonte de hidrogênio no leito reacional; e de carvão ativado com vapor de água (produzido a partir do pericarpo de coco verde) como catalisador no leito catalítico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Realizar a produção de bio-óleo por pirólise intermediária, co-pirólise intermediária e co-pirólise intermediária catalítica utilizando como materiais de partida a biomassa do pericarpo de coco verde e o resíduo plástico de poliestireno. Estudar o rendimento e composição do bio-óleo obtido nesses diferentes ensaios, avaliando se foi possível valorizar o bio-óleo bruto, obtido da pirólise intermediária de biomassa apenas, com a inserção do plástico, do catalisador ou com os dois simultaneamente.

2.2 Objetivos específicos

i) Coleta dos resíduos, secagem e ajuste granulométrico para uso nos ensaios de pirólise intermediária e caracterização por análise térmica, análise imediata, análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho;

ii) Preparo dos catalisadores (biocarvão e biocarvão ativado) utilizando outro sistema de pirólise que permita ativação física, além de realizar a caracterização desses materiais por difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-x por dispersão em energia, espectroscopia na região do infravermelho e fisissorção de N₂;

iii) Realizar os ensaios de pirólise intermediária, co-pirólise intermediária e co-pirólise intermediária catalítica em reator de leito fixo, coletando os materiais gerados, com exceção dos gases não-condensáveis, para quantificação (biocarvão e bio-óleo) e análise posterior (bio-óleo apenas);

iv) Análise da fração orgânica dos bio-óleos produzidos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para identificação de compostos; por espectroscopia na região do infravermelho para análise de classes de compostos presentes; e por análise elementar para avaliação da desoxigenação dos óleos e cálculo do poder calorífico superior.

3 MÉTODOS

3.1 Matérias-primas e sua caracterização

O pericarpo de coco verde (*Cocos nucifera* L.) era proveniente de Portal do Ipiranga, Linhares – ES, e se tratava da variedade coco anã verde, chamado a partir daqui de PC, foi coletado em feiras livres locais, seco em estufa a 75 °C por uma semana e triturado em moinho de facas. Em seguida, o pó de biomassa foi passado por uma peneira de malha 16 (abertura de 1,16 mm), e a fração $\leq 1,16$ mm foi utilizada na produção dos catalisadores e nos ensaios de PI. O resíduo de poliestireno (RPS) veio de copos de café (~50 mL) descartáveis usados. O RPS também foi moído no moinho de facas para reduzir o tamanho das partículas, e o tamanho das partículas ≤ 1 mm foi usado nos ensaios de co-PI. A análise imediata da biomassa foi realizada por termogravimetria (TG) em um equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 – TA Instruments para avaliar: sólidos totais (ASTM E1756-08); matéria volátil (ASTM E872-82); carbono fixo (por diferença); cinzas (ASTM E1755-01); e determinar a temperatura do processo de pirólise intermediária. O teor de “umidade” é relatado aqui como 100 % menos o teor total de sólidos. A programação do forno foi de aquecimento da temperatura ambiente a 950 °C com taxa de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de N₂, com tempo no patamar de 7 min a 950 °C para avaliação do teor de matéria volátil. Para avaliar o efeito sinérgico durante a pirólise entre os materiais de partida, uma análise termogravimétrica adicional foi realizada usando uma mistura (1:1) de biomassa e resíduo plástico usando os mesmos parâmetros descritos para análise individual. O IVTF-RTA de PC e RPS foi realizado em Cary 630 FTIR – espectrômetro Agilent de 4000 a 650 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹ e acúmulo de 32 varreduras para estudar grupos funcionais presentes no PC e confirmar a presença ou ausência de contaminantes no RPS. A análise elementar da biomassa foi realizada no CHNS/O FlashSmart™ Elemental Analyzer – Thermo Fisher Scientific™ usando composição gasosa de O₂/He (5:95 % em peso) e 2,5-bis(5-tert-butil-2-benzo -oxazol-2-il) tiofeno (BBOT) como material de referência. Alguns parâmetros derivados foram calculados com base nos resultados de CHNS/O, como poder calorífico superior (PCS) e razão efetiva de hidrogênio para carbono (H/C_{eff}), conforme as equações (1) e (2):

$$\text{PCS}(\text{MJkg}^{-1}) = 0.3491\text{C} + 1.1783\text{H} + 0.1005\text{S} - 0.1034\text{O} - 0.0151\text{N} - 0.0211\text{A} \quad (1)$$

$$\frac{\text{H}}{\text{C}_{\text{eff}}} = \frac{[\text{H}] - 2[\text{O}] - 3[\text{N}] - 2[\text{S}]}{[\text{C}]} \quad (2)$$

, nas quais C, H, N, S e O são a % em massa dos elementos obtidos na análise elementar; A é o teor de cinzas, do inglês ash; e [C], [H], [N], [S] e [O] são a fração molar desses elementos obtida pela divisão dos resultados em % em massa por seus respectivos pesos moleculares (DING et al., 2018; HERNANDO et al., 2016; PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020). Da mesma forma, H/C e O/C também foram calculados usando a fração molar.

3.2 Preparação e caracterização do catalisador

Os catalisadores foram preparados em um reator de aço inoxidável posicionado dentro de um forno tubular horizontal (JUNG, modelo 93012), apresentado na **Figura 9**. O sistema de pirólise inclui, na entrada do forno: cilindro de gás inerte (N_2), bomba peristáltica e bomba de vácuo, com suas respectivas válvulas; enquanto na saída do forno estão: coletor de bio-óleo, filtro de água para lavagem dos gases de exaustão e um balão para ser utilizado como referência no processo de lavagem da atmosfera do reator, além das respectivas válvulas. Adicionalmente, as extremidades do reator que foram projetadas para fora do forno foram resfriadas com dois ventiladores, pois a vedação do sistema foi feita com tampas de teflon, que possuem temperatura máxima de trabalho de 260 °C.

Os testes de carbonização e ativação de etapa única para produção de catalisador foram realizados com cerca de 80 g de biomassa cada, seguindo os métodos descritos em investigações anteriores (BRITO et al., 2019). Antes de cada teste, o sistema foi purgado com gás nitrogênio (N_2) e evacuado. O processo foi repetido três vezes e, na última etapa, o sistema foi novamente preenchido com N_2 antes de abrir a exaustão e estabelecer o fluxo de gás.

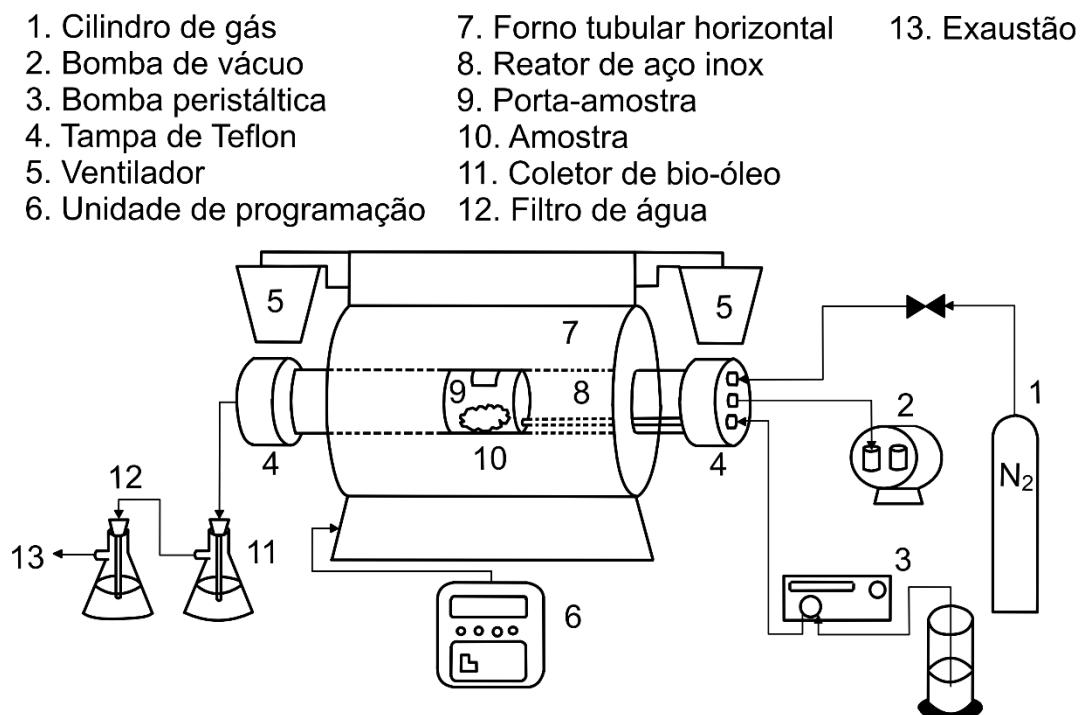


Figura 9. Sistema de pirólise utilizado para preparação de catalisadores, composto principalmente por cilindro de gás inerte, bomba de vácuo, bomba peristáltica, forno tubular horizontal e sistema de exaustão.

Os parâmetros do forno selecionados para carbonização da biomassa PC foram baseados no trabalho de GAO e colaboradores (GAO et al., 2016), envolvendo aquecimento até 500 °C com taxa de 10 °C min⁻¹, mantendo no patamar por 10 min. Para a ativação com vapor de água, os parâmetros baseados no trabalho de LI e colaboradores (LI et al., 2008) foram utilizados, e o sistema foi aquecido até 800 °C na mesma taxa de aquecimento, quando então a bomba peristáltica com vazão de água de 1,3 mL min⁻¹ foi acionada e mantida nestas condições por 40 ou 80 min. O biocarvão obtido da carbonização a 500 °C foi denominado “C500”, enquanto as amostras de biocarvão que sofreram ativação física por 40 ou 80 min, foram denominadas, respectivamente, “C500A40” e “C500A80”. Os materiais coletados foram moídos com almofariz e pilão e passados por peneira de malha 30 (abertura de 0,57 mm).

Os catalisadores foram analisados por IVTF-RTA no mesmo equipamento descrito na Seção 2.1, mas a preparação da amostra incluiu a diluição de materiais de carbono (0,0050 g) com KBr (0,0950 g de grau espectroscópico) misturando-os com almofariz e pilão. A análise de microscopia eletrônica de varredura acoplado com espectroscopia de dispersão de energia (MEV-EDS) foi realizada em Tescan Mira 3. As isotermas de fisissorção de N₂ foram medidas a 77 K em um analisador

Micromeritics ASAP 2020 (V4.01 e-serial 1200). Antes das medições, as amostras foram desgaseificadas por 24 h sob vácuo a 120 °C. O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi utilizado para obter a área específica na faixa p/p_0 permitida pelos critérios de ROUQUEROL (ROUQUEROL; LLEWELLYN; ROUQUEROL, 2007). As distribuições do tamanho dos poros foram determinadas com o método de Horvath-Kawazoe (H-K). A análise por difração de raios-X (DRX) foi realizada em difratômetro Shimadzu XRD-6000 de 15 a 55 °, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å) e passo de 0,02 °. A fração cristalina e amorfa (LEE; LEE; ROH, 2021) dos catalisadores foi calculada com base nas equações (3) e (4):

$$\text{Fração cristalina (\%)} = \frac{I_{002}}{I_{\text{total}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Fração amorfa (\%)} = \frac{I_{\text{amorfo}}}{I_{\text{total}}} \times 100 \quad (4)$$

, nas quais I_{002} é a intensidade do plano (002) acima da intensidade da linha de base; I_{amorfo} é a intensidade abaixo da linha de base; e I_{total} é a soma de I_{002} e I_{amorfo} . A linha de base foi definida traçando uma linha reta entre os pontos mínimos em ambos os lados do pico de difração (002).

3.3 Processo de PI e avaliação de distribuição de produtos

Os testes de pirólise foram realizados utilizando um forno tubular vertical e um reator de leito fixo de quartzo, e uma representação do conjunto do sistema pode ser verificada na **Figura 10**. Para garantir que o processo realizado se tratava da pirólise intermediária, foi realizado o cálculo do tempo de residência dos vapores no leito reacional. Considerando que o tempo de residência é o tempo que os voláteis permanecem em contato com a biomassa/biocarvão (ou seja, no leito reacional) e conforme a fórmula para cálculo de tempo espacial ($t_{\text{residência}} = V_{\text{leito reacional}}/Q_{N_2}$), na qual V é o volume do leito reacional e Q é o fluxo do gás de arraste. Como o leito reacional tem aproximadamente 10 cm de comprimento por 2,5 cm de diâmetro e a vazão de gás empregada foi de 100 mL min⁻¹, temos que o $t_{\text{residência}}$ obtido é de aproximadamente 30 s. Isso confirma que a pirólise realizada neste trabalho é um meio-termo entre a pirólise rápida (0,5-5 s) e lenta (horas/dias), como esperado.

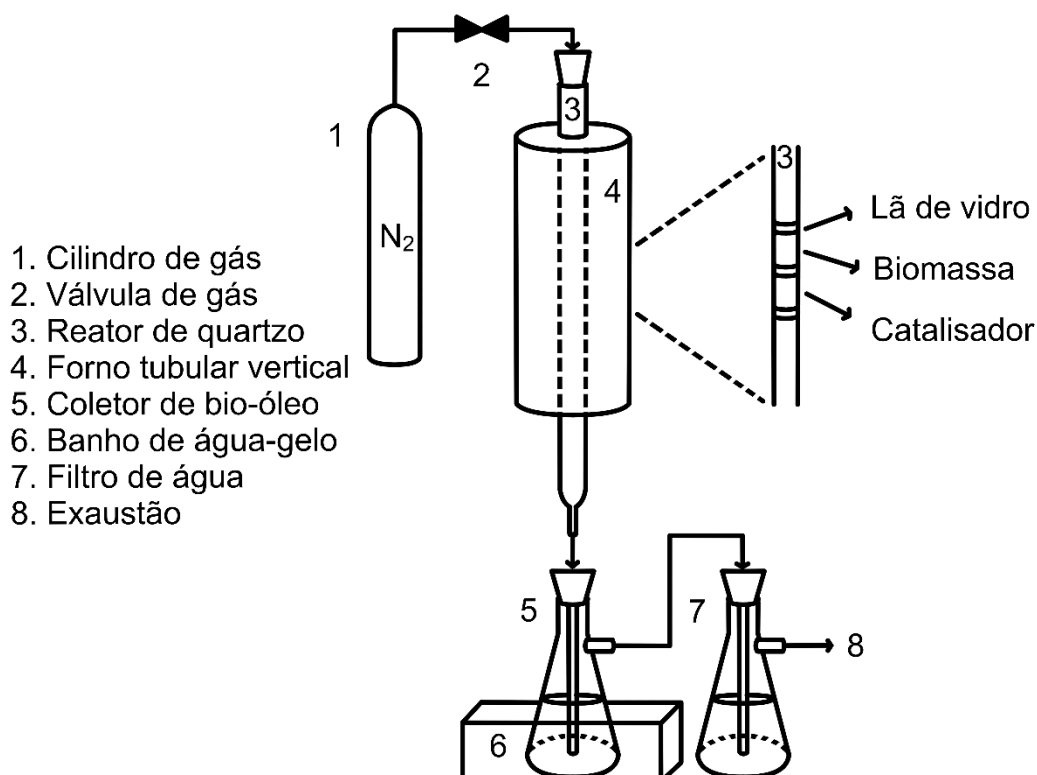


Figura 10. Sistema de pirólise usado para produção de bio-óleo, composto por reator, forno, cilindro de gás de arraste e sistema de coleta de óleo.

Para cada ensaio, aproximadamente 10 g de biomassa de PC foram pesados e adicionados ao reator. Para o ensaio de pirólise intermediária (PI), foi utilizada apenas biomassa, mas para co-pirólise intermediária (co-PI) e co-pirólise intermediária catalítica (co-PIC), foi utilizada a proporção 1:1 (m/m) de PC e RPS, totalizando 10 g de amostra. Nos ensaios catalíticos, foi utilizada a proporção 2:1 (m/m) de amostra e catalisador. A programação do forno foi o aquecimento até 100 °C com taxa de 5 °C min⁻¹, mantendo o patamar por 30 min, seguido de aquecimento até 500 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, mantendo o patamar por 10 min. O fluxo de N₂ foi mantido em 100 mL min⁻¹ tanto durante os testes quanto durante a purga, realizada antes dos testes por alguns minutos para garantir uma atmosfera não oxidante. No total, oito ensaios de pirólise foram realizados, enquanto o material pirolisado e o catalisador utilizados foram variados ao longo desses experimentos. A **Tabela 5** resume as matérias-primas e os catalisadores usados em cada ensaio.

Tabela 5. Relação da matéria-prima pirolisada e catalisador utilizado em cada um dos testes de pirólise realizados.

Ensaio	Matéria-prima	Catalisador
B	PC	–
PS	RPS	–
BPS	PC:RPS	–
BPSC5	PC:RPS	C500
BPSC5A4	PC:RPS	C500A40
BPSC5A8	PC:RPS	C500A80
BC5A8	PC	C500A80
PSC5A8	RPS	C500A80

O rendimento do produto, sem nenhum tratamento adicional, foi determinado conforme as equações (5) e (6):

$$R_i = \frac{m_i}{m_{\text{matéria-prima}}} \times 100 \quad (5)$$

$$R_{\text{gás de pirólise}} = 100 - R_{\text{biocarvão}} - R_{\text{bio-óleo}} \quad (6)$$

, nas quais R_i , m_i e $m_{\text{matéria-prima}}$ representam, respectivamente, o rendimento do produto i (biocarvão ou bio-óleo); sua massa; e a massa da matéria-prima empregada no processo (adição linear no caso de co-pirólise). No caso do bio-óleo, a separação de fases foi empregada para avaliar o rendimento das frações aquosa e orgânica, sendo induzida pela adição de 5 mL de água ultrapura ao tubo falcon contendo o óleo, seguido de agitação por 30 s e centrifugação por 10 min a 7000 rpm. O respectivo rendimento de cada fração foi calculado de forma semelhante conforme as equações (7) e (8):

$$R_{\text{FO}} = \frac{m_{\text{FO}}}{m_{\text{matéria-prima}}} \times 100 \quad (7)$$

$$R_{\text{FA}} = R_{\text{bio-óleo}} - R_{\text{FO}} \quad (8)$$

, nas quais R_{FA} , m_{FO} e R_{FO} são, respectivamente, rendimento da fração aquosa; massa da fração orgânica; e rendimento da fração orgânica.

3.4 Caracterização do bio-óleo obtido a partir da PI

As frações orgânicas dos bio-óleos produzidos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM); uma alíquota (uma gota pesando entre 0,01 – 0,03 g) foi removida da fração orgânica de cada bio-óleo e diluída em metanol (grau HPLC) a 1:100 (m/m), com exceção dos ensaios PS, PSC5A8 e BC5A8, nos quais a separação não foi possível. As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu GCMS-QP2010™ em modo

unidimensional equipado com coluna cromatográfica VB5 (30,0 m x 0,25 μ m x 0,32 mm), utilizando os seguintes parâmetros: modo de injeção dividida 25:1; volume de injeção de 0,5 μ L; temperatura do injetor de 290 °C; fluxo de He de 1,5 mL min⁻¹; temperatura de interface de 300 °C; temperatura da fonte de íons de 230 °C; temperatura do detector de 150 °C; faixa m/z de 40-650 Da; 2,5 min de corte de solvente; e programação do forno do cromatógrafo de 5 min a 40 °C seguida de aquecimento até 300 °C com taxa de 5 °C min⁻¹ e tempo no patamar de 2 min. Os cromatogramas obtidos foram tratados com o software GCsolution (Ver. 4) e os espectros de massa foram comparados com as bibliotecas NIST08, NIST11 e Wiley7. Para quantificação, foi considerada a área percentual de todos os picos observados, mas apenas aqueles com porcentagem maior que 0,1 % e similaridade maior que 75 %. Picos com intensidades principais e/ou íons que não coincidiam com as bases de dados, apesar da grande semelhança entre os espectros, foram rotulados como "não identificados". A análise elementar das frações orgânicas do bio-óleo foi conduzida usando os mesmos parâmetros descritos na **Seção 3.1**. A análise IVTF-RTA também foi realizada na fração orgânica do bio-óleo para determinar os grupos funcionais e correlacioná-los com os resultados de CG/EM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das matérias-primas

Como a composição da biomassa pode variar muito de diferentes fontes devido às propriedades climáticas e do solo, é essencial caracterizá-las para prever a distribuição de produtos e os parâmetros do processo. Análise imediata (umidade, U; matéria volátil, MV; carbono fixo, CF; e cinzas, A), análise elementar (enxofre não foi identificado nas amostras) e os resultados dos parâmetros derivados são apresentados na **Tabela 6** para PC e seus constituintes relatados na literatura.

Tabela 6. Análise imediata (umidade, U; matéria volátil, MV; carbono fixo, CF; e cinzas, A), análise elemental (CHN/O) e parâmetros calculados para PC e biomassas semelhantes relatadas na literatura.

	Este trabalho		(DA SILVA et al., 2019)			(DOUMER et al., 2015)
	PC	RPS	Epicarpo ^a	Mesocarpo ^a	Endocarpo ^a	PC
Análise imediata (%)						
U	7,00	0,00	13,2	11,3	3,3	4,6
MV	75,86	99,37	87,99	91,81	73,8	68,99
CF	20,52	0,63	11,51	5,88	19,4	28,57
A	3,63	0,00	0,50	2,31	6,78	2,43
Análise elemental (%)						
C	44,47	87,63	47,43	44,83	46,77	47,59
H	5,94	8,13	6,16	6,16	5,61	5,82
N	0,54	0,13	0,62	0,79	0,79	0,78
O	45,43 ^b	4,11	45,79	48,22	46,83	43,38
PCS (MJ kg ⁻¹)	17,74	39,76	18,98	18,15	18,64	23,46 ^c
H/C _{eff}	0,03	1,03	0,06	-0,02	-0,12	0,05
H/C	1,59	1,12	1,55	1,64	1,43	1,46
O/C	0,77	0,04	0,72	0,81	0,75	0,68

^a epicarpo, mesocarpo, endocarpo de *cocos nucifera* L.

^b O = 100 - (C + H + N + S + A)

^c determinado por calorímetro

Comparando os resultados deste trabalho apresentados na **Tabela 6** e os valores relatados por Doumer e colaboradores, podemos vislumbrar como esses valores podem variar para uma mesma biomassa de acordo com seu local de coleta, que, devido às propriedades do solo e condições climáticas, afetam a composição final da biomassa, como fica evidente para os teores de carbono fixo e voláteis (DOUMER et al., 2015). Ao comparar os valores obtidos neste trabalho com os de Silva e colaboradores, os valores de U, MV, CF e A ficam entre seus resultados máximos e mínimos relatados, com exceção do carbono fixo que é ligeiramente inferior aos valores aqui relatados (DA SILVA et al., 2019). Tal ocorrência pode ser atribuída ao PC ser composto por diferentes porcentagens de epicarpo, mesocarpo e endocarpo, significando que os teores de U, MV, CF e A para PC são uma combinação dos valores obtidos para cada componente vezes sua razão em massa específica.

Considerando o objetivo de estudar o efeito catalítico do biocarvão e do catalisador derivado de biocarvão (produzido a partir de PC) no rendimento e composição do bio-óleo (e fração orgânica do bio-óleo) da PI de pericarpo de coco, 75,86 % de matéria volátil e 20,52 % de fixo carbono são suficientemente altos para fornecer uma quantidade apreciável de bio-óleo para análise e biocarvão para testes catalíticos, como será discutido na **Seção 4.3**. Além disso, a análise elementar reforça uma das características atrativas da biomassa lignocelulósica como alternativa aos combustíveis fósseis, as quais são seus baixos valores de N e S, o que significa baixa emissão de óxidos de enxofre e nitrogênio. Em contraste com os combustíveis fósseis, porém, os valores de PCS são comparativamente baixos devido à alta razão molar de oxigênio-carbono da biomassa, embora isso possa ser melhorado coprocessando-a com materiais com altas razões efetivas de hidrogênio-carbono, como o poliestireno (% C: 92,25; % H: 7,75; H/C_{eff}: 1,00) conforme será apresentado na **Seção 4.4**.

Os resultados de análise elementar para o RPS podem indicar presença de impurezas no plástico, sendo que possíveis impurezas seriam peróxidos orgânicos que são utilizados durante o processo de polimerização ou resíduos de café, visto que o plástico era proveniente de copos de café descartáveis.

H/C_{eff} pode ser usado para prever qualitativamente se a matéria-prima pirolisada irá gerar hidrocarbonetos seletivamente ou não, pois trabalhos anteriores vincularam valores > 1 com alto rendimento desses compostos e propuseram o valor ótimo de 1,2 como ideal para promover a geração de hidrocarbonetos aromáticos na pirólise (DING et al., 2018; PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020).

Os resultados da análise termogravimétrica (TG) e da análise termogravimétrica derivada (DTG), mostrados na **Figura 11a**, também fornecem informações sobre a composição da biomassa e seu perfil de degradação térmica. Por exemplo, além da perda de umidade (água fisisorvida) e demais compostos voláteis abaixo de 150 °C, outros três eventos de perda de massa puderam ser identificados pela presença de picos em 200, 275 e 328 °C. De acordo com Borel e colaboradores, o primeiro pico é atribuído à presença de extrativos na biomassa, enquanto os outros dois são atribuídos à hemicelulose e celulose, respectivamente (BOREL et al., 2021). Em seu trabalho, eles estudaram a composição lignocelulósica da biomassa aplicando um método computacional para deconvoluir o perfil DTG em quatro picos compreendendo extrativos, hemicelulose, celulose e lignina. Seu conteúdo extrativo, baseado nesta metodologia, foi bastante baixo, refletindo o pequeno ombro observado

em seu perfil DTG. Em contraste, o perfil DTG aqui apresenta um ombro mais pronunciado que pode ser indicativo de maiores quantidades de extrativos em biomassas de coco verde.

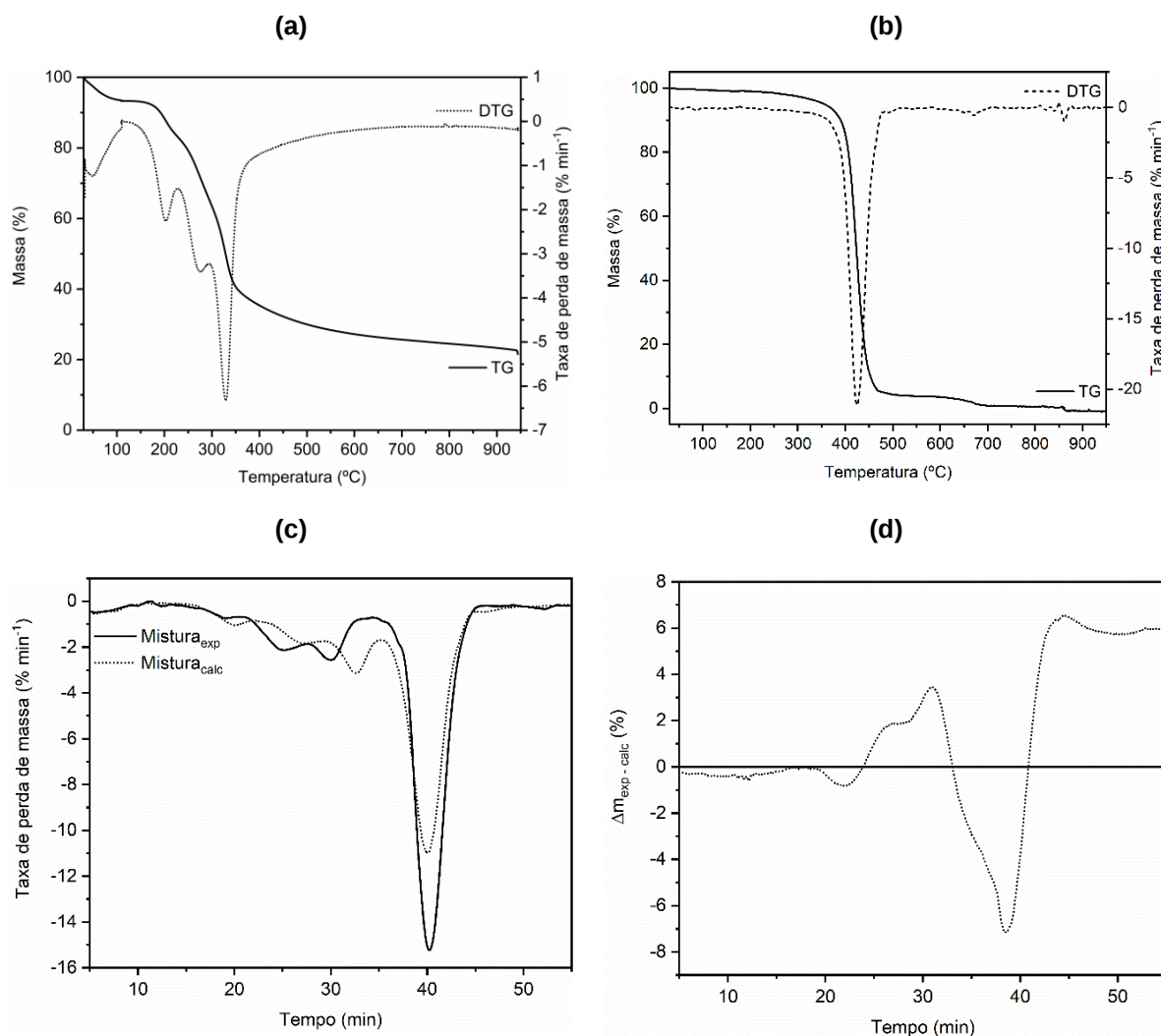


Figura 11. (a) perfil de TG e DTG de PC; (b) TG e DTG de RPS; (c) perfil DTG da mistura; (d) $\Delta m_{exp - calc}$ de mistura; com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

É bem conhecido que a decomposição da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura, devido à sua estrutura rica em aromáticos, como pode ser visto no perfil de DTG sem pico de degradação de lignina evidente. Além disso, em temperaturas superiores a 400 °C ocorre um fenômeno de leve perda de massa atribuído à pirocondensação do resíduo de carbono, em que a aromaticidade aumenta com a evolução de gases não condensáveis das ligações terminais C-O e C-H (DOUMER et al., 2015; GAO et al., 2016). Este processo foi investigado em muitos trabalhos com diferentes tipos de biomassas lignocelulósicas por ¹³C-RMN (FREITAS

et al., 2007). Acima de ~ 350 °C não há sinal residual proveniente de biopolímeros (carboidratos e lignina). O material carbonizado é constituído por uma estrutura turboestrática, com planos aromáticos que se desenvolvem e crescem progressivamente com o tratamento térmico.

O perfil mostrado na **Figura 11b** é amplamente divulgado na literatura para poliestireno, que mostra a conversão de matéria-prima sólida principalmente em voláteis com uma porcentagem quase desprezível de resíduo de carbono. A WPS apresentou uma taxa de perda de massa lenta antes de 390 °C e após 460 °C, apresentando um pico de temperatura de degradação em 425 °C. Nessa região, a perda de massa acumulada foi de 82,54%.

Para discutir as interações entre os materiais de alimentação, a **Figura 11c** mostra o perfil DTG da mistura calculada (obtida a partir de uma média ponderada da análise individual) e a experimental. A partir desse gráfico, fica evidente que o coprocessamento reduz a temperatura de decomposição para a maioria dos picos. Por exemplo, o pico extrativo foi previsto para aparecer em 220 °C, mas apareceu em 211 °C. Esse comportamento pode, a princípio, indicar um efeito sinérgico ao se considerar a mistura, mas a comparação com a análise individual de PB revela que os extrativos tiveram evolução tardia. Esse atraso na liberação de voláteis dos extrativos pode estar relacionado à formação da fase fundida WPS. Conforme relatado na literatura, o WPS derretido, como outros plásticos durante o coprocessamento com biomassa, pode envolver as partículas de biomassa, retardando a liberação de voláteis (SINGH et al., 2022).

O efeito sinérgico durante o coprocessamento torna-se evidente quando se observa a **Figura 11d**. Quando os valores são negativos, é indicativo de sinergia, pois a massa experimental foi menor que a calculada. Em contraste, quando os valores são positivos, refere-se a uma interação inibitória. Temperaturas abaixo de 325 °C (aproximadamente 30 min) mostraram pouco desvio entre os perfis de TG experimental e previsto da mistura. Na região de 280 °C a 325 °C, a baixa liberação de voláteis foi alcançada devido à cobertura da superfície da biomassa pelo plástico, o que limitou a transferência de energia para as partículas de biomassa devido à baixa condutividade térmica do WPS. Esta cobertura favorece as reações de reticulação e limita a decomposição da biomassa (ABBAS-ABADI et al., 2021). Em temperaturas mais altas, entre 350 e 430 °C, a pirólise se propaga através das partículas de biomassa e o plástico fundido começa a se decompor, apresentando um aumento de

10% na liberação de voláteis nessa região para a mistura experimental. Esse aumento na liberação de voláteis foi atribuído à melhor interação entre radicais de biomassa e plástico devido à decomposição tardia das partículas de biomassa, favorecendo reações secundárias. De acordo com Abbas-Abadi e colaboradores (ABBAS-ABADI et al., 2021), essas reações secundárias podem levar à deposição de poliaromáticos na superfície do carvão, levando à formação de uma massa de resíduo maior do que o esperado.

O espectro de IVTF-RTA das matérias-primas é apresentado na **Figura 12**, enquanto na **Figura S1** são apresentados os monômeros que podem estar presentes nas biomassas lignocelulósicas e no poliestireno. Entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ há uma banda larga que se refere aos grupos hidroxila da celulose e da hemicelulose (WONG SAK HOI; MARTINCIGH, 2013), embora a água sorvida também possa contribuir para o sinal nesta região do espectro. De $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ estão as vibrações simétricas e assimétricas dos grupos metil (-CH_3) e metileno (-CH_2), presentes em monômeros de biomassa lignocelulósica, embora também possam se referir à presença de extrativos na biomassa, como ésteres metílicos (POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2012). A banda próxima a 1750 cm^{-1} é típica dos grupos C=O , estando associada aos ácidos urônicos, enquanto a banda mais à direita ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) refere-se à vibração das ligações C=C da lignina. Entre $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ temos uma banda intensa que se refere à vibração das hidroxilas aromáticas da lignina (POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2012; WONG SAK HOI; MARTINCIGH, 2013). Ressalta-se que a composição dos biopolímeros lignina e hemicelulose variam muito conforme a fonte de biomassa, pois os monômeros em sua estrutura podem mudar, resultando em estruturas mais, ou menos, rígidas, como é o caso com biomassa lignocelulósica de madeira, em que madeiras duras possuem mais monômeros derivados do álcool sinapílico do que as madeiras macias (TORRI et al., 2016). Outro ponto a ser considerado é que, no caso da lignina, os monômeros podem se ligar de diferentes maneiras, o que significa que nem todas as biomassas livres de extrativos terão o mesmo perfil de IVTF.

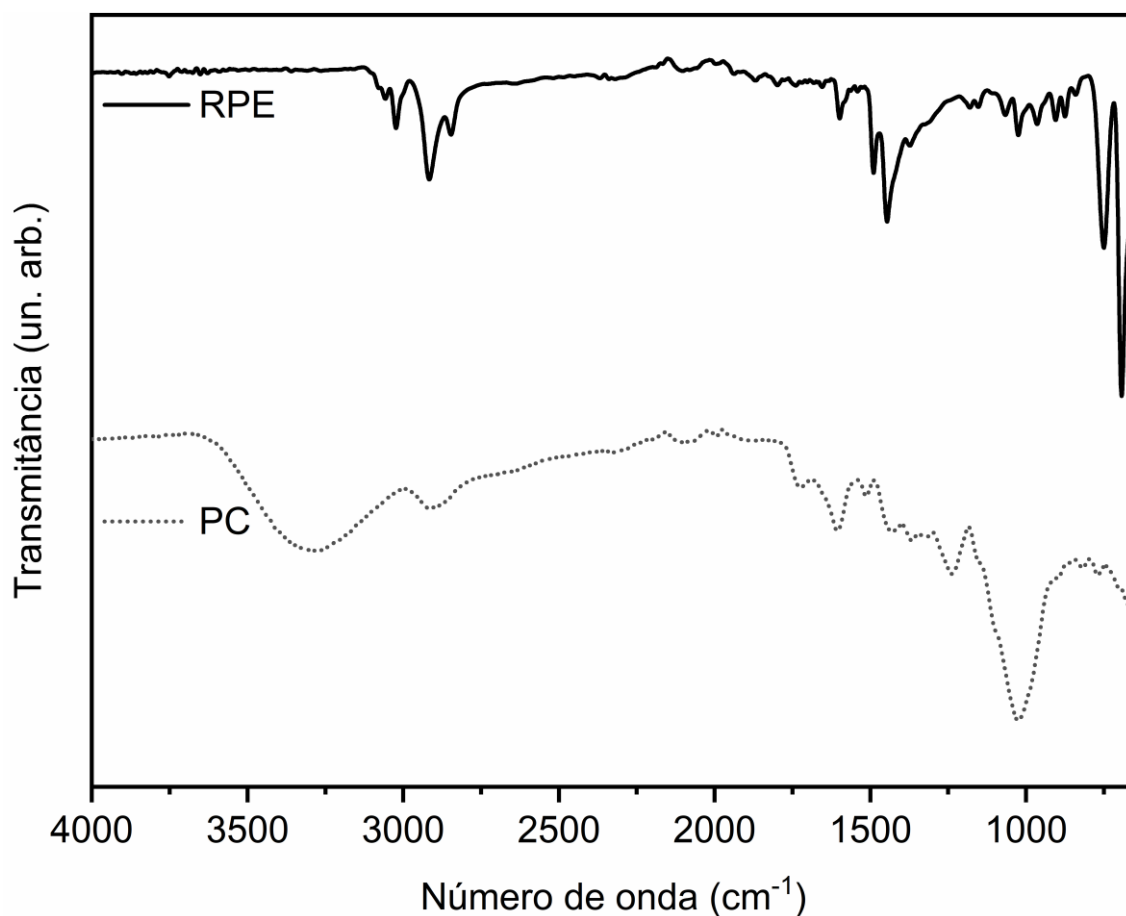


Figura 12. Espectros de IVTF-RTA de ambas as matérias-primas PC e RPS.

No caso do poliestireno, podemos observar as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de -CH dos anéis aromáticos em 3022 cm^{-1} e -CH₂ de grupos alifáticos em 2918 cm^{-1} , além das vibrações aromáticas C=C que também estão presentes na biomassa em 1599 cm^{-1} . Outras bandas referem-se a vibrações de deformação das ligações C-C, C=C e C-H, como em 750 cm^{-1} que é a banda de dobramento da ligação aromática C-H fora do plano (ZHOU et al., 2016).

4.2 Características dos catalisadores à base de biocarvão

Os catalisadores C500, C500A40 e C500A80 foram preparados com sucesso, com rendimento total de 37,3, 16,9 e 7,1 %, respectivamente. O rendimento do biocarvão C500 era esperado, considerando que a 500 °C (ver **Figura 11**) há cerca de 30 % de massa residual, como verificado na TG. Em relação às amostras de biocarvão ativado C500A40 e C500A80, o *burnoff* calculado desses materiais indicou que a maioria da matriz de carbono foi queimada, atingindo os valores de

54,6 e 81,1 % para as amostras C500A40 e C500A80, respectivamente. O efeito do grau de *burnoff* na evolução estrutural dos biocarvões ativados foi avaliado por análise de fisissorção de N₂.

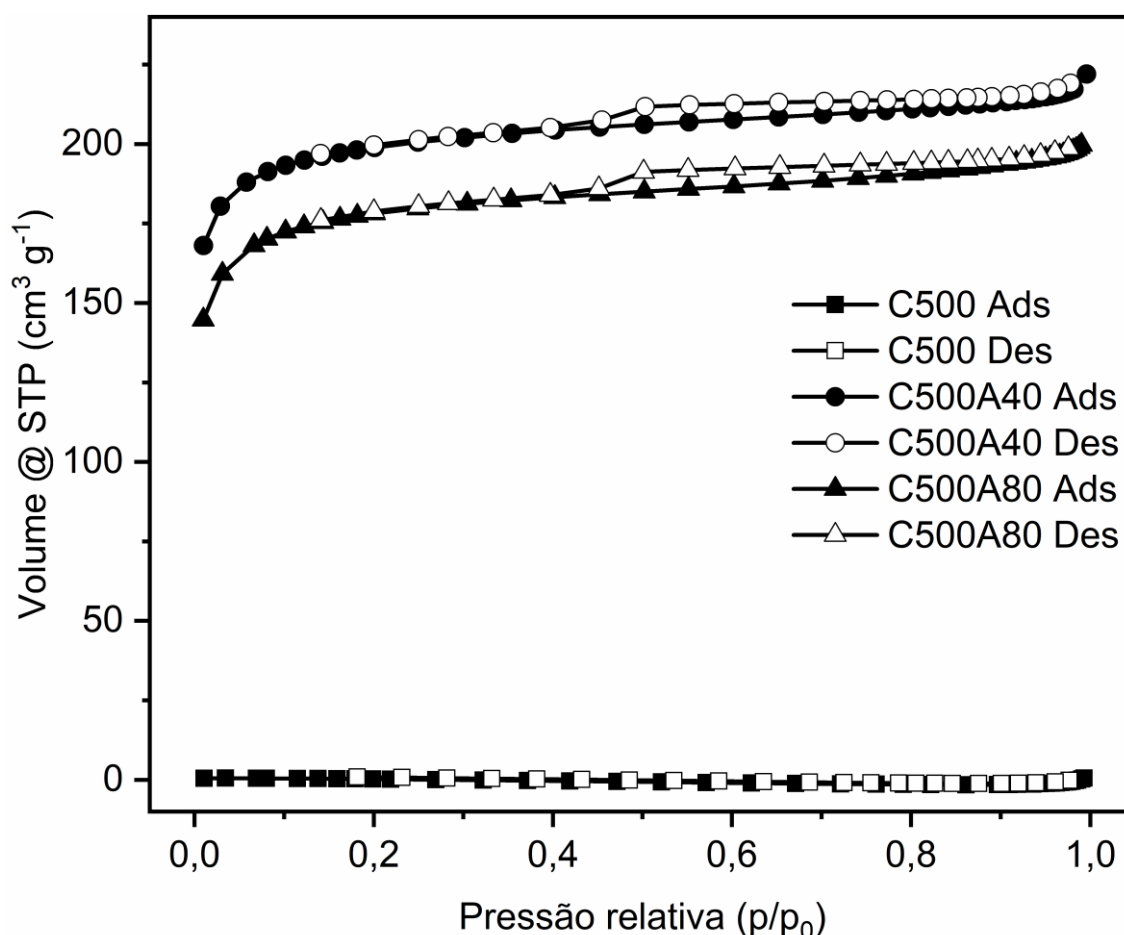


Figura 13. Isoterma de N₂ para catalisadores à base de biocarvão. Ads = adsorção; Des = dessorção

A análise de fisissorção de N₂ (ver **Figura 13** para isotermas) para catalisadores retornou que o biocarvão é essencialmente não poroso (ou apresenta porosidade abaixo do erro do equipamento), enquanto os biocarvões ativados exibem micro e mesoporos conforme apresentado na **Tabela 7**, originando isotermas predominantemente do tipo I (THOMMES et al., 2015), característico de processos de quimissorção. C500A40 tem uma área de superfície de 761,43 m² g⁻¹ e volume total de poros de 0,34 cm³ g⁻¹, enquanto C500A80 tem uma área de superfície de 682,40 m² g⁻¹ e volume total de poros de 0,31 cm³ g⁻¹. O biocarvão ativado que apresenta o maior grau de *burnoff* (C500A80) também é aquele que apresenta a menor área superficial e volume de poros, o que, segundo a literatura para carvões ativados, pode indicar que está ocorrendo colapso estrutural das paredes dos poros

após determinado valor de *burnoff* (que difere para cada biomassa). Esse fenômeno é indicativo que propriedades texturais ótimas podem ocorrer em valores menores de *burnoff* que os estudados no presente trabalho para os biocarvões ativados de PC (LI et al., 2008; YOSHIZAWA, 2000).

Tabela 7. Propriedades texturais dos biocarvões ativados (C500A40 e C500A80) produzidos em diferentes tempos de ativação.

Catalisador	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{ext}}^{\text{b}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{t}^{c} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}^{\text{c}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}^{\text{d}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
C500A40	761,43	122,62	0,34	0,30	0,04
C500A80	682,40	125,60	0,31	0,27	0,04

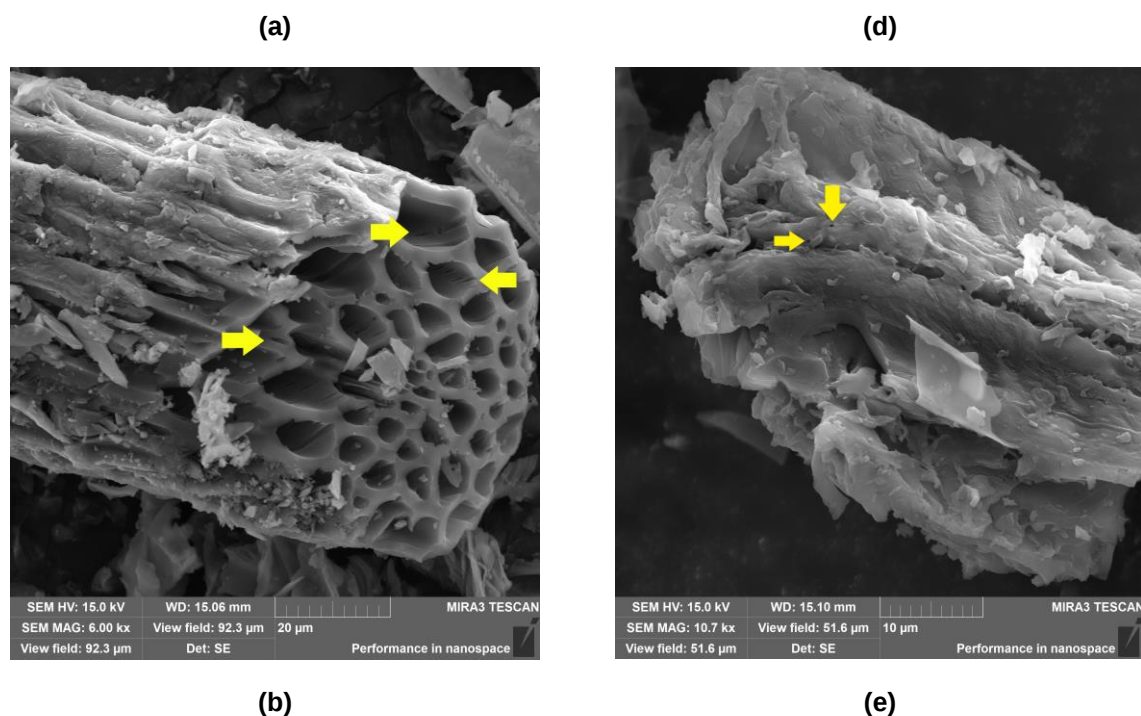
^a Calculado pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

^b Calculado pelo método t-plot

^c Calculado pela equação de Horvath-Kawazoe

^d $V_{\text{meso}} = V_{\text{t}} - V_{\text{micro}}$

A morfologia dos catalisadores produzidos foi avaliada pela técnica MEV e as micrografias são apresentadas na **Figura 14**.



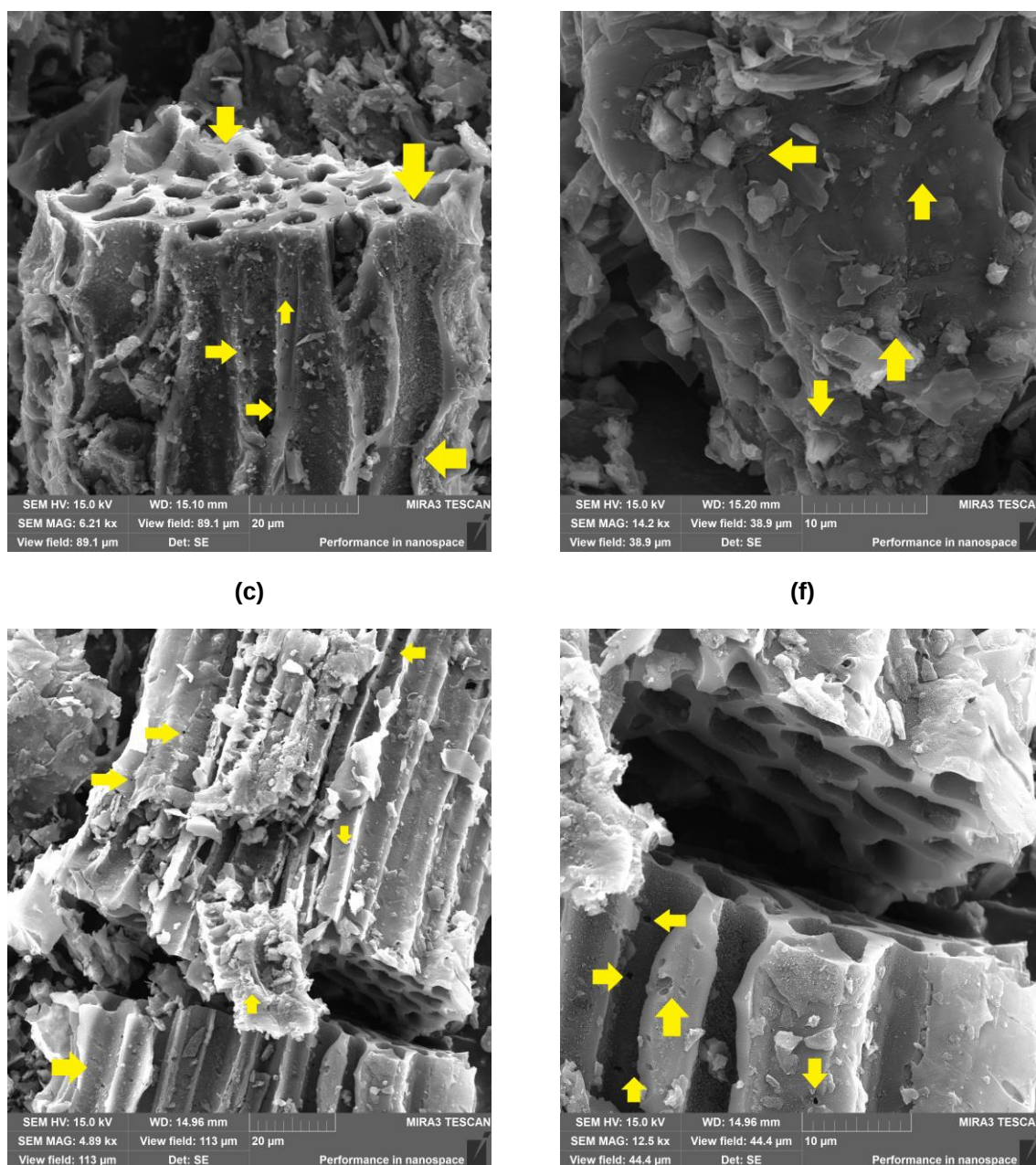


Figura 14. Micrografias MEV de biocarvão, C500 (a, d), e biocarvões ativado, C500A40 (b, e) e C500A80 (d, f), adquiridos com modo de detecção de elétrons secundários.

As micrografias MEV apresentadas na **Figura 14** mostram a morfologia do biocarvão antes (a, d) e após (b, e – d, f) o processo de ativação. O tratamento de ativação com vapor de água a 800 °C parece ser eficaz na geração de porosidade nas amostras, pois de (a - f) há um aumento do número de furos (alguns deles são identificados por uma seta amarela para maior clareza), quebras e fendas em toda a superfície do material, criando um material altamente poroso (BRITO et al., 2019), em acordo com os resultados de fisissorção de N_2 . A **Figura 14a** confirma os resultados

obtidos da análise de sorção-dessorção de N₂ para C500, ou seja, C500 não apresenta alto grau de porosidade.

Embora não possamos comentar sobre outros tipos de porosidade na **Figura 14** devido às limitações de tamanho das micrografias, a ativação por vapor de água é conhecida por promover a evolução tanto da micro quanto da mesoporosidade em materiais carbonosos (BRITO et al., 2019), como foi confirmado pelas propriedades texturais apresentadas na **Tabela 7**.

Os espectros de EDS foram adquiridos para cada catalisador e os resultados estão resumidos na **Tabela 8**. A composição elementar permanece a mesma para todos os catalisadores, apresentando altos teores de MAAT e cloro, enquanto outros elementos como enxofre, fósforo, silício e alumínio estão presentes em quantidades menores.

Tabela 8. Composição elementar dos catalisadores baseados em biocarvão de acordo com os dados de EDS.

	C500	C500A40	C500A80
C (%)	85,3	83,1	80,2
O (%)	7,1	8,4	13,3
K (%)	4,9	4,6	3,2
Cl (%)	1,0	1,8	1,3
P (%)	0,5	0,2	0,2
Na (%)	0,3	0,5	0,5
Si (%)	0,3	0,4	0,7
S (%)	0,3	0,4	0,0
Ca (%)	0,3	0,1	0,3
Mg (%)	0,2	0,2	0,3
Mo (%)	0,0	0,4	0,0
Al (%)	0,1	0,1	0,2
Fe (%)	0,0	0,0	0,1
Ti (%)	0,0	0,0	0,2

A partir da **Tabela 8**, novos elementos são identificados nos espectros de EDS, como Mo, Fe e Ti à medida que o tempo de ativação aumenta (de C500 a C500A80).

Isso pode ser explicado considerando que os componentes das cinzas da biomassa são não-voláteis (com exceção dos compostos de metais alcalinos), portanto, com o aumento do grau de *burnoff*, as cinzas se concentram nos materiais baseados em biocarvão resultantes, como demonstrado por Linares-Solano e colaboradores para carvões ativados por CO_2 e vapor de água com diferentes teores de cinzas de materiais de partida (LINARES-SOLANO et al., 2000). Com isso, embora não seja possível estimar teoricamente o teor de cinzas final com base no teor de cinzas do material de partida, podemos esperar que catalisadores com grau de *burnoff* crescente também exibam teores de cinzas crescentes devido à observação acima.

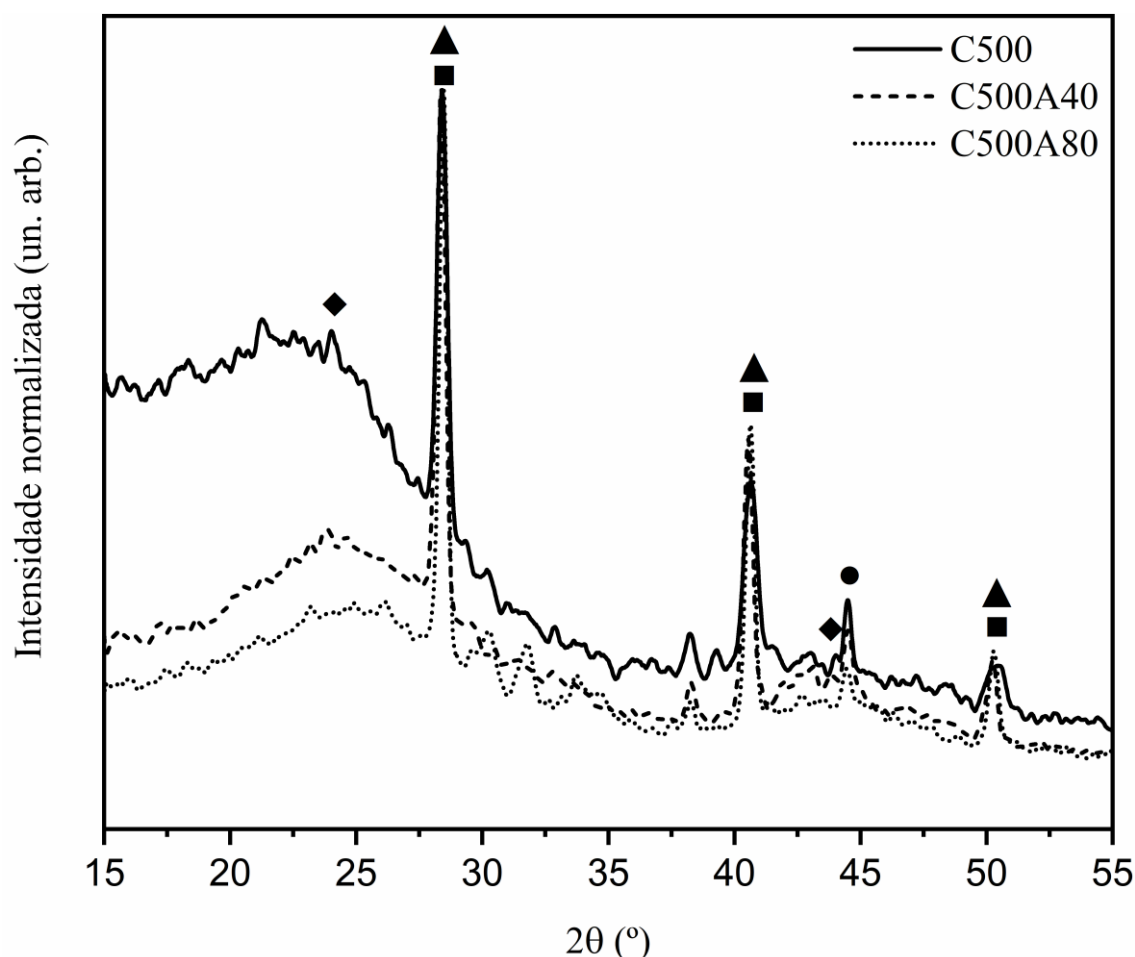


Figura 15. Padrão de DRX do biocarvão (C500) e dos biocarvões ativados (C500A40 e C500A80).
 Legenda: ◆ estrutura turboestrática tipo grafite (YOSHIZAWA, 2000); ■ ICSD_165593_KCl; ▲ ICSD_23026_KAlCl₂O; ● ICSD_100845_K₂Ca(CO₃)₂

Os padrões de DRX de todas as amostras de biocarvões mostrados na **Figura 15** exibem alguns picos amplos em torno de valores de 2θ de 25 e 44 °, correspondentes às linhas de difração (002) e bidimensionais (10), respectivamente,

que estão associadas a estrutura de carbono turboestrática (LEE; LEE; ROH, 2021; LI et al., 2007). Focando na linha de difração (002), é possível ver que sua intensidade se torna menor e há um leve deslocamento para ângulos mais altos com o aumento do tempo de ativação. Esses fenômenos podem estar relacionados ao processo de ativação, visto que segundo Yoshizawa e colaboradores, a fração amorfa da estrutura carbônica é a primeira a sofrer oxidação no processo de ativação física, levando a evolução de microporos na estrutura (YOSHIZAWA, 2000). Após isso, os microcristalitos de grafite são gaseificados pelo vapor de água para formar a rede de poros do material, incluindo meso- e macroporos (LEE; LEE; ROH, 2021; LI et al., 2008; YOSHIZAWA, 2000). Isso é corroborado pelos teores das frações amorfas e cristalinas calculadas com base no plano (002) e apresentadas na **Tabela 9**. A fração amorfa primeiro diminuiu de 64,38 % para 51,51 % devido à interação do vapor de água com a matriz de carbono, dando origem às propriedades texturais discutidas anteriormente, e então aumentou para 56,76 % devido à gaseificação dos cristalitos que compunham as paredes dos poros levando ao alargamento dos poros (geração de mesoporos a partir de microporos), que quando ocorre em demasiado, resulta na redução da área superficial.

Tabela 9. Frações cristalina e amorfa dos catalisadores à base de biocarvão calculadas com base no plano (002).

	C500	C500A40	C500A80
Fração cristalina (%)	35,62	48,49	43,24
Fração amorfa (%)	64,38	51,51	56,76

Outra interpretação para o enfraquecimento da linha de difração (002) é que o teor de cinzas aumentou, conforme discutido anteriormente ao interpretar os dados de EDS, levando a outras fases identificadas por DRX, como sais duplos de potássio e óxido de cloreto de alumínio e potássio, ocorrendo em quantidades maiores que a matriz carbonosa. Essas fases cristalinas emergem da composição intrínseca das cinzas da biomassa que, entre outros elementos, apresentam altos teores de potássio e cloro, como pode ser observado nos resultados da EDS. Da **Tabela 8**, o potássio é o metal com maior teor em todos os três catalisadores, estando presente em todas as fases cristalinas identificadas devido à estabilização do K na superfície da matriz de carbono através da formação de fases mistas, evitando que ele volatilize e saia do

sólido com o gás de arraste durante o processo de ativação (HU et al., 2015; QIN et al., 2020; ZHAO et al., 2015).

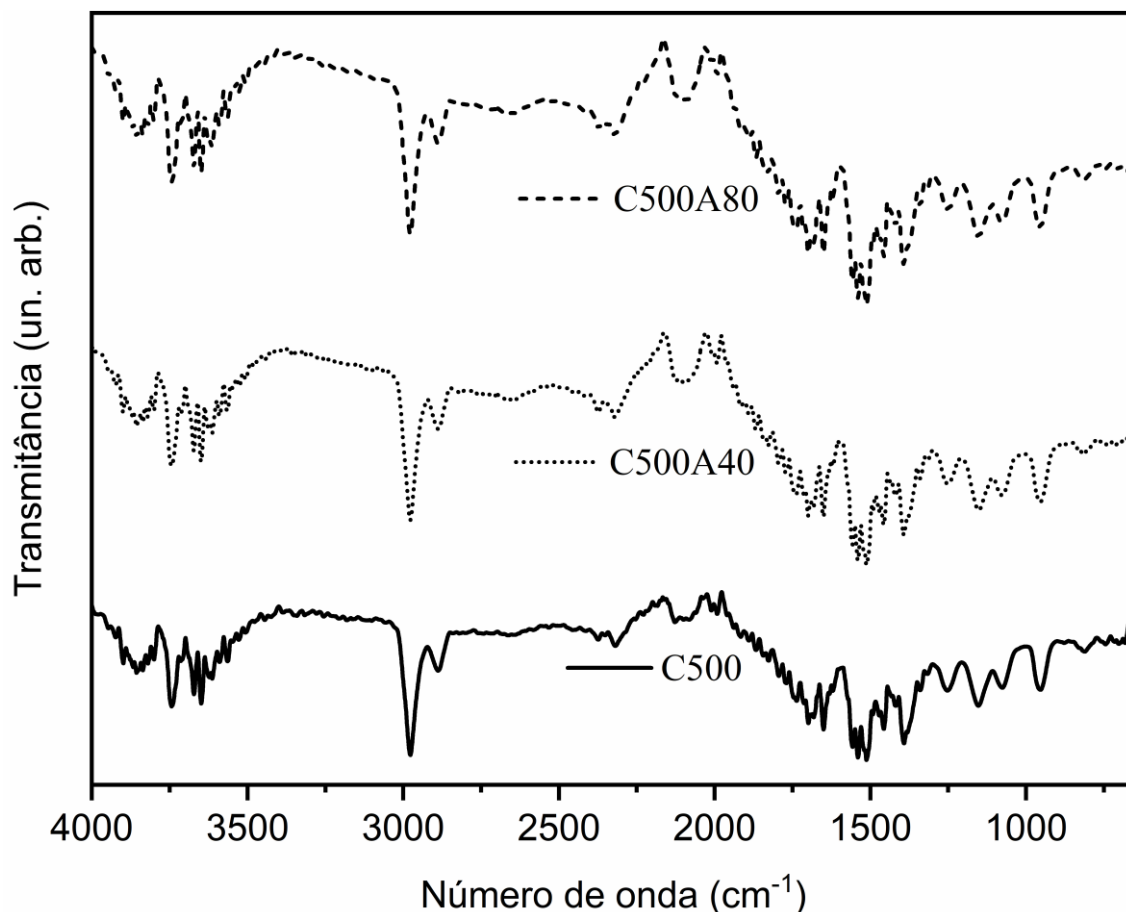


Figura 16. Espectros de IVTF-RTA de biocarvão e biocarvões ativados preparados neste trabalho.

Os espectros de IVTF-RTA obtidos para os catalisadores C500, C500A40 e C500A80 são semelhantes entre si, conforme mostrado na **Figura 16**. A semelhança pode ser explicada pelo processo de ativação física, que envolve a perda de grupos terminais e aumenta a aromaticidade do material final por meio de tratamento térmico. Esse comportamento também foi observado em outros estudos em que o biocarvão e os biocarvões ativados produzidos foram analisados por IVTF-RTA, com redução ou desaparecimento da banda -OH em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ e -CH alifático em $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$, assim associada ao processo de ativação da matriz de carbono ou à formação de grupos funcionais anidridos devido à proximidade entre os aglomerados ácidos (BOUCHELTA et al., 2008; YOSHIZAWA, 2000). Perto de 3600 cm^{-1} existem algumas bandas de vibração que podem se originar do modo de estiramento da ligação N-H, apesar dessa região e a região entre $2000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ser bem ruidosa. No entanto,

algumas bandas associadas a grupos oxigenados e aromáticos são observáveis, como em 1400-1700 cm^{-1} referente a ligações C=C de sistemas aromáticos condensados; em 1900-2400 cm^{-1} existem algumas bandas que podem ser atribuídas a vibrações -N=C=O ou -C $\equiv$ N, uma vez que há uma pequena quantidade de nitrogênio na biomassa, conforme revelado pela análise elementar discutida na **Seção 3.1**; em $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ para C-O e entre 1300-1500 cm^{-1} para -OH aromático (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018; PURNOMO et al., 2018).

4.3 Distribuição dos rendimentos dos produtos de pirólise

A **Tabela 10** mostra o rendimento dos produtos de pirólise obtidos em cada ensaio, além da subdivisão do rendimento do bio-óleo em rendimentos da fração orgânicas (R_{FO}) e aquosa (R_{FA}). Os rendimentos são relatados as received basis, ou seja, a massa de biomassa (que efetivamente se transforma em carvão, bio-óleo e gás) para cada ensaio não foi corrigida descontando os teores de umidade e cinzas. $R_{\text{biocarvão}}$, $R_{\text{bio-óleo}}$ e $R_{\text{gás}}$ de pirólise foram, respectivamente, 32, 40 e 28 % para pirólise intermediária de pericarpo de coco verde. Esses valores concordam com os resultados de TG apresentados anteriormente na **Figura 11**, na qual a 500 °C o resíduo sólido era ~ 32 % da massa inicial de PC carregada para análise, o que significa que a diferença (~ 68 %) é relativa aos teores de umidade e de matéria volátil. Embora não haja estudo prévio a respeito da pirólise intermediária ou rápida do PC, a comparação com o trabalho de Doumer e colaboradores (DOUMER et al., 2015) reforça que a PI, enquanto processo com parametros intermediarios entre a pirólise lenta e rápida, apresenta maior rendimento de bio-óleo e menor rendimento de biocarvão, conforme o relatado na literatura para pirólise de biomassas.

Tabela 10. Rendimento percentual dos produtos dos ensaios de PI, co-PI e co-PIC realizados em forno tubular vertical com reator de leito fixo.

Ensaio	R _{biocarvão} (%)	R _{bio-óleo} (%)	R _{gás de pirólise} (%)	R _{FO} (%)	R _{FA} (%)
B	32	40	28	7	33
PS	-	87	13	-	-
BPS	23	59	18	39	20
BPSC5	25	52	23	36	16
BPSC5A4	25	45	30	27	18
BPSC5A8	23	41	36	24	17
BC5A8	33	36	31	-	-
PSC5A8	-	68	32	-	-

Assumindo que nenhuma interação acontece entre as matérias-primas, os rendimentos de carvão, óleo e gás deveriam ser de 16,0, 63,5 e 20,5 %, respectivamente. Contrário às expectativas, o coprocessamento de PC e RPS levou a rendimentos experimentais de óleo e gás de 4,5 e 2,5 % abaixo dos valores calculados, respectivamente, enquanto aumentou o rendimento de carvão em 7 %. Embora o aumento do rendimento de óleo por co-pirólise seja um comportamento relatado na literatura (ÖZSIN; PÜTÜN, 2018; SURIAPPARAO et al., 2018) para uma ampla gama de biomassas e plásticos, os resultados obtidos são ligeiramente inferiores ao previsto.

A co-pirólise de misturas de poliestireno com biomassa geralmente leva a rendimentos de óleo marcadamente mais altos quando comparados a misturas com outros plásticos. Pesquisas anteriores, que focaram nos efeitos sinérgicos entre as matérias-primas, mostraram que para todas as misturas estudadas o rendimento experimental de óleo foi menor que o valor previsto (calculado a partir da média ponderada dos rendimentos de pirólise individuais) (SURIAPPARAO et al., 2018). Além disso, os rendimentos de carvão e gás foram maiores, o que permitiu a esses pesquisadores propor que voláteis e resíduos sólidos devem estar interagindo de alguma forma. SURIAPPARAO e colaboradores atribuíram essas interações a reações secundárias de voláteis originados de pirolisados primários de biomassa e da fase de fusão do polímero (SURIAPPARAO et al., 2018). Além disso, a matriz de carbono da biomassa pode estar prendendo alguns dos voláteis primários de RPS. Isso é reforçado pelos resultados de TG de PC e RPS, porque antes do poliestireno

atingir a temperatura máxima de decomposição, a biomassa havia se convertido completamente em carvão. A interação entre voláteis de RPS e resíduos sólidos de PC pode levar à sua incorporação na matriz ou ao seu craqueamento em compostos de menor massa molecular devido ao maior tempo de retenção e efeito catalítico do biocarvão (SURIAPPARAO et al., 2018; XIONG et al., 2021). Pelos resultados apresentados na **Tabela 10**, a primeira opção parece provável de ter ocorrido, uma vez que o rendimento experimental de carvão foi superior aos valores calculados, enquanto o rendimento de gás se comportou de forma inversa.

Ensaio catalítico para misturas de PC e RPS mostraram rendimento de biocarvão semelhante ao ensaio não catalítico, enquanto os rendimentos de bio-óleo e gás de pirólise variaram mais. Como o biocarvão não estava em contato com os catalisadores empregados nos ensaios co-PIC, conforme mostrado na **Figura 10**, pequenos desvios podem estar dentro do erro experimental. O rendimento do gás de pirólise e da fração aquosa do bio-óleo podem ajudar na compreensão dos mecanismos de desoxigenação. Por exemplo, HERNANDO e colaboradores descobriram que seu catalisador promoveu a desoxigenação através da descarbonilação e descarboxilação com base na composição do gás de pirólise que era coletado na saída do sistema utilizado (HERNANDO et al., 2016). Como o rendimento da fração aquosa apresentou pequenas alterações independentes do catalisador empregado, é provável que a desoxigenação do bio-óleo produzido nos ensaios BPSC5, BPSC5A4 e BPSC5A8 ocorreu por eliminação de CO ou CO₂.

A variação nos rendimentos de bio-óleo e gás de pirólise em ensaios catalíticos pode ser um indicador do efeito catalítico do biocarvão e dos biocarvões ativados. Esses materiais são conhecidos por terem grupos funcionais contendo O e conteúdo mineral que podem afetar a distribuição dos produtos de pirólise. YANG e colaboradores observaram um comportamento semelhante em seu estudo, porque o rendimento de bio-óleo da pirólise de bambu diminuiu de 60 % (não catalítico) para ~ 56 % (catalítico) quando o biocarvão ativado foi empregado (YANG et al., 2020). Simultaneamente, o rendimento de gás aumentou de 20 para ~ 25 % porque o biocarvão ativado promoveu o craqueamento de intermediários, gerando mais compostos de baixa massa molecular (gases não condensáveis, ou seja, gás de pirólise) como CO, CO₂, CH₄ e C_nH_m. O rendimento máximo de gás foi alcançado quando o catalisador apresentou alta área superficial e grupos funcionais oxigenados específicos (O-C=O/C-O) (YANG et al., 2020). Assim, embora C500A40 tenha uma

área superficial maior que C500A80, este último apresentou maior rendimento de gás de pirólise, possivelmente pelo tipo de grupo funcional presente em sua superfície.

Em geral, o efeito dos MAAT na pirólise é estudado com base na composição do produto e na cinética do processo, com resultados apontando que os MAAT aumentam o rendimento do gás de pirólise e do biocarvão em detrimento do rendimento de bio-óleo. O mecanismo envolvido é mais significativo quando se estuda a impregnação direta da biomassa com esses metais ou quando é feita uma mistura física de catalisador e biomassa, pois atuam como reticulantes entre a matriz carbônica e a matéria volátil, prolongando seu tempo de residência nas zonas aquecidas, promovendo simultaneamente a decomposição térmica e repolimerização desses gases (HU et al., 2015; XIONG et al., 2021). Neste trabalho os MAAT estavam presentes em materiais de baixo custo testados como catalisadores, o que significa que a desativação do catalisador pode ocorrer devido à deposição de coque sobre os sítios ativos por repolimerização de voláteis, embora testes de reciclagem dos catalisadores não tenham sido realizados para confirmar a perda de atividade catalítica desses materiais.

Para tentar entender melhor o efeito do biocarvão ativado sobre a distribuição de produtos de co-pirólise intermediária, também foram realizados experimentos extras envolvendo o catalisador C500A80 e o pericarpo de coco verde e resíduo de poliestireno separadamente. Com base nos rendimentos dos ensaios B e BC5A8, fica evidente uma pequena redução no rendimento do bio-óleo acompanhado de um aumento no teor de gases não-condensáveis gerados, podendo indicar que o bio-óleo foi valorizado. Isso fica mais explícito ao considerar que o óleo obtido neste ensaio era levemente amarelado, quase transparente, com particulados pretos, ao invés da coloração típica do bio-óleo de PC, marrom-escuro, como pode ser visualizado na **Figura 17** com alguns dos outros óleos obtidos. Um óleo de aspecto semelhante foi obtido por SU e colaboradores, que atribuíram isso a produção seletiva de fenol com o uso de carvão ativado como catalisador no processo de pirólise (SU et al., 2020).

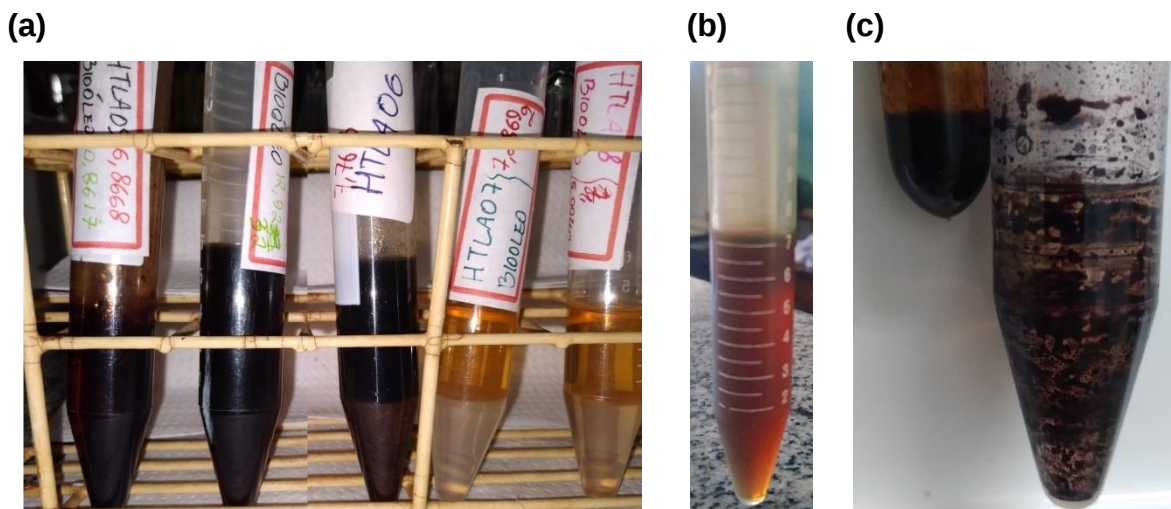


Figura 17. Fotografias dos bio-óleos dos ensaios (da esquerda para direita) B, BPS, BPSC5, BPSC5A4, BPSC5A8, PS e BC5A8 (no tubo Falcon).

No caso do ensaio PSC5A8, o efeito catalítico não é evidente, pois, apesar de a imagem não estar presente, o óleo era visualmente semelhante ao obtido na PI apenas do RPS. Os dados de rendimento de produtos de pirólise, por outro lado, deixam evidente que o teor de gases não-condensáveis aumentou com a inserção do catalisador, indicando efeito catalítico. O rendimento de sólidos dos ensaios de RPS não foi aferido devido à dificuldade de separar o carvão da lã de vidro, mas mesmo que essa separação fosse possível, seu rendimento teria sido muito pequeno, dado os relatos na literatura de que esse polímero não gera quantidades apreciáveis de carvão, visto que é quase completamente convertido em voláteis (DYER; NAHIL; WILLIAMS, 2022; HASSAN; ELSAYED; ESEYIN, 2016; SURIAPPARAO et al., 2018). SURIAPPARAO e colaboradores relatam teores de matéria volátil de 99,5 % e carbono fixo de 0,5 % para o poliestireno, enquanto tanto DYER e colaboradores quanto HASSAN e colaboradores apresentam curvas de TG/DTG para esse plástico em que o resíduo na termobalança é praticamente zero.

4.4 Efeito de diferentes catalisadores na composição do bio-óleo

Os compostos identificados por CG/EM foram agrupados nas classes apresentadas na **Figura 18**. Os cromatogramas das frações orgânicas dos bio-óleos B, BPS, BPSC5, BPSC5A4 e BPSC5A8 são apresentados na **Figura S2** com os cromatogramas dos bio-óleos dos ensaios PS, BC5A8 e PSC5A8. As classes selecionadas foram: furanos e derivados (Fur); oxigenados cíclicos (O-Cc);

oxigenados abertos (O-Op); hidrocarbonetos alquil-alifáticos (A-Al); poliaromáticos (P-Ar); monoaromáticos (M-Ar); aromáticos oxigenados (O-Ar); e não identificados (N/I).

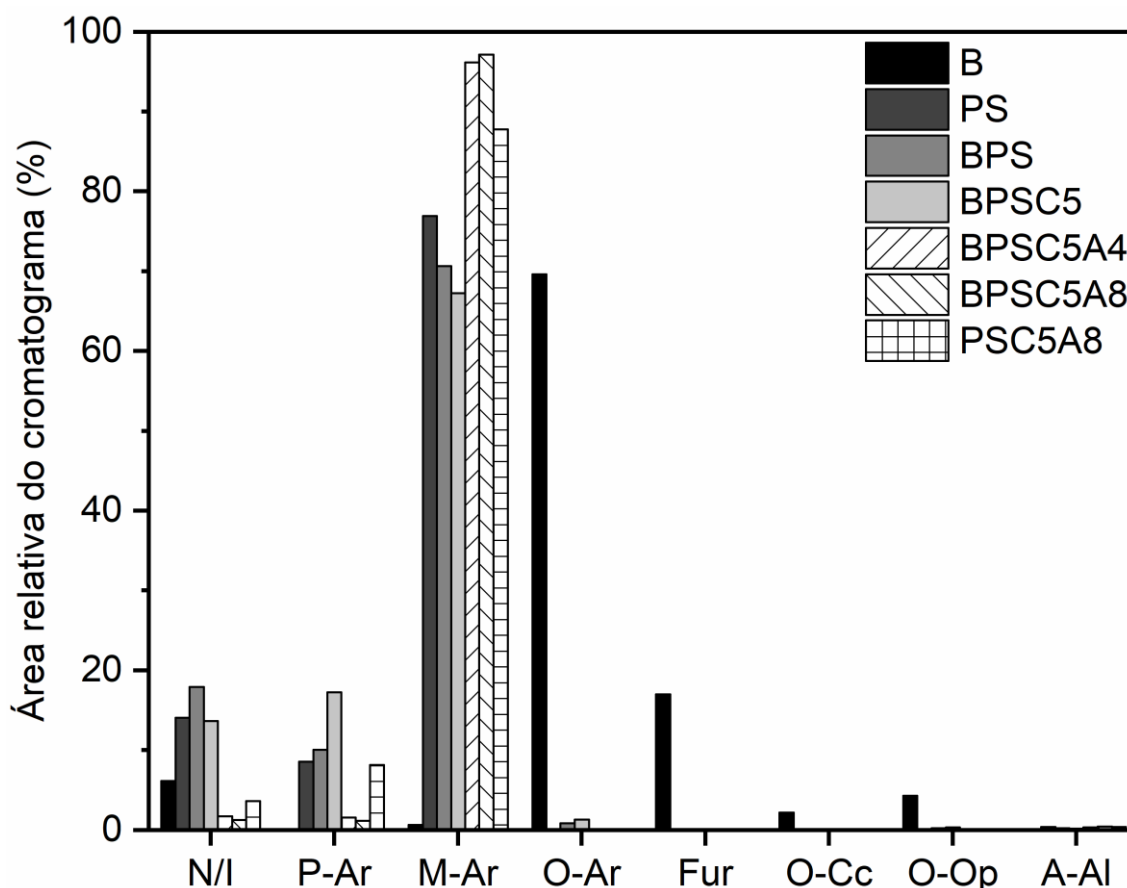


Figura 18. Composição do bio-óleo separada em classes de compostos com base nos dados de CG/EM das frações orgânicas dos bio-óleos. Legenda: Furanos e derivados (Fur); oxigenados cíclicos (O-Cc); oxigenados abertos (O-Op); hidrocarbonetos alquil-alifáticos (A-Al); poliaromáticos (P-Ar); monoaromáticos (M-Ar); aromáticos oxigenados (O-Ar); e não identificados (N/I).

A partir da **Figura 18** é possível observar que o bio-óleo produzido por PI de PC é composto principalmente por duas classes de compostos, a saber Fur e O-Ar. Os compostos da classe O-Ar foram dominados por fenol e derivados da lignina como pode ser visto na **Tabela S1**, na qual os compostos com maior área foram fenóis (38,00 %), guaiacol (5,65 %), siringol (5,22 %), cresol (4,84 %), metoxi-eugenol (2,00 %), vinil-guaiacol (1,88 %), etil-guaiacol (1,58 %) e creosol (1,50 %), somando 60,67 % da área relativa do cromatograma. A alta concentração desses compostos pode estar associada ao alto teor de lignina da biomassa de PC (BOREL et al., 2021; DOUMER et al., 2015). No caso de furano e derivados (15,78 %), sua presença pode ser atribuída a reações de abertura de anel e desoxigenação da levoglucosana que

são extremamente sensíveis ao teor de MAAT, sendo que mesmo baixos teores desses metais conseguem suprimir completamente a formação de levoglucosana, derivados e outros açúcares anidros (HU et al., 2015; MOURANT et al., 2011; NOWAKOWSKI et al., 2007).

Quando RPS é coprocessado com PC, as classes observadas na fração orgânica do óleo são completamente deslocadas para hidrocarbonetos aromáticos, tanto poli quanto monoaromáticos. Aparentemente, o coprocessamento dessas matérias-primas levou à supressão de compostos oxigenados das classes Fur e O-Ar, o que pode ser interpretado como uma interação entre os voláteis RPS e PC. Outra possibilidade que não pode ser ignorada é que esses compostos oxigenados não são observados em maior quantidade na CG/EM do óleo co-PI simplesmente porque estão muito diluídos no meio, pois a **Tabela 10** mostra que a pirólise de RPS individual gera uma quantidade muito maior de fração orgânica de óleo do que PC (87 contra 7 %). Os fenólicos foram diluídos devido aos procedimentos utilizados neste trabalho, em que o bio-óleo foi separado em fases por adição de água e a fase orgânica foi a única analisada. A partir da literatura, a supressão de oxigenados parece ser provável, apesar do efeito de diluição. Por exemplo, Praveen Kumar e Srinivas argumentaram que a seletividade para oxigenados não mudou com a proporção de alimentação de biomassa para poliestireno e mostraram que em todas as proporções de alimentação (1:1, 1:2 e 2:1), o rendimento de compostos oxigenados permaneceu quase o mesmo, mas inferior ao do óleo de pirólise de biomassa puro (PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020). SURIAPPARAO e colaboradores mostraram que a seletividade para fenólicos e furânicos foi de fato menor do que o previsto pela regra de mistura para uma série de misturas de biomassa lignocelulósica e poliestireno (SURIAPPARAO et al., 2018).

O alto teor de aromáticos da co-PI do RPS é explicado pelo mecanismo de pirólise RPS (PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020; SURIAPPARAO et al., 2018), que envolve a despolimerização por cisão- β da cadeia final, que gera radicais livres que podem reagir entre si por reação de *backbiting* seguida de cisão- β , formando o dímero e o trímero de estireno observados na **Tabela S1**. Por exemplo, estireno (44,01 %), α -metil-estireno (5,27 %), etil-benzeno (10,61 %), 1,3-difenil-propano (3,25 %), 2,3-difenil-butano (1,63 %) , 1,3-difenil-butenos (1,35 %) e ciclopropil-fenil-metano (7,68 %) foram os principais compostos encontrados no cromatograma, somando 73,80 % da área do cromatograma, enquanto os demais compostos não puderam ser identificados.

A conversão de compostos oxigenados da biomassa em mono e poliaromáticos pode estar ocorrendo devido a um efeito sinérgico entre o teor intrínseco de MAAT do PC somado aos radicais formados pela pirólise do RPS, uma vez que a fração orgânica do óleo da PI (ensaio B) já apresentava um teor menor de aromáticos (tolueno, xileno) e precursores (benzofurano, xileno), possivelmente significando que essas reações já ocorriam até certo ponto (HERNANDO et al., 2016). Por exemplo, furano e derivados podem ser convertidos em monoaromáticos por reações de Diels-Alder com dienófilos apropriados da decomposição do RPSs seguido por reações de desoxigenação, como desidratação (PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020). No caso dos fenólicos, pode ser que eles sejam convertidos em poliaromáticos através de uma série de reações de desoxigenação e condensação, embora o mecanismo específico não seja conhecido (PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020).

O conteúdo monoaromático de todos os ensaios co-CIP com biocarvão ativado foi maior que o relatado na literatura para copirólise empregando zeólita ZSM-5 ou sua versão protonada (HZSM-5) como catalisador (DYER; NAHIL; WILLIAMS, 2022; PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020; SURIAPPARAO et al., 2020). Além disso, a conversão do estireno em outros compostos também foi mais pronunciada. DYER e colaboradores relataram que os principais monoaromáticos obtidos foram estireno (~38 %), tolueno (~5 %), xileno (~1 %) e etilbenzeno (~3 %) (DYER; NAHIL; WILLIAMS, 2022). Em uma proporção de alimentação de 1:1, PRAVEEN KUMAR e SRINIVAS relataram um conteúdo monoaromático total de 76,88 %, com os compostos majoritários sendo estireno, α -metil-estireno, tolueno e etilbenzeno (PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020). SURIAPPARAO e colaboradores também relataram resultados semelhantes em termos de teor de monoaromáticos, embora seus rendimentos de estireno fossem maiores (45,4 - 49,3 %) (SURIAPPARAO et al., 2020). Os resultados apresentados na **Tabela S1** indicaram que os monoaromáticos foram obtidos preferencialmente apesar dos poliaromáticos. Tanto o BPSC5A4 quanto o BPSC5A8 produziram altos níveis de tolueno (17,70 e 18,05 %), isopropilbenzeno (11,82 e 11,89 %) e xileno (56,41 e 59,68 %). Ao mesmo tempo, eles também apresentaram os menores rendimentos de estireno (5,28 e 3,53 %) de todos os ensaios que utilizaram RPS e PC como matérias-primas. Esses resultados podem indicar uma melhor conversão do estireno em outros compostos pelos biocarvões ativados frente as zeólitas.

Apesar dos resultados aqui apresentados, a literatura relata extensivamente que o poliestireno é incapaz de produzir dienófilos que poderiam participar do mecanismo de Diels-Alder. Conclusões semelhantes são tiradas em relação ao poliestireno e ao mecanismo de reservatório de hidrocarbonetos. Por exemplo, DORADO e colaboradores descobriram que através da pirólise catalítica de plásticos sobre ZSM-5, cerca de 10 % de olefinas (etileno e propileno) foram geradas a partir do poliestireno, o que foi insuficiente para aumentar a formação de aromáticos da porção de biomassa da mistura (DORADO; MULLEN; BOATENG, 2014, 2015). Apesar disso, DORADO e colaboradores também relatam que a copirólise catalítica com PS potencializou a formação de olefinas oriundas da celulose por meio de reações de transferência de hidrogênio catalisadas pelo catalisador ácido (DORADO; MULLEN; BOATENG, 2015). O mecanismo de transferência de hidrogênio também aumenta a formação de etil-benzeno e isopropil-benzeno, produtos de hidrogenação direta do monômero de estireno e α -metil-estireno, respectivamente (SURIAPPARAO et al., 2018).

Para melhor abordar o mecanismo envolvido na co-PI das blendas PC e RPS, foi realizada pirólise individual de RPS com biocarvão ativado C500A80 no ensaio PSC5A8. Os resultados desse ensaio, com os resultados da pirólise individual de RPS, são apresentados na **Tabela S2**. Quando comparados os resultados de PI catalítico e não catalítico de RPS, fica evidente que o catalisador desempenhou um papel importante na distribuição do produto ao promover seletivamente a formação de monoaromáticos. Esses monoaromáticos também apresentaram tolueno (14,49 %) e xileno (32,50 %) como constituintes majoritários, seguidos por estireno (26,56 %) e outros derivados.

Enquanto a formação de poliaromáticos e outros produtos derivados de estireno (como tolueno e α -metil-estireno) foi prevista, o xileno não foi. Sugere-se então que o biocarvão ativado, sob condições intermediárias de pirólise, pode atuar de forma semelhante a zeólitas e outros catalisadores ácidos, promovendo mecanismos de reservatório de hidrocarbonetos. Essa via de reação envolve o craqueamento/fragmentação de hidrocarbonetos em olefinas mais leves que então reagem com moléculas oxigenadas (através do mecanismo Diels-Alder) ou outros radicais (por alquilação e transferência de hidrogênio) para produzir benzeno, tolueno, xileno, naftaleno e outros compostos aromáticos (DORADO; MULLEN; BOATENG, 2014, 2015; JAE et al., 2011; PRAVEEN KUMAR; SRINIVAS, 2020). Essa sugestão

é reforçada ao levar em consideração a seletividade para compostos fenólicos na pirólise de biomassa apenas quando carvões ativados são usados como catalisadores. Apesar da formação desses fenóis poder ser alcançada através de duas rotas distintas, uma das vias possíveis é a do reservatório de fenóis que, como o nome indica, é semelhante ao mecanismo de reservatório de hidrocarbonetos (SU et al., 2020).

Além disso, o coprocessamento de PC e RPS sobre biocarvão ativado parece aumentar a seletividade do xileno, uma vez que seu rendimento quase dobrou de PSC5A8 para os ensaios BPSC5A4 e BPSC5A8. A seletividade para certos compostos aromáticos é comumente discutida com base no tamanho dos poros para materiais zeólitos (JAE et al., 2011), o que também pode ser o caso do biocarvão ativado. Para confirmar essa hipótese, seria necessário empregar metodologias *in situ* em trabalhos futuros, UV-vis sendo a mais comum, que permitiu que pesquisadores anteriores acompanhassem a evolução de bandas de alcenos, alcinos e sistemas aromáticos sobre superfícies de zeólitas (COLLETT; MCGREGOR, 2016). XIONG e colaboradores atribuíram a seletividade dos monoaromáticos no óleo às espécies de K e Ca presentes no catalisador, o primeiro por catalisar reações que promovem a formação de aromáticos de anel único, enquanto o último previne a formação de aromáticos de dois ou três anéis (XIONG et al., 2021).

Como análise complementar para discutir a presença de compostos oxigenados no bio-óleo, que não foram identificáveis por CG/EM, os espectros IVTF-RTA das frações orgânicas dos bio-óleos foram coletados e apresentados na **Figura 19**. Em 3380 cm^{-1} a banda é atribuída a $\nu(\text{O-H})$ de fenóis e álcoois; entre 1650 e 1750 cm^{-1} aparecem bandas $\nu(\text{C=O})$, que podem se referir a aldeídos, cetonas e ácidos; entre 1200 e 1300 cm^{-1} a banda referente a $\nu(\text{C-O})$ é atribuída a álcoois, ácidos, éteres e ésteres; e finalmente em 1097 cm^{-1} há a banda $\nu(\text{C-O-C})$ de éteres e ésteres (DAI et al., 2020).

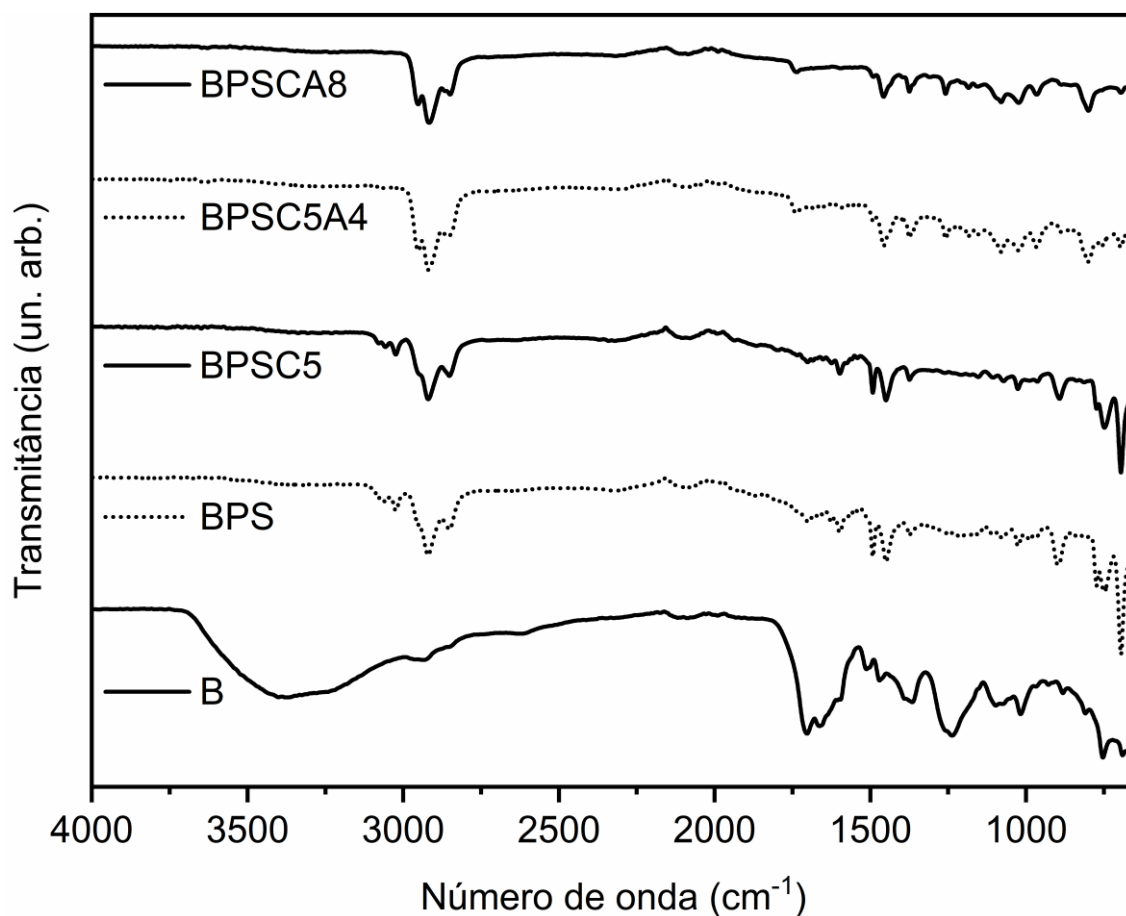


Figura 19. Espectro de IVTF-RTA das frações orgânicas dos bio-óleos obtidos nos ensaios B, BPS, BPSC5, BPSC5A4 E BPSC5A8.

A ocorrência de bandas associadas a grupos oxigenados que aparecem no espectro IVTF-RTA do bio-óleo produzido no espectro do ensaio B e sua diminuição, ou mesmo desaparecimento, nos demais espectros de bio-óleos pode indicar uma redução de compostos oxigenados no bio-óleos obtidos nos ensaios BPSC5, BPSC5A4 e BPSC5A8, concordando com os dados de CG/EM. Pequenas bandas próximas a 1735 cm^{-1} atribuídas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ estão presentes nos espectros dos bio-óleos BPSC5A4 e BPSC5A8, indicando a presença de compostos oxigenados nessas amostras. No entanto, nenhum composto contendo o grupo $\text{C}=\text{O}$ foi identificado por CG/EM. Este achado pode indicar que nos bio-óleos BPSC5A4 e BPSC5A8 existem oligômeros que não são facilmente desoxigenados pelos catalisadores empregados. Sua presença pode ser estudada por espectrometria de massa de ressonância ciclotron de íons com transformada de Fourier, uma vez que a não identificação do grupo $\text{C}=\text{O}$ pode ser devido à massa molecular desses compostos, que estaria acima do limite de detecção (650 Da) selecionado para Análise CG/EM (TESSAROLO et al.,

2014). Outra explicação seria que está ocorrendo co-eluição de compostos na coluna cromatográfica e a não separação dos compostos impede que eles sejam corretamente identificados, como é frequentemente o caso com derivados fenólicos, como dimetoxi-fenóis, metoxi-fenóis e dihidroxi-benzenos (TORRI et al., 2016). Isso fica evidente ao analisarmos os compostos identificados no ensaio BC5A8, apresentados na **Tabela S2**, na qual boa parte do cromatograma não é resolvido, enquanto o único composto identificado em maior quantidade é o fenol.

Os resultados da análise elementar (enxofre não identificado na amostra) das frações orgânicas do bio-óleo são mostrados na **Tabela 11**. A partir da **Tabela 6**, podemos observar que a biomassa apresentou inicialmente maiores proporções tanto de hidrogênio para carbono (1,59) quanto de oxigênio para carbono (0,77) que os da fração orgânica do bio-óleo (H/C: 1,12; O/C: 0,66), o que significa que na pirólise a maioria desses elementos é transferida para os outros produtos. Este efeito é mais pronunciado para o hidrogênio provavelmente porque ele é removido dos compostos de pirólise por meio de reações de desmetoxilação e desidratação, uma vez que os dados de CG/EM retornaram furano, fenol e derivados como componentes principais.

Tabela 11. Resultados da análise elementar (CHN/O) das frações orgânicas dos bio-óleos e parâmetros calculados a partir desses dados.

	B	BPS	BPSC5	BPSC5A4	BPSC5A8
C (%)	50,49	66,16	75,30	74,24	73,54
H (%)	4,76	6,48	7,66	8,44	8,56
N (%)	0,55	0,12	0,15	0,37	0,91
O (%)	44,21	27,24	16,89	16,94	17,00
PCS (MJ kg ⁻¹)	18,65	27,92	33,56	34,11	33,99
H/C	1,12	1,17	1,21	1,35	1,39
O/C	0,66	0,31	0,17	0,17	0,17

O coprocessamento de PC com RPS introduz mais hidrogênio e carbono na fração orgânica do bio-óleo enquanto reduz o conteúdo de oxigênio por meio de mecanismos discutidos anteriormente. Essas alterações influenciam muito nos poder calorífico superior desses óleos, resultando em um aumento de 18,65 para 27,92 MJ kg⁻¹ ao realizar co-PI de PC e RPS. Esse aumento de HHV é

atribuído simplesmente a um maior teor de hidrocarbonetos (originários de RPS) no óleo resultante, não necessariamente por alguma alteração ocorrida em função de seu coprocessamento. A inserção dos catalisadores leva a um teor de oxigênio ainda menor em todos os ensaios co-PIC realizados, seguido por um aumento no PCS de mínimo de 5,64 e máximo de 6,19 MJ kg⁻¹ para BPSC5 e BPSC5A4, respectivamente, em comparação com o poder calorífico superior do ensaio não catalítico BPS. Esses valores são próximos o bastante aos conhecidos para biodiesel (apresentados na **Tabela 4**) para considerar o preparo de emulsões em diferentes percentuais entre eles (o biodiesel e o bio-óleo) e estudar as propriedades combustíveis das emulsões resultantes.

5 CONCLUSÕES

A biomassa de pericarpo de coco verde e uma mistura de biomassa com resíduos de poliestireno foram submetidas ao estudo por pirólise intermediária e pirólise intermediária catalítica. Os catalisadores empregados foram preparados a partir da mesma biomassa, ativando o biocarvão produzido por PI com vapor de água para estudar o efeito de suas propriedades texturais tanto no rendimento quanto na composição do bio-óleo.

A preparação do catalisador rendeu 37,3, 16,9 e 7,1 % para C500, C500A40 e C500A80, respectivamente. A fisissorção de N₂ revelou que o C500 é essencialmente um material não poroso, enquanto ambos os biocarvões ativados apresentaram área superficial > 600 m² g⁻¹, exibindo micro e mesoporos. As análises MEV e MEV-EDS confirmaram a evolução dos poros e a presença de MAAT, também corroborada pela análise de DRX. Esses biocarvões são em sua maioria amorfos com uma estrutura turboestrática que lembra o grafite, típico de materiais de carvão ativado. Os espectros de IVTF-RTA confirmaram a presença de grupos funcionais oxigenados nas superfícies da matriz de carbono que podem ter afetado tanto o rendimento quanto a composição do bio-óleo.

O ensaio BPS resultou no maior rendimento tanto do bio-óleo (59%) quanto da fração orgânica do bio-óleo (39%). O coprocessamento de RPS com PC aumenta muito o rendimento da fração orgânica do bio-óleo quando comparado ao ensaio B, no qual apenas 7 % de rendimento é obtido, embora o ensaio B tenha apresentado alto teor tanto de compostos fenólicos (60,67 % de área relativa) quanto de furânicos (15,78 % de área relativa). A fração orgânica do BPS, em contraste, é constituída principalmente por hidrocarbonetos aromáticos (70,65 % de área relativa) e poliaromáticos (10,06 % de área relativa), gerados principalmente a partir da pirólise de RPS, mas também da biomassa, uma vez que os compostos oxigenados dificilmente estão presentes na fração orgânica do bio-óleo analisado.

A inserção dos catalisadores C500, C500A40 e C500A80 fez com que o monômero de poliestireno obtido no ensaio BPS com uma área percentual relativa de ~50 % inicialmente, tivesse sua área reduzida para ~34, ~5 e ~4 %, respectivamente, para os ensaios BPSC5, BPSC5A4 e BPSC5A8. Este resultado pode indicar que os catalisadores apresentam uma maior capacidade de converter estireno, ou de garantir sua interação efetiva com produtos de pirólise primária de biomassa, com sua

porosidade e teor de MAAT desempenhando papéis importantes nesses eventos. Nesse sentido, o C500A80 leva à maior formação de hidrocarbonetos monoaromáticos, como tolueno e xileno, somando mais de 90 % da área percentual relativa, sendo o xileno responsável por cerca de 60 % da área total do cromatograma obtido pela análise da fração orgânica do bio-óleo do ensaio BPSC5A8.

O mecanismo de desoxigenação de todos os catalisadores parece envolver etapas de descarboxilação e descarbonilação, uma vez que o rendimento dos gases não condensáveis foi notoriamente superior ao rendimento da fração aquosa do bio-óleo, embora sejam necessárias análises específicas envolvendo a caracterização da composição dos gases de escape para confirmar esta hipótese.

Por fim, os catalisadores de baixo custo à base de biocarvão ativado apresentaram melhor seletividade para compostos monoaromáticos, especialmente xileno, em ensaios co-PIC do que estudos anteriores que empregaram catalisadores zeólitos, apresentando-se assim como uma alternativa a esses materiais.

Considerando os resultados apresentados neste trabalho, perspectivas futuras de aplicação desses óleos poderiam ser: o estudo das propriedades combustíveis da fração orgânica do bio-óleo BPSC5; e avaliar a obtenção do tolueno, xileno e isopropilbenzeno a partir das frações orgânicas dos bio-óleos dos ensaios BPSC5A4 e BPSC5A8.

Estudos extras que poderiam ser desenvolvidos em cima dos catalisadores e do biocarvão de co-PI seriam: reciclabilidade do catalisador; metodologia de reativação do catalisador; mecanismo de desoxigenação preferencial, com base na composição do gás de pirólise; estudar os sítios ácidos e básicos; distribuição de tamanho de poros; proporção de biomassa para catalisador; biocarvão de co-PI como catalisador; ativação do biocarvão de co-PI e propor aplicações, seja como adsorvente, suporte ou catalisador.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS-ABADI, M. S. et al. The pyrolysis of oak with polyethylene, polypropylene and polystyrene using fixed bed and stirred reactors and TGA instrument. **Energy**, v. 232, p. 121085, out. 2021.
- ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 919–937, abr. 2010.
- AHMED, A. et al. Intermediate pyrolysis of Acacia cincinnata and Acacia holosericea species for bio-oil and biochar production. **Energy Conversion and Management**, v. 176, p. 393–408, nov. 2018.
- ALMEIDA, T. M. et al. Preliminary Studies of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Coconut Fibers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 28, p. 6812–6821, 17 jul. 2013.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. **Green Chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1493, 2010.
- AYODELE, B. V.; ALSAFFAR, M. A.; MUSTAPA, S. I. An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks. **Journal of Cleaner Production**, v. 245, p. 118857, fev. 2020.
- AZETA, O. et al. A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass. **Scientific African**, v. 13, p. e00909, set. 2021.
- Balanco Energético do Espírito Santo (BEES).** Disponível em: <<https://arsp.es.gov.br/GrupodeArquivos/balanco-energetico>>. Acesso em: 13 ago. 2022.
- Balanco Energético Nacional (BEN).** Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>>. Acesso em: 13 ago. 2022.
- BASU, G. et al. Accelerated retting cum softening of coconut fibre. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 66–73, dez. 2015.
- BENASSI, A. C.; SANTANA, E. N. DE; FANTON, C. J. **O cultivo do coqueiro-anão-verde : tecnologias de produção.** [s.l.] Vitória, ES : Incaper, 2013., 2017.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.

- BOREL, L. D. M. S. et al. Thermochemical conversion of coconut waste: material characterization and identification of pyrolysis products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, n. 1, p. 637–646, jan. 2021.
- BOUCHELTA, C. et al. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 1, p. 70–77, maio 2008.
- BRAINER, M. S. DE C. P. Produção de coco: o Nordeste é destaque nacional. dez. 2018.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, mar. 2012.
- BRITO, G. M. et al. One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103113, jun. 2019.
- CADEMARTORI, P. H. G. DE et al. **Production of activated carbon from fast-pyrolysis biochar.** - Portal Embrapa. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1075214/production-of-activated-carbon-from-fast-pyrolysis-biochar>>. Acesso em: 16 ago. 2022.
- CALIMAN, C. C. et al. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. **RSC Advances**, v. 8, n. 11, p. 6136–6145, 2018.
- CARVAJAL-BERNAL, A. M. et al. Chemical modification of activated carbons and its effect on the adsorption of phenolic compounds. **Ingeniería y competitividad**, v. 17, n. 1, p. 109–119, jun. 2015.
- CHEN, W. et al. Pyrolysis Chemistry and Mechanisms: Interactions of Primary Components. Em: FANG, Z.; SMITH JR, R. L.; XU, L. (Eds.). **Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis**. Biofuels and Biorefineries. Singapore: Springer Singapore, 2020. v. 10p. 113–137.
- CHEN, X. et al. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. **Fuel Processing Technology**, v. 196, p. 106180, dez. 2019.
- COLLETT, C. H.; MCGREGOR, J. Things go better with coke: the beneficial role of carbonaceous deposits in heterogeneous catalysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 2, p. 363–378, 2016.

DA SILVA, J. C. G. et al. Pyrolysis kinetics and physicochemical characteristics of skin, husk, and shell from green coconut wastes. **Energy, Ecology and Environment**, v. 4, n. 3, p. 125–132, jun. 2019.

DAI, L. et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of torrefied corn cob for phenol-rich bio-oil production over Fe modified bio-char catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 143, p. 104691, out. 2019.

DAI, Q. et al. Pyrolysis of coconut cloth in a microwave reactor: Effect of pyrolysis parameters on product yield and characterization of liquid product and biochar. **BioResources**, v. 15, n. 2, p. 3737–3755, 3 abr. 2020.

DI STASI, C. et al. Physically activated wheat straw-derived biochar for biomass pyrolysis vapors upgrading with high resistance against coke deactivation. **Fuel**, v. 255, p. 115807, nov. 2019.

DING, K. et al. Improving hydrocarbon yield via catalytic fast co-pyrolysis of biomass and plastic over ceria and HZSM-5: An analytical pyrolyzer analysis. **Bioresource Technology**, v. 268, p. 1–8, nov. 2018.

DONG, Q. et al. Microwave pyrolysis of moso bamboo for syngas production and bio-oil upgrading over bamboo-based biochar catalyst. **Bioresource Technology**, v. 266, p. 284–290, out. 2018.

DORADO, C.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. H-ZSM5 Catalyzed Co-Pyrolysis of Biomass and Plastics. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 2, p. 301–311, 3 fev. 2014.

DORADO, C.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Origin of carbon in aromatic and olefin products derived from HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of cellulose and plastics via isotopic labeling. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 338–345, jan. 2015.

DOUMER, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, maio 2015.

DOUMER, M. E. et al. Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by biochars. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2684–2692, fev. 2016.

DUARTE, S. J. et al. Effect of Temperature and Particle Size on the Yield of Bio-oil, Produced from Conventional Coconut Core Pyrolysis. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 7, n. 2, p. 102–108, abr. 2016.

- DYER, A. C.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Biomass:polystyrene co-pyrolysis coupled with metal-modified zeolite catalysis for liquid fuel and chemical production. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 24, n. 2, p. 477–490, mar. 2022.
- ECKERT, C. T. et al. Produção do bio-óleo a partir distintas matérias-primas no Brasil. **Revista de Ciencia y Tecnología**, v. 26, n. 1, p. 32–39, 2016.
- EIBNER, S. et al. Catalytic deoxygenation of model compounds from flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over activated charcoal-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 517–525, dez. 2017.
- ELEUTÉRIO, G. DE A.; LORENZON, R. Z.; COUTO, M. C. L. **ESTIMATIVA DO CUSTO DE IMPLANTAÇÃO DE UMA UNIDADE DE BENEFICIAMENTO DA CASCA DO COCO VERDE CONSUMIDO IN NATURA**. Resíduos sólidos: reciclagem, coleta, tratamento, disposição final e aterros. **Anais...** Em: XXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. São Paulo: 2017.
- ELGARAHY, A. M. et al. Thermochemical conversion strategies of biomass to biofuels, techno-economic and bibliometric analysis: A conceptual review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106503, dez. 2021.
- FAROOQ, A. et al. Enhanced stability of bio-oil and diesel fuel emulsion using Span 80 and Tween 60 emulsifiers. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 694–700, fev. 2019.
- FÉLIX, C. R. DE O. et al. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. suppl 1, 8 jan. 2018.
- FREITAS, J. C. C. et al. NMR investigation on the occurrence of Na species in porous carbons prepared by NaOH activation. **Carbon**, v. 45, n. 5, p. 1097–1104, abr. 2007.
- GAO, Y. et al. Factors affecting the yield of bio-oil from the pyrolysis of coconut shell. **SpringerPlus**, v. 5, n. 1, p. 333, dez. 2016.
- GARG, S.; DAS, P. High-grade activated carbon from pyrolytic biochar of Jatropha and Karanja oil seed cakes—Indian biodiesel industry wastes. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 8, n. 3, p. 545–561, set. 2018.
- GEATCHES, D. L.; CLARK, S. J.; GREENWELL, H. C. Role of Clay Minerals in Oil-Forming Reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 10, p. 3569–3575, 18 mar. 2010.
- GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 582–587, 2009.

GUO, C. et al. Novel inexpensive transition metal phosphide catalysts for upgrading of pyrolysis oil via hydrodeoxygenation. **AIChE Journal**, v. 62, n. 10, p. 3664–3672, out. 2016.

HAN, T. et al. Catalytic pyrolysis of lignin using low-cost materials with different acidities and textural properties as catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 846–856, out. 2019.

HARA, M. et al. A Carbon Material as a Strong Protonic Acid. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 22, p. 2955–2958, 24 maio 2004.

HASSAN, E. B.; ELSAYED, I.; ESEYIN, A. Production high yields of aromatic hydrocarbons through catalytic fast pyrolysis of torrefied wood and polystyrene. **Fuel**, v. 174, p. 317–324, jun. 2016.

HERNANDO, H. et al. Assessing biomass catalytic pyrolysis in terms of deoxygenation pathways and energy yields for the efficient production of advanced biofuels. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 8, p. 2829–2843, 2016.

HERNANDO, H. et al. Engineering the acidity and accessibility of the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose. **Green Chemistry**, v. 20, n. 15, p. 3499–3511, 2018.

HERNANDO, H. et al. The crucial role of clay binders in the performance of ZSM-5 based materials for biomass catalytic pyrolysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 789–802, 2019.

HU, S. et al. Effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 23–30, set. 2015.

IBGE. **IBGE | Cidades@ | Espírito Santo | Pesquisa | Produção Agrícola - Lavoura Permanente** | **Coco-da-Baía**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/es/pesquisa/15/0?tipo=ranking&indicador=11933>>. Acesso em: 15 ago. 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Data & Statistics**. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser>>. Acesso em: 12 ago. 2022.

JAE, J. et al. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 2, p. 257–268, abr. 2011.

JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. **Carbon**, v. 31, n. 7, p. 1185–1192, 1993.

- KANAUJIA, P. K. et al. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55–74, jan. 2014.
- KASTNER, J. R. et al. Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 122–132, ago. 2012.
- KEBELMANN, K. et al. Thermo-chemical behaviour and chemical product formation from Polar seaweeds during intermediate pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 131–138, nov. 2013.
- LAM, E.; LUONG, J. H. T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3393–3410, 3 out. 2014.
- LEE, S.-M.; LEE, S.-H.; ROH, J.-S. Analysis of Activation Process of Carbon Black Based on Structural Parameters Obtained by XRD Analysis. **Crystals**, v. 11, n. 2, p. 153, 2 fev. 2021.
- LEFFERTS, L.; HENSEN, E.; NIEMANTSVERDRIET, H. (EDS.). Heterogenous catalysis. Em: **Catalysis: an integrated textbook for students**. Weinheim: Wiley-VCH, 2018. p. 15–69.
- LI, W. et al. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 2, p. 190–198, set. 2008.
- LI, Z. Q. et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, n. 8, p. 1686–1695, jul. 2007.
- LINARES-SOLANO, A. et al. Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content. **Fuel**, v. 79, n. 6, p. 635–643, maio 2000.
- LOVÁS, P. et al. Conversion of rapeseed oil via catalytic cracking: Effect of the ZSM-5 catalyst on the deoxygenation process. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 223–230, jun. 2015.
- LU, Q. et al. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical Py-GC/MS Study. **Energies**, v. 3, n. 11, p. 1805–1820, 15 nov. 2010.
- LY, H. V. et al. Effect of acid washing on pyrolysis of *Cladophora socialis* alga in microtubing reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 260–267, dez. 2015.

- LY, H. V. et al. Catalytic pyrolysis of bamboo in a bubbling fluidized-bed reactor with two different catalysts: HZSM-5 and red mud for upgrading bio-oil. **Renewable Energy**, v. 149, p. 1434–1445, abr. 2020.
- MACHADO, M. A. et al. Renewable fuel production from hydropyrolysis of residual biomass using molybdenum carbide-based catalysts: An analytical Py-GC/MS investigation. **Catalysis Today**, v. 302, p. 161–168, mar. 2018.
- MAHMOOD, H. et al. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and value-added products. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 20, p. 18–24, dez. 2019.
- MANTE, O. D. et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors into hydrocarbon fuel precursors. **Green Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 2362–2368, 2015.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. 1st ed ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2006.
- MASIMALAI, S.; KUPPUSAMY, V. A comprehensive assessment on performance behavior of a CI engine using bio oil emulsions (PJSO10, KSO10 and CSO10) as fuels. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 29, n. 10, p. 4491–4498, out. 2015.
- MOLINA-SABIO, M. et al. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 505–509, 1996.
- MOURANT, D. et al. Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil. **Fuel**, v. 90, n. 9, p. 2915–2922, set. 2011.
- NAKAJIMA, K.; HARA, M. Amorphous Carbon with SO₃ H Groups as a Solid Brønsted Acid Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 7, p. 1296–1304, 6 jul. 2012.
- NASCIMENTO, D. M. DO et al. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 66–75, dez. 2016.
- NOWAKOWSKI, D. et al. Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2389–2402, out. 2007.
- OH, S.; LEE, J. H.; CHOI, J. W. Hydrodeoxygenation of crude bio-oil with various metal catalysts in a continuous-flow reactor and evaluation of emulsion properties of upgraded bio-oil with petroleum fuel. **Renewable Energy**, v. 160, p. 1160–1167, nov. 2020.

ONAY, O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor.

Fuel Processing Technology, v. 88, n. 5, p. 523–531, maio 2007.

ÖZSIN, G.; PÜTÜN, A. E. A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: Synergistic effects and product characteristics. **Journal of Cleaner Production**, v. 205, p. 1127–1138, dez. 2018.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64–73, ago. 2018.

PIGHINELLI, A. L. M. T. et al. **Processos termoquímicos aplicados à biomassa florestal. - Portal Embrapa**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1102429/processos-termoquimicos-aplicados-a-biomassa-florestal>>. Acesso em: 15 ago. 2022.

Plano Estadual de Resíduos Sólidos (PERS-ES). Disponível em: <<https://seama.es.gov.br/plano-estadual-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 13 ago. 2022.

POLETTTO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E337–E344, 25 out. 2012.

PRAVEEN KUMAR, K.; SRINIVAS, S. Catalytic Co-pyrolysis of Biomass and Plastics (Polypropylene and Polystyrene) Using Spent FCC Catalyst. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 1, p. 460–473, 16 jan. 2020.

PURNOMO, C. W. et al. Lithium recovery from spent Li-ion batteries using coconut shell activated carbon. **Waste Management**, v. 79, p. 454–461, set. 2018.

QIN, Q. et al. Influence of coal ash on the characteristics of corn straw pyrolysis products. **Bioresource Technology**, v. 318, p. 124055, dez. 2020.

RAYMUNDO, L. M. et al. Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and ex Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 3, p. 2197–2207, 21 mar. 2019.

ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.; ROUQUEROL, F. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? Em: **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l.] Elsevier, 2007. v. 160p. 49–56.

- SANTANA, I.; SILVA, T. T. DA; MULDER, A. P. COQUEIRO (COCOS NUCIFERA L.) E PRODUTOS ALIMENTÍCIOS DERIVADOS UMA REVISÃO SOBRE ASPECTOS DE PRODUÇÃO, TECNOLÓGICOS E NUTRICIONAIS: Em: [s.l: s.n.]. p. 80–101.
- SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.
- SILVA, A. C. DA. REAPROVEITAMENTO DA CASCA DE COCO VERDE. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 5, p. 4077–4086, 18 dez. 2014.
- SILVA, L. S. DA et al. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 Zeolites with Different Crystal Sizes: Effect on Acidity and Mesoporous Initiation. **Materials Research**, v. 22, n. 2, p. e20180872, 2019.
- SINGH, S. et al. Insights into kinetic and thermodynamic analyses of co-pyrolysis of wheat straw and plastic waste via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 356, p. 127332, jul. 2022.
- SOUZA, T. G. DOS S. et al. Thermal and catalytic micropyrolysis for conversion of cottonseed oil dregs to produce biokerosene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 21–28, jan. 2018.
- STEFANIDIS, S. D. et al. Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 155–173, nov. 2016.
- SU, Y. et al. A green route for pyrolysis poly-generation of typical high ash biomass, rice husk: Effects on simultaneous production of carbonic oxide-rich syngas, phenol-abundant bio-oil, high-adsorption porous carbon and amorphous silicon dioxide. **Bioresource Technology**, v. 295, p. 122243, jan. 2020.
- SUGANUMA, S. et al. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 38, p. 12787–12793, 24 set. 2008.
- SURIAPPARAO, D. V. et al. Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for high quality bio-oil production. **Fuel Processing Technology**, v. 175, p. 64–75, jun. 2018.
- SURIAPPARAO, D. V. et al. Effective deoxygenation for the production of liquid biofuels via microwave assisted co-pyrolysis of agro residues and waste plastics combined with catalytic upgradation. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122775, abr. 2020.

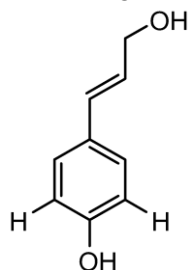
- TANDIARY, M. A.; MASUI, Y.; ONAKA, M. Deoxygenation of tertiary and secondary benzylic alcohols into alkanes with triethylsilane catalyzed by solid acid tin(IV) ion-exchanged montmorillonite. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 30, p. 4160–4162, jul. 2014.
- TENG, H.; YEH, T.-S.; HSU, L.-Y. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. **Carbon**, v. 36, n. 9, p. 1387–1395, set. 1998.
- TESSAROLO, N. S. et al. Assessing the chemical composition of bio-oils using FT-ICR mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 68–76, nov. 2014.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- TODA, M. et al. Biodiesel made with sugar catalyst. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 178–178, nov. 2005.
- TORRI, I. D. V. et al. Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 680–690, jan. 2016.
- TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 6, p. 523–530, jun. 2006.
- WONG SAK HOI, L.; MARTINCIGH, B. S. Sugar cane plant fibres: Separation and characterisation. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 1–12, maio 2013.
- XIONG, Z. et al. Effects of AAEMs on formation of heavy components in bio-oil during pyrolysis at various temperatures and heating rates. **Fuel Processing Technology**, v. 213, p. 106690, mar. 2021.
- XU, L. et al. Introduction to Pyrolysis as a Thermo-Chemical Conversion Technology. Em: FANG, Z.; SMITH JR, R. L.; XU, L. (Eds.). **Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis**. Biofuels and Biorefineries. Singapore: Springer Singapore, 2020. v. 10p. 3–30.
- YANG, H. et al. Role of porous structure and active O-containing groups of activated biochar catalyst during biomass catalytic pyrolysis. **Energy**, v. 210, p. 118646, nov. 2020.

- YANG, Y. et al. Characterisation of waste derived intermediate pyrolysis oils for use as diesel engine fuels. **Fuel**, v. 103, p. 247–257, jan. 2013.
- YANG, Y. et al. Intermediate pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste and rheological study of the pyrolysis oil for potential use as bio-bitumen. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 390–399, jun. 2018.
- YOSHIZAWA, N. XRD evaluation of CO₂ activation process of coal- and coconut shell-based carbons. **Fuel**, v. 79, n. 12, p. 1461–1466, out. 2000.
- ZHANG, H. et al. Selective low-temperature pyrolysis of microcrystalline cellulose to produce levoglucosan and levoglucosenone in a fixed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 484–490, dez. 2017.
- ZHANG, J. et al. Catalytic Deoxygenation of Bio-Oil Model Compounds over Acid–Base Bifunctional Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 4, p. 2608–2621, 1 abr. 2016.
- ZHANG, J.; CHOI, Y. S.; SHANKS, B. H. Catalytic deoxygenation during cellulose fast pyrolysis using acid–base bifunctional catalysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 20, p. 7468–7476, 2016.
- ZHANG, L.; XU, C. (CHARLES); CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969–982, maio 2010.
- ZHAO, H. et al. Study on the Transformation of Inherent Potassium during the Fast-Pyrolysis Process of Rice Straw. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 10, p. 6404–6411, 15 out. 2015.
- ZHOU, J. et al. Formation of styrene monomer, dimer and trimer in the primary volatiles produced from polystyrene pyrolysis in a wire-mesh reactor. **Fuel**, v. 182, p. 333–339, out. 2016.
- ZULKANIA, A.; HANUM, G. F.; SRI REZKI, A. The potential of activated carbon derived from bio-char waste of bio-oil pyrolysis as adsorbent. **MATEC Web of Conferences**, v. 154, p. 01029, 2018.

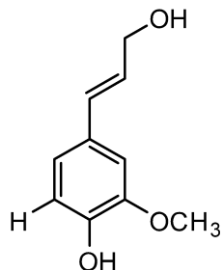
7 MATERIAL SUPLEMENTAR

7.1 Figuras

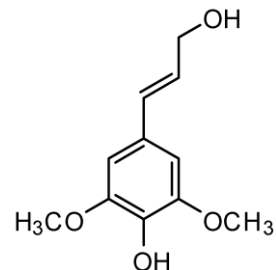
A) Monômeros da lignina



Álcool cumarílico

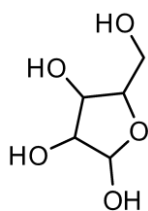


Álcool coniferílico

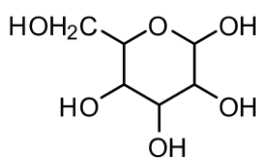


Álcool sinapílico

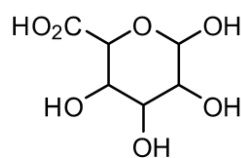
B) Monômeros da hemicelulose



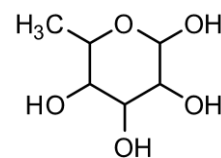
Pentoses



Hexoses

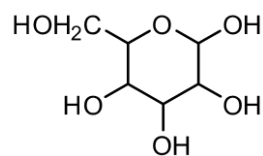


Ácidos urônicos



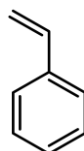
Deoxihexoses

C) Monômero da celulose



B-D-Glucose

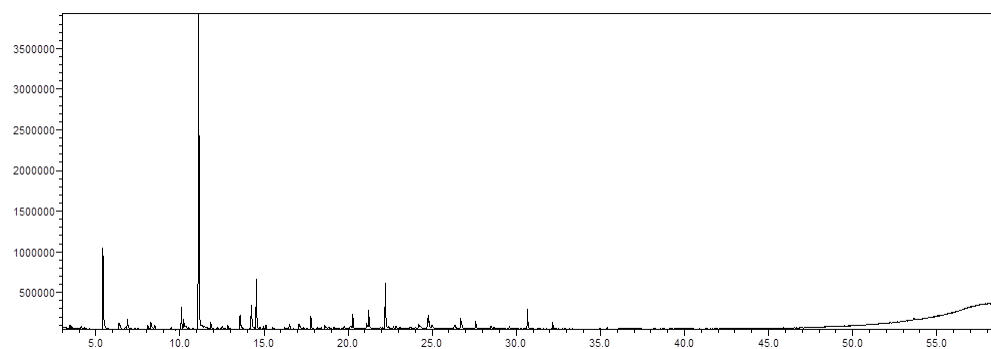
D) Monômero do poliestireno



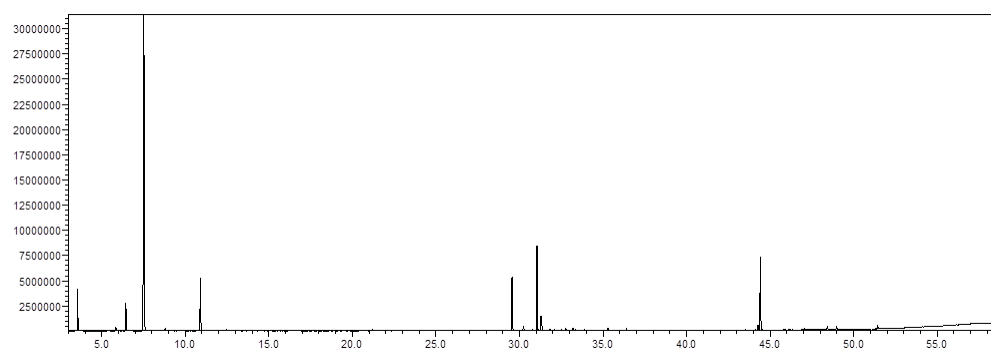
Estireno

Figura 20. Monômeros dos biopolímeros e do poliestireno utilizados nos ensaios de pirólise.

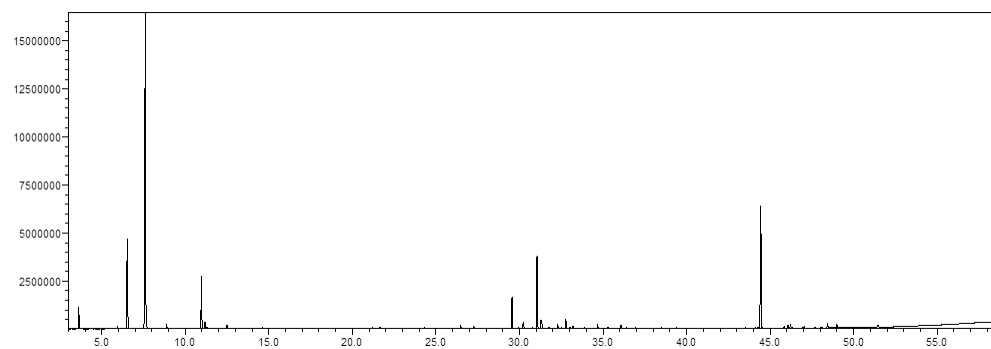
(B)



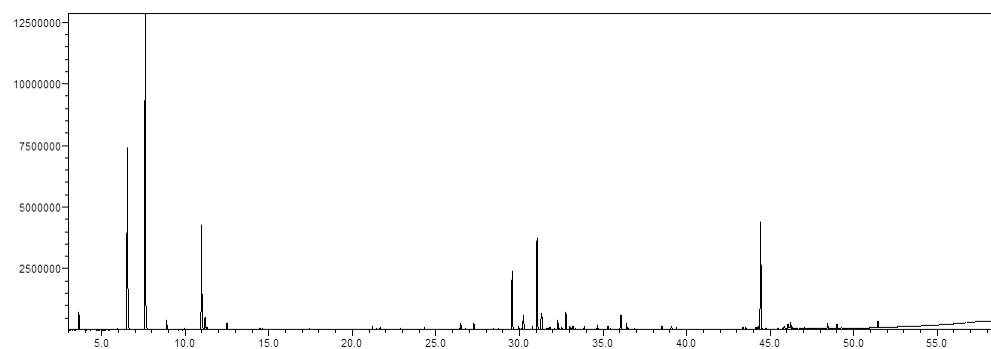
(PS)



(BPS)



(BPSC5)



(BPSC5A4)

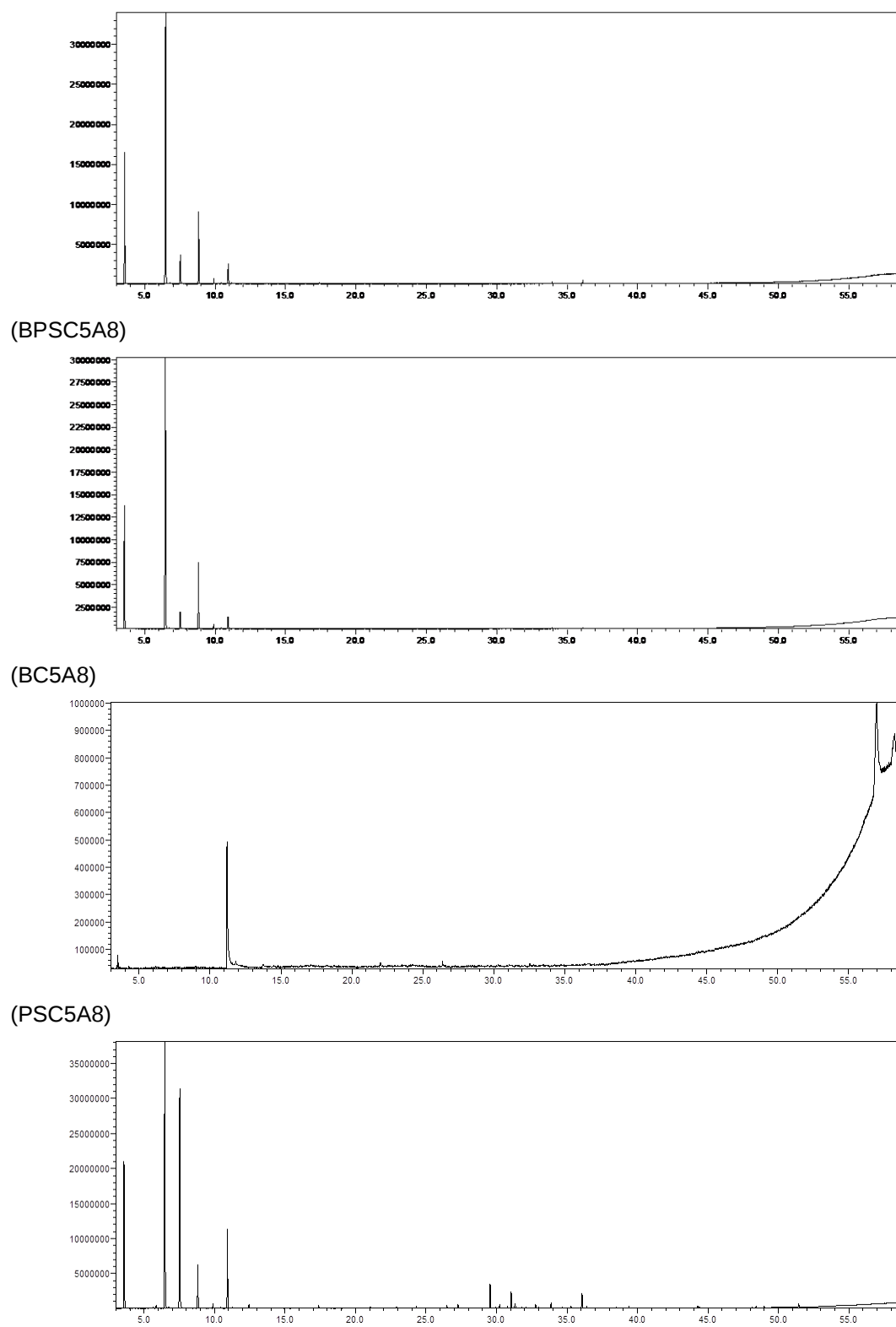


Figura 21. Cromatogramas dos bio-óleos obtidos nos ensaios de pirólise (B, PS), co-pirólise (BPS), e pirólise catalítica (BPSC5, BPSC5A4, BPSC5A8, BC5A8 e PSC5A8).

7.2 Tabelas

Tabela 12. Área relativa porcentual do cromatograma da fase orgânica dos bio-óleos dos ensaios B, BPS, BPSC5, BPSC5A4 E BPSC5A8.

Nome	B	BPS	BPSC5	BPSC5A4	BPSC5A8
2,2-dimethoxy-butane	0,35				
toluene	0,16	2,14	1,54	17,7	18,05
cyclopentanone	0,17				
1,1-dimethoxybut-2-ene	0,16				
furfural	11,4				
furfuryl alcohol	1,31				
xylene	0,29			56,41	59,68
ethylene glycol diacetate	1,33				
2-methyl-cyclopenten-1-one	0,54				
2-cyclohexen-1-one	0,12				
2,5-dimethoxy-2-methyl-thf	0,31				
4-oxo-5-methoxy-2-penten-5-olide	2,31				
5-methyl-furfural	1,1				
2-methyl-penten-3-one	0,19				
phenol	38	0,76	0,97	0,15	
1,3-cyclohexadione	0,28				
tetrahydrofurfuryl alcohol	0,98				
1-methoxy-4-methyl-benzene	0,34				
2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	0,4				
2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0,42				
cresol	4,84				
2-methoxy-phenol	5,65	0,12	0,12		
2-methyl- benzofuran	0,55				
3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	0,28				
ethyl-phenol	0,54				
xlenol	0,9				
4-methoxy-3-methyl-phenol	0,16				
p-creosol	1,5				

4,7-dimethyl-benzofuran	0,22			
2,3-dihydro-benzofuran	0,45			
p-ethyl-guaiacol	1,58			
5-acetoxymethyl-2-furaldehyde	0,68			
4-ethenyl-2-methoxy-phenol	1,88			
2,6-dimethoxy-phenol	5,22			
2-methoxy-4-(2-propenyl)-phenol	0,19			
2-methoxy-4-propyl-phenol	0,22			
3-methoxy-benzoic acid, methyl ester	0,44			
3-methyl-1h-indole	0,21			
4-hydroxy-benzoic acid, methyl ester	0,85			
1,2,3-trimethoxy-benzene	0,59			
2-methoxy-4-(1-propenyl)-, E-phenol	0,85			
4-hydroxy-benzoic acid, methyl ester	0,55			
5-tert-butyl-1,2,3-benzenetriol	0,61			
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone	0,23			
4-methyl-2,5-dimethoxy-benzaldehyde	0,86			
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	0,61			
Methoxy-eugenol	2			
1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)-1-butanone	0,81			
tridecanoic acid, methyl ester	0,18			
2,4-dimethyl-heptane			0,1	
2,4-dimethyl-1-heptene	0,22		0,11	0,15
propyl-cyclohexane			0,17	0,17
Ethyl-benzene	10,61	17,04		
Styrene	44,01	31,08	5,28	3,53
Isopropyl-benzene	0,47	0,81	11,8	11,89
2-phenyl-propene	5,27	8,38	3,55	2,27
3-phenyl-propene	0,33	0,72		
isotridecanol	0,13			
1,2,3-trimethyl-benzene			0,22	0,43
2-isopropyl-5-methyl-1-heptanol	0,12			

1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-benzene	0,31	0,5		
1,1'-(1,2-dimethyl-1,2-ethanediyl)bis-benzene	0,22			
1,3-diphenyl-propane	3,25			
1,2-diphenyl-cyclopropane	0,11	2,38		
1,1'-(1-methyl-1,3-propanediyl)bis-benzene	0,8			
1,1'-(1,2-ethenediyl)bis-benzene	0,11			
cyclopropyl-phenyl-methane	7,68	7,55		
2,3-diphenyl-butane	1,63	2,2		
1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl)bis-benzene	1,35			
trans-trans-1,4-diphenyl-1,3-butadiene	0,13	0,2		
1,1'-(1-butene-1,4-diyl)bis-, (z)-benzene	0,26	2,08		
2,5-diphenyl-1,5-hexadiene	0,33	0,28		
1,5-diphenyl-1-pentene	0,16			
2-phenyl-naphthalene	0,45	1,47	0,58	0,28
1,5-diphenyl-1,5-hexadiene	0,11			
9-phenyl-5h-benzo-cycloheptene	0,14			
1,1'-(1,4-butanediyl)bis-benzene	0,12			
2,3-dihydro-1h-indene	0,14			
1,5-diphenyl-1-pentene	0,34			
4'-phenyl-1,1':2',1''-terphenyl	0,24			
2,4-dimethyl-1-heptene		0,16		
3,5-diphenyl-1-pentene		0,1		
n-propyl-benzene		0,14	0,92	1,03
naphthalene		0,1	0,24	0,18
11-methyl-dodecanol		0,2		
2-isopropyl-5-methyl-1-heptanol		0,16		
Diphenyl-methane		0,14	0,17	0,12
1,3-diphenyl-propane		4,76		
E-stilbene		0,22		
[(3z)-4-phenyl-3-butenyl]-benzene		0,28		
9-ethenyl-anthracene		0,28	0,31	0,27
[(4e)-5-phenyl-4-pentenyl]-benzene		0,29		

2,3-dihydro-1h-cyclopenta[<i>l</i>]phenanthrene	0,3		
9-phenyl-5h-benzo-cycloheptene	0,31		
m-terphenyl	0,18		
3-(2-cyclopentenyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-1-propen	0,59		
1,7-diphenyl-4-(3-phenylpropyl)-heptane	0,21		
1,3,5-triphenyl-benzene	0,6		
2-phenyl-butane		0,15	0,14
n-butyl-benzene		0,11	0,11
methyl-naphthalene		0,14	0,12
bibenzene		0,13	
2,3,4-trimethyl-hexane			0,15
1,1' - (1-ethenyl-1,3propanediyl)bis-benzene			0,18

Tabela 13. Área relativa porcentual do cromatograma dos bio-óleos dos ensaios PS, BC5A8 E PSC5A8.

Nome	PS	BC5A8	PSC5A8
toluene	4,09		14,49
Propyl-cyclohexane			0,11
2,4-dimethyl-heptene	0,44		0,3
Ethyl-benzene	3,68		
Xylene			32,50
styrene	47,25		26,56
Isopropyl-benzene	0,37		4,1
α -methyl-styrene	6,77		7,79
n-propenyl-benzene			0,14
n-Propyl-benzene			0,45
1,3,5-trimethyl-benzene			0,14
n-butyl-benzene			0,14
naphthalene			0,32
2-methyl-naphthalene			0,11
biphenyl			0,15
Diphenyl-methane			0,2
Diphenyl-ethane			0,28
2,3-diphenyl-butane	2,73		0,36
1,3-diphenyl-propane	6,89		2,24
1,3-diphenyl-butane	0,61		0,4
Cis-1,2-diphenyl-ethylene	0,12		0,16
Cyclopropyl-phenyl-methane			1,5
Diphenyl-cyclopropane			0,58
1,4-diphenyl-butane	0,22		0,1
1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene	0,21		
1,3,-diphenyl-butene	0,26		0,39
1,4-diphenyl-butene	0,36		
α -butyl-styrene	0,11		
9-ethenyl-anthracene	0,24		0,51
1,5-diphenyl-pentene	0,35		0,17
2-phenyl-naphthalene			1,62
1,2-diphenyl-cyclopent-2,4-diene			0,16
p-terphenyl			0,17
9-Phenyl-5H-benzocycloheptene	0,1		
1,3,5-triphenyl-benzene	0,39		0,38
2,2-dimethoxy-buthane		1,27	
phenol		28,28	