



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

**PIRÓLISE DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*) – AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO E  
DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FRAÇÃO ORGÂNICA**

**Aluna: Iara Sousa Silveira**

**Orientadora: Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira**

**PALMAS – TO  
2012**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA**

**PIRÓLISE DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*) – AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO E  
DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FRAÇÃO ORGÂNICA**

**Aluna: Iara Sousa Silveira**

**Orientadora: Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal do Tocantins como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Agroenergia (Tecnologias da Transformação).**

**PALMAS – TO  
2012**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Biblioteca da Universidade Federal do Tocantins**  
**Campus Universitário de Palmas**

---

**S587p** Silveira, Iara Sousa

Pirólise de pequi (*Caryocar brasiliense*) – Avaliação do rendimento e da caracterização química da fração orgânica / Iara Sousa Silveira. - Palmas, 2012.

63f.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em 28 de setembro de 2012.

Linha de pesquisa: Tecnologias de obtenção de biocombustível.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira.

1. Pequi. 2. Pirólise. 3. Rendimento. I. Eliza Gama Vieira, Gláucia. (orientador) II. Universidade Federal do Tocantins. III. Título.

**CDD 660.6**

---

**Bibliotecária: Emanuele Santos**

**CRB-2 / 1309**

**TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizada desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.**

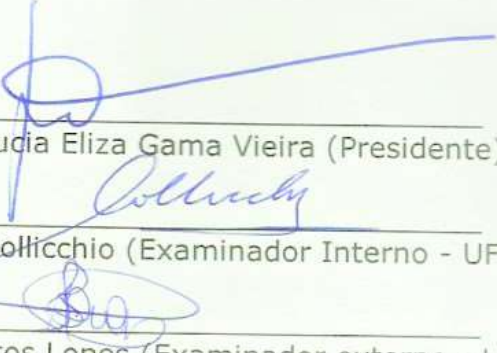


UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE PALMAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROENERGIA

**PIRÓLISE DE PEQUI (*Caryocar brasiliense*) – AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO E  
DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FRAÇÃO ORGÂNICA**

**Aluno: Iara Sousa Silveira**

**COMISSÃO EXAMINADORA**



Dra. Gláucia Eliza Gama Vieira (Presidente)  
Dr. Erich Collicchio (Examinador Interno - UFT)  
Dra. Ingridy Santos Lopes (Examinador externo - Unisuam)

**Data da Defesa: 28/09/2012**

As sugestões da Comissão Examinadora e as Normas PGA para o formato da Dissertação foram contempladas.

## DEDICATÓRIA

Aos meus avós  
Chico Ceará e Cecy Silveira.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que tiveram participação direta ou indireta para que este trabalho fosse realizado. Sem a ajuda preciosa de cada um, não seria possível a realização deste.

Aos meus pais, irmãos e avós.

Aos amigos, na saúde e na doença.

Aos queridos companheiros de LEDBIO e ao Marcelo Mendes.

Aos professores do curso de Agroenergia da Universidade Federal do Tocantins.

A orientadora, professora Gláucia Eliza Gama Vieira, pela oportunidade, dedicação e cobrança. Que mesmo com as dificuldades do caminho nunca desistiu de mim nem do meu trabalho.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A Universidade Federal do Tocantins.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa cedida.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	1
<b>ABSTRACT</b> .....	2
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	3
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	5
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	6
<b>OBJETIVOS</b> .....	9
Objetivo Geral .....	9
Objetivos Específicos .....	9
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	10
Fontes Alternativas de Energia .....	10
Biomassa .....	11
Pequi .....	13
Pirólise de Biomassa.....	15
Técnicas Analíticas .....	17
<b>CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA</b> .....	17
<b>CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA</b> .....	18
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
Coleta do Material Vegetal.....	20
Preparo da Amostra .....	22
<b>HIGIENIZAÇÃO E SECAGEM</b> .....	22
<b>MOAGEM</b> .....	23
<b>GRANULOMETRIA</b> .....	23
<b>SECAGEM</b> .....	23
Caracterização da Biomassa .....	23
<b>ANÁLISES IMEDIATAS</b> .....	23
Teor de Umidade .....	23
Teor de Cinzas .....	24
<b>EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO</b> .....	24
<b>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</b> .....	26
<b>PODER CALORÍFICO SUPERIOR</b> .....	26
Pirólise .....	26

Recuperação dos Produtos da Pirólise .....	28
Planejamento Experimental .....	30
Caracterização Físico-Química da Fração Orgânica .....	31
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>33</b>
Caracterização da Biomassa .....	33
Rendimento da Pirólise .....	37
Caracterização Físico-Química da Fração Orgânica .....	45
DENSIDADE .....	45
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE	
MASSAS .....	46
<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>55</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>61</b>



## RESUMO

A partir da crise energética de 1970 a energia passou a ser vista como um bem escasso, ou no mínimo, não inesgotável, tendo recebido muito investimento em pesquisa e desenvolvimento para alternativas renováveis de energia. Com esse argumento foi estudado o pequi, que é fruto nativo do Cerrado brasileiro, para sua exploração energética. Este trabalho teve por objetivos obter a fração orgânica, a partir da aplicação do processo de pirólise na biomassa pequi, bem como avaliar o rendimento do processo de pirólise aplicado a biomassa pequi, aos níveis de temperaturas de patamar 450° C e 550° C, taxas de aquecimento de 10° C/min e 30° C/min, e tempo de permanência da biomassa a temperatura do patamar de 120 minutos e 180 minutos. Caracterizar quimicamente a fração líquida orgânica obtida a partir da análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e da análise de densidade, bem como caracterizar a biomassa aplicada ao processo realizando as seguintes análises: umidade, cinzas, poder calorífico, extração do óleo vegetal e TGA. Na fração orgânica foram obtidos 42 compostos orgânicos diferentes, apresentando o maior rendimento igual a 37,57% (m/m) nas seguintes condições: temperatura de 450°C, 30° C/min de taxa de aquecimento e 180 minutos de tempo de reação, indicativo de continuidade dos estudos para essa situação ótima. Os grupos funcionais encontrados indicam a possibilidade de aplicação da mesma nos seguintes setores: energia (hidrocarbonetos, ácidos graxos e fenóis) e indústrias químicas (ácidos graxos).

**Palavras-chave:** pequi, pirólise, rendimento, cromatografia gasosa.

## ABSTRACT

Since the energy crisis of 1970 power was seen as a scarce, or at least not inexhaustible, and received a lot of investment in research and development for renewable energy alternatives. With this argument was studied pequi, which is the fruit of the native Brazilian Cerrado, for energy exploration. This study aimed to obtain the organic fraction from the application of pyrolysis process on the biomass pequi and evaluate the performance of the process pyrolysis applied to biomass pequi, levels of temperature threshold 450 ° C and 550 ° C, rates heating rate 10 ° C / min and 30 ° C / min and residence time of the biomass temperature level of 120 minutes and 180 minutes, characterize in terms of physicochemical fraction organic liquid obtained from the gas chromatography analysis aclopada the mass spectrometry and density analysis, and characterize the biomass applied in the process performing the following analyzes: moisture, ash, calorific value, vegetable oil extraction and TGA. In the organic fraction was obtained 42 organics different, with the highest yield equal to 37.57% (w/w) to the organic fraction under the following conditions: temperature 450° C, 30° C/min heating rate and 180 minute time reaction indicative of continuing studies for this situation great. Functional groups indicated the possibility of application the same in the following sectors: energy (oil, fatty acids and phenols) and chemical (fatty acids).

**Key words:** pequi, pyrolysis, performance of pyrolysis process and gas chromatography.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** – (e) Pequi na planta, (c) fruto aberto e (d) corte longitudinal com as partes do fruto.

**Figura 2** – Localização das plantas mães dos pequis.

**Figura 3** – Fluxograma das etapas do processo

**Figura 4** – Extrator do tipo Soxhlet para determinação da fração lipídica da biomassa.

**Figura 5** – Rotaevaporador para recuperação do solvente e purificação da fração oleosa.

**Figura 6** – Tubo reator com a biomassa alojada no centro e isolada por lã de quartzo.

**Figura 7** – Reator de pirólise de leito fixo bipartido EDG acoplado ao conjunto de vidrarias.

**Figura 8** – Fração orgânica (acima) e aquosa (abaixo) no funil de decantação.

**Figura 9** – Separação das frações aquosa e orgânica.

**Figura 10** – Lavagem das vidrarias com hexano para recuperação de fração orgânica.

**Figura 11** – Esquema do sistema experimental utilizado na pirólise de pequi.

**Figura 12** – Teor de umidade na amostra de pequi.

**Figura 13** – Teor de cinzas em triplicata de pequi.

**Figura 14** – Teor de fração de óleo vegetal em triplicata de pequi.

**Figura 15** – TGA-DTA da amostra de pequi.

**Figura 16** – Diagrama Pareto obtido do experimento 2<sup>3</sup> para obtenção da Fração Sólida da pirólise de pequi.

**Figura 17** – Diagrama Pareto obtido do experimento 2<sup>3</sup> para obtenção da fração orgânica da pirólise de pequi.

**Figura 18** – Diagrama Pareto obtido do experimento 2<sup>3</sup> para obtenção da fração gasosa da pirólise de pequi.

**Figura 19** – Diagrama de Pareto obtido do experimento 2<sup>3</sup> para obtenção da fração aquosa da pirólise de pequi.

**Figura 20** – Superfície de resposta para obtenção de fração sólida da pirólise de pequi, com os fatores temperatura ( $T_{prtr}$ ) e tempo de permanência no patamar (tempo).

**Figura 21** – Superfície de resposta para obtenção de fração orgânica da pirólise de pequi, com os fatores temperatura ( $T_{prtr}$ ) e tempo de permanência no patamar (tempo).

**Figura 22** – Superfície de resposta para obtenção de fração gasosa da pirólise de pequi, com os fatores temperatura ( $T_{prtr}$ ) e taxa de aquecimento (taxa).

**Figura 23** – Superfície de resposta para obtenção de fração gasosa da pirólise de pequi, com os fatores temperatura ( $T_{prtr}$ ) e taxa de aquecimento (taxa).

**Figura 24** – Gráfico do percentual de área dos grupos funcionais dos constituintes do bioóleo. Condições: Cromatograma 1 – 450° C, 120 min, 10° C/min; Cromatograma 2: 550° C, 120 min, 10° C/min; Cromatograma 3: 450° C, 180 min, 10° C/min; Cromatograma 4: 550° C, 180 min, 10° C/min; Cromatograma 5: 450° C, 120 min, 30° C/min; Cromatograma 6: 550° C, 120 min, 30° C/min; Cromatograma 7: 450° C, 180 min, 30° C/min; Cromatograma 8: 550° C, 180 min, 30° C/min.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Composição centesimal de pequi por diferentes pesquisadores.

**Tabela 2** – Níveis e fatores empregados no Planejamento Experimental para a pirólise do pequi.

**Tabela 3** – Ordem de realização dos experimentos no fatorial 2<sup>3</sup>.

**Tabela 4** – Caracterização do pequi: umidade, cinzas, extração e poder calorífico.

**Tabela 5** – Variação de massa e intervalos de temperaturas obtidos nas curvas TGA/DTA da amostra da biomassa pequi.

**Tabela 6** – Resultado do experimento 2<sup>3</sup> obtido para as frações sólida, orgânica, gasosa e aquosa da pirólise de pequi.

**Tabela 7** – Anova da produção da fração sólida, com  $R^2 = 0,99592$ .

**Tabela 8** – Anova da produção da fração sólida, com  $R^2 = 0,99882$ .

**Tabela 9** – Anova da produção da fração gasosa, com  $R^2 = 0,99311$ .

**Tabela 10** – Anova da produção da fração aquosa, com  $R^2 = 0,77341$ .

**Tabela 11** – Densidade de produtos de pequi e diesel mineral.

**Tabela 12** – Compostos identificados na análise de GC/MS e suas porcentagens de área em cada tratamento (cromatograma).

## INTRODUÇÃO

A crise energética da década de 1970, que abalou as estruturas energéticas dos países economicamente desenvolvidos devido ao aumento do valor do barril de petróleo, abriu margem para discussão do problema em questão, pondo em cheque a dependência de energia, que poderia ser determinante para a formação de um novo tipo de crescimento econômico. A partir de então a energia passou a ser vista como um bem de consumo escasso, ou no mínimo, não inesgotável, tendo sido observado desde então um forte investimento em pesquisa e desenvolvimento em torno das possibilidades de energias renováveis (MARQUES, 2007).

Estas energias são produzidas pelo calor do sol, pela força do vento ou da água. Consequentemente, uma das suas vantagens é o fato de poderem ser utilizadas localmente evitando a grande dependência de externos, podendo a despesa energética ser diminuída, relativamente, dos países produtores de petróleo e gás natural (MARQUES, 2007).

A biomassa também é a fonte de energia renovável que tem recebido bastante investimento em pesquisa. Esta pode ser definida como a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura (e pecuária), florestas e indústrias conexas, assim como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos (SAIAO, 2009). O material de estudo do presente trabalho é uma

biomassa vegetal que pode ser tratada como produto ou resíduo de floresta, o pequi.

O pequi é um fruto característico do Cerrado brasileiro, o bioma nacional que mais tem despertado interesse para o fornecimento de frutas em grande parte do mundo. Seu manejo é majoritariamente extrativista, onde seus frutos são coletados diretamente do chão e podem ser vendidos ou consumidos. O sertanejo do cerrado brasileiro aprecia muito o fruto cozido. Além disso, a espécie pode ser largamente empregada em programas de revegetação de áreas degradadas e em programas de renda familiar (SANTOS *et al*, s/d).

Apesar da importância desta espécie para as comunidades do Cerrado, o aproveitamento mais sensato desta fonte natural de recursos não ocorre atualmente, talvez pela falta de estudos sobre tecnologias de aproveitamento sustentável (PINTO, 2010).

Atualmente a maior demanda da fruta está em atender ao setor alimentício, onde a polpa é consumida e o caroço oleaginoso é descartado, sendo mais um ponto importante para obtenção de biocombustível a partir dessa biomassa. Os processos aos quais um material pode ser aplicado para obtenção de biocombustíveis são os mais variados possíveis, dependendo do produto final desejado e da matéria-prima de origem. O pequi, por exemplo, pode ter o óleo vegetal extraído por conversão por esterificação e/ou transesterificação em biodiesel, seus resíduos podem ser transformados em carvão, ou ainda à qualquer parte do fruto poderia ser aplicado processo de pirólise, onde o material sofre degradação térmica produzindo frações possivelmente combustíveis de sólidos, líquidos e gases, ou algum tipo de produto químico.

No presente trabalho será tratado o processo de pirólise, pois se acredita que possa ser uma tecnologia promissora para o desenvolvimento de biocombustíveis a partir de diversas biomassas. O processo de pirólise pode ser dividido em duas vertentes principais, a pirólise convencional (lenta) e a pirólise rápida, e se diferenciam entre si através de variáveis como taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e gasosa, e dos produtos desejados. A pirólise tradicional é direcionada principalmente para a produção de

carvão, enquanto que a pirólise rápida, um processo avançado onde se controlando os parâmetros do processo, podem-se obter quantidades significativas de bio-óleo (VIEIRA *et al*, 2011).

Utilizar o pequi para a produção de biocombustível é relevante por diversos motivos, dentre eles o fato de que a planta sofre risco quanto à preservação e variabilidade genética, quando o Cerrado sofre intensiva devastação pela agricultura e pecuária, queimadas, além do extrativismo intensivo poder gerar perda de material genético, já que os frutos de boa qualidade são coletados e consumidos (ou comercializados), o que impede a reprodução natural a partir destes (LONDE, 2010).

O óleo do pequi já está em estudo para a produção de biocombustível e lubrificante, através de estudos realizados pela Universidade de São Paulo de Ribeirão Preto. As pesquisas apontam que quando misturado ao diesel comum, o biodiesel de pequi foi capaz de reduzir em 30% a emissão de poluentes. O combustível foi testado em carros, caminhões, tratores, geradores de energia elétrica e locomotivas (LONDE, 2010).

Obter biocombustível desta biomassa extrativista pode garantir mais uma fonte alternativa de energia, diminuindo a dependência de combustível de origem fóssil. Muitas outras matérias-primas já estão sendo estudadas para este fim, como soja (OLIVEIRA, 2010), dendê (CAMARA, 2009) e macaúba (VIEIRA *et al*, 2012). E sempre que uma nova fonte é oferecida, menos petróleo é necessário para o consumo humano, no planeta Terra já tão desgastado.



## OBJETIVOS

### Objetivo Geral

Aplicar o processo de pirólise à biomassa pequi (*Caryocar brasiliense*), e avaliar o rendimento da fração orgânica, a composição química e o potencial de obtenção de bioprodutos para indústria química e de energia.

### Objetivos Específicos

- Aplicar o processo de pirólise nas temperaturas de patamar 450° C e 550° C, taxas de aquecimento de 10° C/min e 30° C/min, e tempo de permanência da biomassa a temperatura do patamar de 120 minutos e 180 minutos, e avaliar o rendimento do processo para obtenção da fração orgânica;
- Caracterizar a biomassa do ponto de vista físico-químico;
- Caracterizar quimicamente a fração orgânica a partir da análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas;
- Avaliar o potencial de aplicação da fração orgânica para obtenção de bioprodutos aplicados a indústria química e de energia.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### Fontes Alternativas de Energia

Desde a sua primeira moradia, as cavernas, o homem tem usado a biomassa para produção de energia, e a mais utilizada era a madeira para ser queimada e fornecer calor. Neste caso, o fogo era a única forma de suprimento energético utilizado. A partir deste início, com a fogueira, há mais de 500 mil anos, a biomassa lenhosa atendeu com eficácia as necessidades energéticas domésticas, e com o passar das épocas o fogo foi sendo utilizado também para a produção cerâmica e metalúrgica. A partir do século XVIII teve início a exaustão das reservas de lenha em boa parte da Europa Ocidental, que foi determinante para o início da exploração do carvão mineral, que junto com a máquina a vapor desencadearam a Revolução Industrial (BNDES, 2008).

A partir da Revolução Industrial surgiu a preferência pelo emprego da energia oriunda de fonte não renovável, como petróleo e derivados (SOARES *et al*, 2006). O principal objetivo da utilização de combustíveis de origem fóssil é a movimentação de automotores, já que garantem maiores rendimentos de motor. Entretanto, esses combustíveis apresentam a desvantagem de não serem renováveis e contribuírem para o aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, o que pode causar alterações climáticas por todo o globo.

Por este motivo, na década de 70 do século passado, foi criado, no Brasil, o programa de estímulo a produção de álcool para atender as necessidades de

mercado, o Proálcool, evitando o aumento da dependência externa de divisas quando houve, no mercado internacional, um grande aumento nos preços dos barris do petróleo (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010).

Na mesma década um projeto também incentivava pesquisas para o desenvolvimento de combustível substituto ao diesel mineral. As pesquisas acabaram revelando um novo combustível derivado de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional, porém com a vantagem de não ser tão prejudicial ao meio ambiente, o biodiesel. Na década de 80 o governo federal lançou o Programa de Óleos Vegetais que acabou constatando a viabilidade de utilização do biodiesel. Entretanto, a sua produção ainda apresentava altos custos, em relação ao óleo diesel, que acabou impedindo seu uso em maior escala. Atualmente os estados da nação estruturaram redes de pesquisa voltadas para inserir o biodiesel como opção de substituto ao diesel mineral (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010).

O governo federal, por meio do Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel, pretende diminuir o nível de desemprego e melhorar a distribuição de renda no país com a adoção desse biocombustível, que hoje já conta com obrigatoriedade de mistura ao diesel mineral, na bomba dos postos de abastecimento, de 5%, o que mostra que a aplicação de biocombustíveis atendem aspectos sociais, ambientais e econômicos (ALMEIDA *et al.*, 2004).

## **Biomassa**

A fonte de energia da qual variam as outras energias alternativas utilizadas pelo homem é a energia solar. Dela derivam a energia eólica, a hidroeletricidade e a biomassa. A energia eólica e a hidroelétrica são procedentes, respectivamente, do aquecimento da atmosfera e pelo ciclo hidrológico, consequência da absorção da energia solar dos diversos corpos d'água (VIEIRA, 2004).

A formação da biomassa deve-se ao processo fotossintético, onde a energia solar é armazenada na forma de ligações químicas estáveis que podem

ser posteriormente transformadas em outras formas de energia através da aplicação de processos de conversão como combustão direta, extração mecânica e por solvente, e processos bioquímicos e termoquímicos (VIEIRA, 2004).

O aumento das demandas de energia e aspectos ambientais tem dado bastante atenção à biomassa, que é considerada limpa pelo seu conteúdo insignificante de nitrogênio (N), enxofre (S) e cinzas, que resultam em menores quantidades de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxido de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e fuligem do que os combustíveis fósseis convencionais. Podendo também alcançar emissão zero de dióxido de carbono, quando o CO<sub>2</sub> liberado a partir biomassa for reciclado nas plantas pela fotossíntese (BALAT *et al.*, 2009).

A biomassa pode ser classificada de acordo com a sua diversidade biológica e a sua origem: madeira e biomassa lenhosa; herbácea e agrícola; aquática; resíduos animais e humanos; biomassa contaminada e resíduos de biomassa industrial; e outras misturas de biomassa (VASSILEV *et al.*, 2010).

Diferentes tipos de biomassa podem ser cultivados com o propósito expresso de produção de energia. Culturas que podem ser usadas para a produção de energia incluem cana de açúcar, milho, beterraba, grãos, capim-elefante, alga marinha e muitos outros (BALAT *et al.*, 2009).

Além da biomassa cultivada, que já é bastante trabalhada, possuindo muitos estudos no âmbito das tecnologias e toda uma logística de cultivo e transformação, sendo geradora de emprego no agronegócio, outra importante vertente nas fontes de biomassa para a produção de biocombustíveis são as biomassas extrativistas. Para a comunidade rural elas são também uma importante fonte de renda e a exploração de frutos, por exemplo, do cerrado, podem representar cerca de 60% da renda anual do trabalhador, com valores de \$500,00 por safra (ZARDO, 2008).

A utilização sustentável de produtos florestais não madeireiros (PFNM) tem grande apoio por integrar desenvolvimento regional e conservação da natureza, sendo estimulado através da comercialização de produtos elaborados a partir da matéria-prima extraída da natureza. Soma-se a isso o enriquecimento das áreas

com espécies nativas multifuncionais, podendo aumentar o potencial de um hectare de vegetação nativa, em relação às práticas de uso baseadas no desmatamento (UNB, 2009).

## **Pequi**

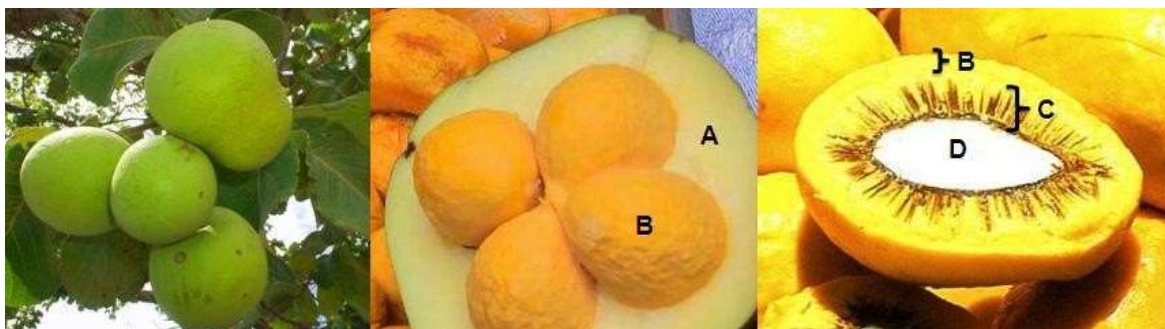
No Cerrado brasileiro, um dos principais produtos não madeireiros é o pequi (*Caryocar brasiliense*). O pequizeiro é uma frutífera abundante em praticamente todo o bioma, pertencente à família *Caryocaraceae*, ocorrendo também em zonas de transição entre Cerrado e Floresta Amazônica e a Caatinga, e nos encaves existentes na Amazônia e Mata Atlântica (LORENZI, 2002 *apud* ANTUNES *et al.*, 2006), sendo resistente a queimadas que são comuns na região do Cerrado.

A planta se distribui entre os estados da Bahia, Ceará, Goiás, Maranhão, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Piauí, Rio de Janeiro, São Paulo, Tocantins e no Distrito Federal. Desenvolve-se em solos pobres em nutrientes minerais e com elevado teor de alumínio, com resistência ao estresse hídrico (DUBOC, 2009). A espécie apresenta de 15-42 plantas/ha no Distrito Federal podendo alcançar um máximo de 180 plantas/ha (LEITE, 2006).

A floração das árvores do pequizeiro acontece depois da queda das suas folhas mais antigas e a produção de novos esporos se dá a partir de agosto. A produção de frutos tem início na época de chuvas, a partir do mês de setembro, podendo se prolongar até o mês de fevereiro do ano seguinte (LEITE, 2006).

O pequi (Figura 1), também conhecido como “ouro do cerrado” pelo seu valor econômico e nutricional, encontra-se maduro quando a sua casca, que permanece sempre verde-amarelada, amolece. Partida a casca encontra-se o fruto, com uma a cinco amêndoas tenras envoltas por uma polpa amarela, branca ou rósea, o verdadeiro atrativo da planta. O invólucro é revestido por uma polpa amarelada, pastosa, farinácea e oleaginosa. O peso médio do fruto foi em torno

de 120g, sendo que a casca (A) representa 82% do fruto, o endocarpo (C) 4,6%, a polpa (B) 7% e a amêndoa (D) cerca de 1% (DEUS, 2008).



**Figura 1** – (e) Pequi na planta, (c) fruto aberto e (d) corte longitudinal com as partes do fruto.

A Tabela 1 a seguir apresenta valores da composição centesimal de pequi por diferentes pesquisadores que estudaram o fruto.

**Tabela 1** – Composição centesimal de pequi por diferentes pesquisadores.

	ESTEVES <i>et al</i> , 2005	TACO, 2006	LIMA <i>et al</i> , 2007	MARIANO, 2008
Umidade (%)	48,47	66	41,5	48,5
Cinzas (g)	1,21	0,8	0,63	1,2
Proteínas (g)	2,52	2	3	3,2
Lipídeos (g)	31,1	18	33,4	37,8
Carboidratos (g)	16,67	13	11,45	9,3

Fonte: Adaptado de MARIANO (2008).

Do pequizeiro utilizam-se todas as suas partes com emprego específico. Da madeira fazem-se móveis, a casca produz tinta e o fruto é bastante utilizado na culinária do sertanejo e até nas grandes cidades. A polpa e a amêndoa tem um produto em comum, o óleo, que pode ter diversas utilidades nas indústrias de cosméticos (na formulação de cremes), limpeza (sabões), fármacos (mesmo sem a existência de informações de pesquisas) e também na produção de biocombustíveis e lubrificantes. Pesquisas realizadas na USP (Universidade de São Paulo) revelaram que quando o diesel mineral é misturado com o biocombustível produzido através do pequi, ele apresenta redução de 30% nas emissões de poluentes. Este combustível está em fase de testes em carros, caminhões, tratores, geradores de energia elétrica e locomotivas. O potencial combustível do pequi deve-se ao fato de ele apresentar uma vantagem

comparativa em relação a outras biomassas oleaginosas em termo de produção. Por exemplo, quando comparado com a soja, o pequizeiro pode produzir até 3200 L/ha de biodiesel, enquanto a primeira produz apenas 400L/ha (AQUINO, 2007; EMBRAPA, 2008; USP, 2005).

É claro que quando se fala em vantagem sobre a soja, ainda há uma enorme distância entre seu potencial e a possibilidade real de viabilização comercial de combustíveis de pequi, possivelmente pela falta de sistemas de produção e cultivos do pequizeiro (EMBRAPA, 2008).

Um projeto de lei foi decretado em 12 de fevereiro de 2010, na Assembléia Legislativa do Estado do Tocantins, tratando da derrubada do pé de pequi. O projeto proíbe a derrubada da planta assim como também as práticas que possam prejudicar a produtividade ou a vida do pequi, podendo sofrer sanções civis, penais e administrativas, além de multa e reparação do dano causado (TOCANTINS, 2010).

Também no Estado do Tocantins a região que conseguiu destaque de produção foi Nova Rosalândia, que libera cerca de 15 caminhões por semana carregados de pequi para o mercados de fora do estado e que leva o nome da Capital do Pequi do Estado do Tocantins, decretado em audiência da Assembléia Legislativa (TOCANTINS, 2010).

## **Pirólise de Biomassa**

A biomassa pode ser trabalhada por diferentes métodos para produzir combustíveis: mecânicos, biológicos e térmicos. A prensagem é o exemplo de processo de conversão mecânica. Os métodos biológicos são a fermentação e a digestão anaeróbica, e os principais processos térmicos são a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise. Os processos de conversão geralmente envolvem redução do conteúdo de água do material, fazendo com que seu potencial térmico aumente, preservando e melhorando as características de manuseio da biomassa (KIMURA, 2009).

Carbono e hidrogênio são formados na combustão devido a um conjunto de reações entre radicais livres presentes no combustível. Eles reagem com o oxigênio formando CO<sub>2</sub>, água e liberando calor útil. Na gaseificação a biomassa sólida se converte em um gás por meio da oxidação parcial a elevada temperatura. A liquefação é um tipo de hidrogenação onde a matéria orgânica é misturada com um solvente na presença de um catalisador sob alta pressão e temperatura moderada, onde se obtém um produto líquido. Por fim, a pirólise é um processo de conversão na ausência de agente oxidante onde a gaseificação não ocorre extensivamente (MESA *et al.*, 2003).

Aplicação de pirólise como forma de aproveitamento tem sido bastante estudada já que as condições de processo desta rota tecnológica podem ser adaptadas (otimizadas), procurando a maximização da fração que for a de principal interesse do trabalho desenvolvido. A pirólise é um processo termoquímico caracterizado pela ocorrência de reações químicas em faixas de temperaturas diferenciadas em atmosfera inerte. Podendo ser utilizada para a conversão de um variado leque de biomassas em produtos líquidos, sólidos e gasosos. Estes produtos podem ser aplicados para produção de vapor, eletricidade e novos combustíveis (SILVA, 2009; VIEIRA, 2004).

As reações que participam do processo pirolítico geram quatro produtos que são formados a partir do rompimento térmico das ligações, que são fração aquosa, fração orgânica, fração sólida e fração gasosa. A fração aquosa é formada por um líquido com 84% de água e 16% de compostos orgânicos que volatilizam da fração oleosa se condensando com a água formada. O óleo pirolítico é fonte de uma grande variedade de compostos químicos, com composição elementar similar a da biomassa de origem. A decomposição termoquímica da biomassa resulta numa mistura complexa de compostos orgânicos, viscosos, instável termicamente e suscetível à oxidação, e vários compostos químicos estão presentes em diferentes quantidades, como: ácidos, álcoois, compostos carbonílicos, ésteres, furanos, lactonas e fenóis, podendo variar dependendo das condições em que foi feita a pirólise, assim como da biomassa de origem. Já a fração sólida é composta de carbono elementar contendo também vários compostos inorgânicos (MARTINI, 2009).



Durante a pirólise as transformações ocorrem em consequência da influência da temperatura e de reações químicas que ocorrem em fase gasosa. Até a década de 70 os processos ocorriam em modo batelada preferencialmente. As principais incertezas referentes a esse tipo de processo estão relacionadas com a definição do tempo inicial, as reações que podem ocorrer na parede do tubo reator e a não uniformidade da temperatura em seu interior (VIEIRA, 2000; VIEIRA, 2004).

Em processos de pirólise as faixas de temperaturas empregadas ficam entre 350°C e 800°C, mais altas que aquelas aplicadas nos processos de liquefação. O processo é realizado, por definição, em atmosfera inerte, com ou sem a adição de catalisadores, onde compostos mais leves são convertidos em uma fração orgânica, ocorrendo reações radicalares, de hidrogenação e de condensação em fase gasosa que favorecem a formação de novas substâncias (VIEIRA, 2004).

As frações orgânica, sólida e gasosa, obtidas a partir dos processos de pirólise de biomassa apresentam, de uma forma geral, um poder calorífico considerável, na ordem de 8000 Kcal/kg, valores similares em relação às características físico-químicas aos combustíveis convencionais, bem como forte potencial para serem aplicadas para geração de energia elétrica e em veículos automotores. No entanto, é fundamental o desenvolvimento de pesquisas que objetivem a caracterização química e físico-química do bio-óleo obtido, e que promovam modificações sintéticas e de purificação, a fim de adequá-lo aos parâmetros adotados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), em nível de Brasil e aos padrões internacionais visando às aplicações citadas anteriormente (VIEIRA, 2004).

## **Técnicas Analíticas**

### CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Fazer a caracterização da biomassa é de suma importância já que os produtos da pirólise estão diretamente relacionados com a matéria-prima de origem, onde cada uma exibe características particulares quando pirolisado, devido a proporção de seus componentes.

As análises imediatas comumente realizadas são a determinação de umidade e de cinzas. A umidade corresponde a perda em peso sofrida pelo produto quando este é aquecido em condições na qual a água é removida (entretanto não é somente a água que é removida, mas também outras substâncias que volatilizam nas mesmas condições). As cinzas são os resíduos obtidos pelo aquecimento do produto em temperatura próxima de 900° C, mas nem sempre este resíduo representa toda substância inorgânica da amostra, pois alguns sais podem sofrer redução ou volatilização nesse aquecimento (IAL, 2008).

Para compreender a dinâmica do processo de pirólise e melhor explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação térmica é interessante o estudo da cinética da degradação térmica. Em geral essa informação pode ser conseguida a partir da curva de perda de massa fornecida pela Análise termogravimétrica (ATG). Uma análise térmica é realizada quando um grupo de técnicas onde uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo e da temperatura da amostra, sob atmosfera específica e programação controlada (SILVEIRA; VIEIRA, 2011).

### CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA

Uma importante análise que pode ser feita para caracterização de substâncias líquidas ou gasosas é a Cromatografia Gasosa. É uma análise de grande importância por que pode dar indicações importantes sobre o processo de pirólise e informações sobre estabilidade, toxicidade e qualidade do produto. Entretanto, nenhuma indicação pode ser determinada como padrão para frações oleosas de pirólise, já que as propriedades variam de acordo com a biomassa de origem (ALMEIDA, 2010).

Trata-se de um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel por uma fase estacionária sorvente, que pode ser líquida ou sólida. A separação resulta da diferença de velocidade dos componentes arrastados pela fase móvel pelas diferentes interações com a fase estacionária. A cromatografia deve ser utilizada para separar compostos que se volatilizam, ou seja, misturas cujos compostos tenham ponto de ebulição de até aproximadamente 300° C sendo termicamente estável nessa condição (SANTESTEVEAN, 2008).

Quando se acopla um Espectrômetro de Massas ao Cromatógrafo Gasoso pode-se ter a caracterização dos compostos orgânicos através de fragmentos iônicos produzidos pelo bombeamento de moléculas na fase de vapor com um feixe de elétrons de energia. Este modelo de ionização é chamado de Impacto Eletrônico. Após a ionização da amostra, as moléculas ou os seus fragmentos ionizados entram na área de análise do espectrômetro de massas, onde serão separados de acordo com a razão massa/carga ( $m/z$ ) (SANTESTEVEAN, 2008).

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Coleta do Material Vegetal**

Por ser uma árvore bastante comum, não houve dificuldades em selecionar uma área para a coleta do material vegetal. A área de coleta fica situada no cruzamento das avenidas LO 13 e NS 1 (um), como mostra a Figura 2. A quantidade de frutos foi de aproximadamente 4 quilos, para que, ao realizar o descasque, pudesse ser conseguido aproximadamente 1 quilo de caroço. Foram realizadas três coletas, com intervalo de um mês entre cada uma, para que houvesse tempo para o amadurecimento de mais frutos para serem coletados.



**Figura 2** – Localização das plantas mães dos pequis.

Os frutos selecionados foram os que se encontravam em solo, pois os frutos em estágio de maturação caem das árvores. Em seguida todo o material coletado foi encaminhado ao LEDBIO (Laboratório de Ensaio e Desenvolvimento em Biomassa e Biocombustíveis) para dar início aos trabalhos que resultaram nesta dissertação, de acordo com o fluxograma a seguir (Figura 3).

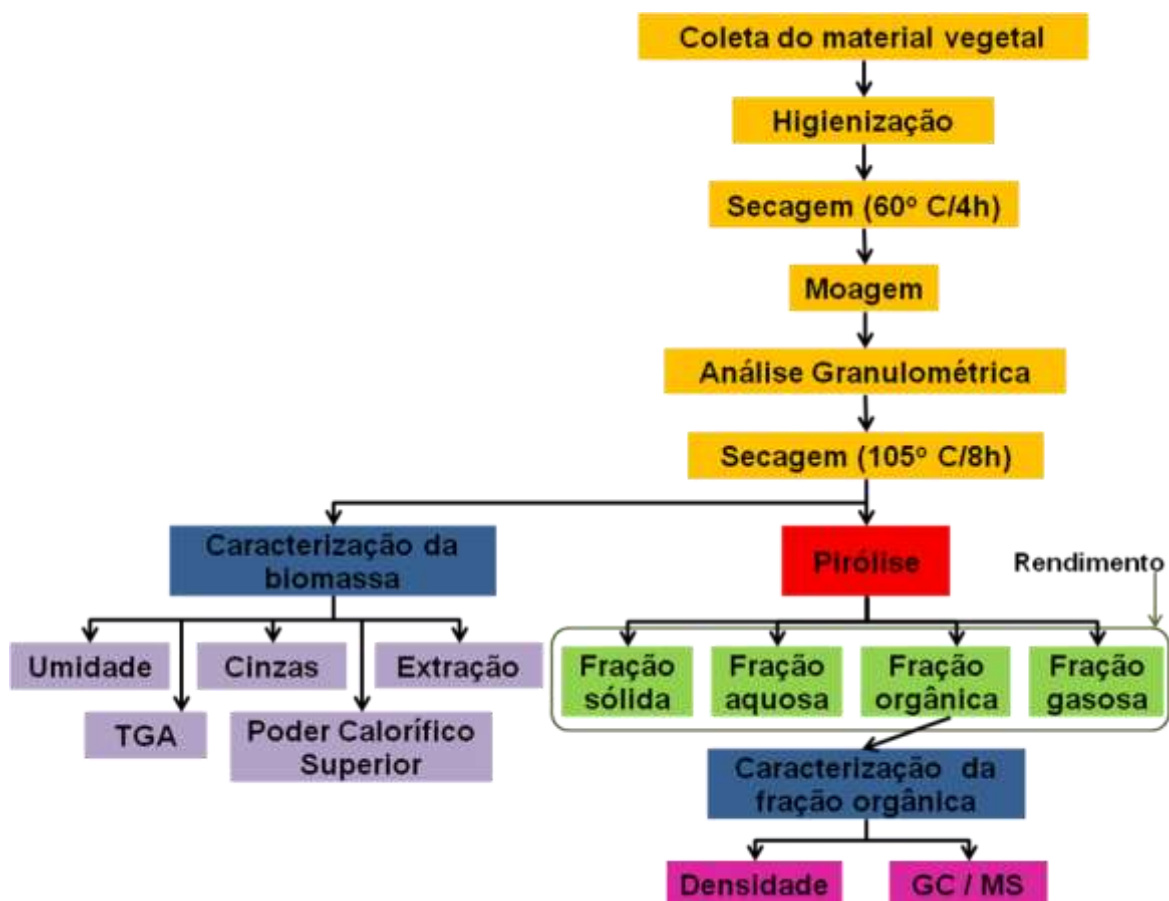


Figura 3 – Fluxograma das etapas do processo

## Preparo da Amostra

### HIGIENIZAÇÃO E SECAGEM (60° C/4h)

Todo o material coletado foi higienizado com água corrente. Os frutos foram descascados com utensílio de corte e as cascas foram retiradas, sendo utilizado para o presente trabalho apenas o caroço do fruto.

Em seguida os frutos foram quantificados e secos em estufa, segundo metodologia descrita em Aquino *et al.* (2009), à 60 °C durante 4 horas. Após a secagem, os frutos foram acondicionados em um dessecador, forrado com uma folha de papel alumínio, com furos, para esfriar durante 30 minutos, para em seguida serem pesados novamente apenas para controle da quantidade de material disponível.

## MOAGEM

A moagem dos frutos secos foi feita em duas etapas. Na primeira os caroços foram triturados em equipamento com lâminas de alta rotação. Nesta fase os caroços do pequi, que são bastante rígidos, se partiram facilitando a ação do moinho, na segunda etapa.

Em moinho de escala de bancada Marconi Modelo MA 630/1, foram colocadas frações de pequi laminados que foram triturados em potência máxima durante 5 minutos.

## GRANULOMETRIA

Após a moagem todo o material foi levado ao agitador magnético para separação das frações no tamanho pré-determinado do MESH 28. Todo o material igual ou menor a este foi reservado com a gravimetria determinada para realização da pirólise. Frações que ficaram maiores que MESH 28, foram tratadas no moinho novamente até que atingissem o tamanho de partícula desejado.

## SECAGEM (105° C/8h)

A amostra passa por mais uma secagem, desta vez a uma maior temperatura, para que durante a pirólise não haja grande quantidade de água formada no processo. E como o material a ser pirolisado é este que passa por uma segunda secagem, a mesma biomassa seca foi caracterizada.

## **Caracterização da biomassa**

### ANÁLISES IMEDIATAS

#### ✓ Teor de Umidade

A determinação da umidade foi feita segundo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). Onde 1g da amostra, em triplicata, de pequi foi adicionado a um cadinho de porcelana, com peso constante pré-determinado, aquecido em estufa à 105° C, durante 3 horas. Após esse período os cadinhos

foram postos em dessecador para esfriar por 30 minutos para posterior pesagem. Este procedimento foi repetido até o peso constante da amostra e o seu teor de umidade foi calculado seguindo a Equação 1 a seguir:

$$\% \text{ Umidade} = \left( \frac{A-B}{C} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

A = peso do cadinho + amostra antes do aquecimento;

B = peso do cadinho + amostra depois do aquecimento;

C = massa inicial de amostra.

#### ✓ Teor de Cinzas

A determinação das cinzas na amostra foi feita segundo a norma ISO 1171-1976, onde a amostra, em triplicata, passou por 30 minutos de aquecimento em mufla, a 815° C, em cadinhos de porcelana. Os cadinhos foram então acondicionados em dessecador para resfriar por 30 minutos para posterior pesagem. As massas eram registradas e o procedimento repetido até que os cadinhos atingissem peso constante. A Equação 2, a seguir, determina o teor de cinzas encontrado nas amostras de pequi:

$$\% \text{ Cinzas} = \left( \frac{D-E}{F} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

D = peso do cadinho + cinzas;

E = peso do cadinho vazio;

F = peso da amostra inicial.

#### EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A extração do material orgânica foi realizada utilizando extrator do tipo Soxhlet e mantas de aquecimento para balões volumétricos com capacidade de



250 ml, em triplicata com 10g de amostra (sólido) em cartuchos de papel e utilizando o hexano como solvente (Figura 4). O tempo de refluxo do solvente foi de 4 horas. Procurou-se não deixar o sólido em contato com o solvente por muitas horas para evitar que houvesse co-extração de componentes não-lipídicos e oxidação indesejada (BRUM, ARRUDA, REGITANO-D´ARCE, 2009).



**Figura 4** – Extrator do tipo Soxhlet para determinação da fração lipídica da biomassa.

Como ao final de um processo de extração sólido-líquido o solvente utilizado fica em contato com a fração extraída, fez-se necessário uma recuperação do solvente para minimizar a sua quantidade na fração oleosa, utilizando um rotaevaporador Fisatom (Figura 5). Este procedimento não tem 100% de eficácia, e por este motivo o balão com a fração extraída foi disposto em capela de exaustão até que o hexano residual fosse completamente eliminado.



**Figura 5** – Rotaevaporador para recuperação do solvente e purificação da fração oleosa.

O cálculo da porcentagem da fração do óleo vegetal foi feito da seguinte maneira: inicialmente os balões, devidamente identificados, tiveram suas massas registradas. Quando todo o hexano foi eliminado da fração oleosa, os balões

foram pesados novamente e suas massas foram registradas, e com o valor inicial da massa de amostra utilizada (10 gramas) pôde-se fazer o cálculo da porcentagem, segundo a Equação 3 a seguir:

$$\% \text{ Extrato lipídico} = \left( \frac{G-H}{10} \right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

G = peso do balão volumétrico + fração lipídica;

H = peso do balão volumétrico vazio;

### ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises térmicas foram feitas em um equipamento TA modelo SDT 2960, em atmosfera de ar sintético num fluxo de 100ml/min, a uma taxa de 10° C por minuto até alcançar 800°.

### PODER CALORÍFICO SUPERIOR

O poder calorífico do pequi foi determinado de acordo com o método ASTM D 240-09, utilizando o calorímetro marca Parr, modelo 1241. A análise foi realizada em parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

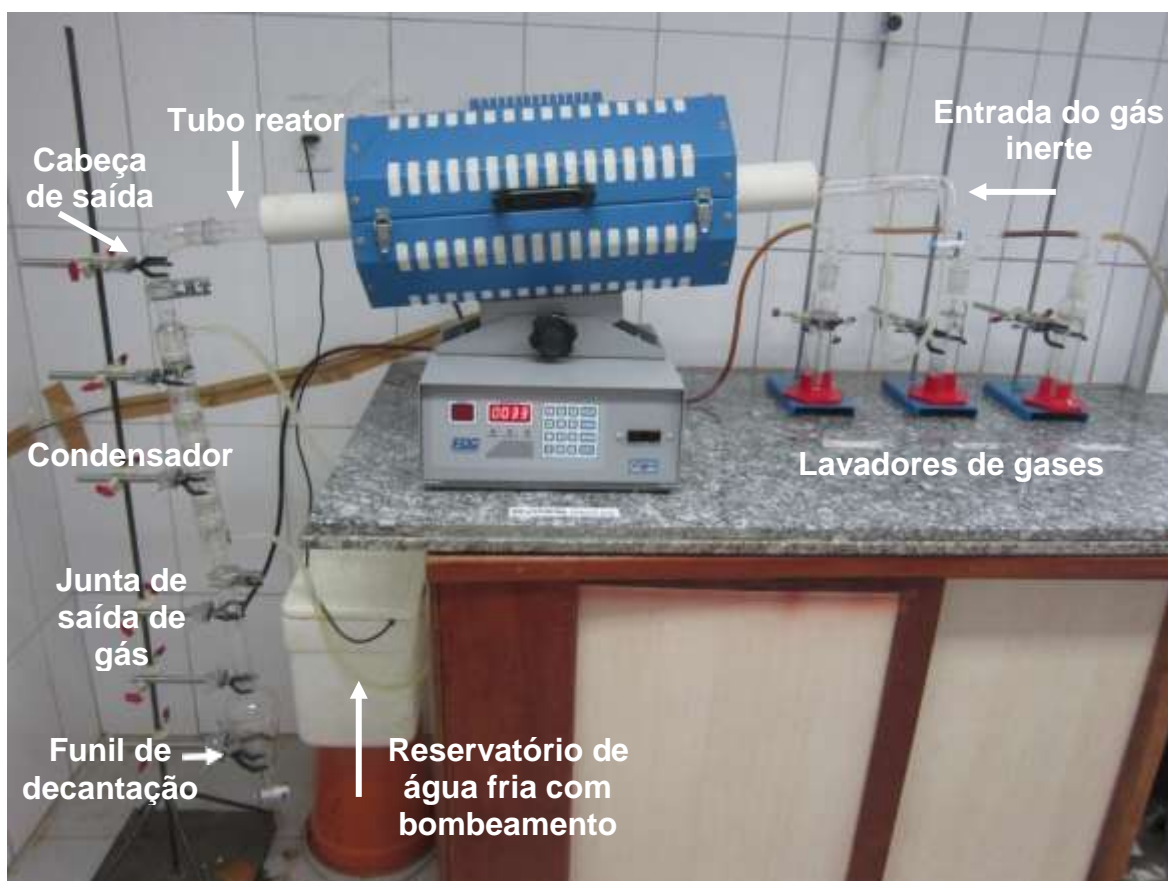
### Pirólise

A pirólise foi realizada em reator de leito fixo, em nível de bancada, da marca EDG Modelo FTHI Bipartido. Para a realização deste experimento foram desenvolvidos conjuntos de vidrarias desenhados especificamente para este forno sendo utilizado em local específico do laboratório. O conjunto de vidrarias conta com uma cabeça de entrada para o gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) utilizado como inertizante. Um tubo reator de quartzo, que resiste até 1200° C, onde fica concentrada a biomassa, que é isolada por duas porções de lã de quartzo para evitar que não seja carregada pelo gás como mostra a Figura 6. Ficou

determinado que a massa de pequi utilizado para a pirólise fosse de 30 gramas. Também fazem parte uma cabeça de saída que vai direcionar os produtos líquidos e gasosos da pirólise para o condensador, que consta com um sistema de circulação fechada de água fria, onde os gases que forem condensáveis mudam de fase e se juntam a fração líquida. Outra peça é a junta de saída dos gases não condensáveis, que está conectada a uma sequência de três lavadores de gases contendo água destilada em dois deles e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) no último, para que os gases possam ser descartados sem maiores danos ao ambiente. O sistema se completa com um funil de decantação, onde as frações aquosa e orgânica fazem a diferenciação de suas fases para posterior separação e quantificação. Todo o conjunto de vidrarias e o forno do reator estão identificados na Figura 7. Neste processo a fração sólida produzida fica no interior do tubo reator, e é quantificada algumas horas depois do final do processo de pirólise para que o sistema possa esfriar e assim ser feita a retirada do tubo e da fração.



**Figura 6** – Tubo reator com a biomassa alojada no centro e isolada por lã de quartzo.



**Figura 7** – Reator de pirólise de leito fixo bipartido EDG acoplado ao conjunto de vidrarias.

Com o sistema montado, o procedimento é inertizar o seu interior, carreando o gás nitrogênio por 15 minutos antes de o forno ser ligado. Ao final do processo também se mantém o gás ligado por mais 15 minutos para carreamento de eventuais frações que ainda estejam sendo formadas.

Os parâmetros aplicados como variáveis para a pirólise do pequi foram temperatura do patamar, tempo de residência da biomassa na temperatura do patamar e taxa de aquecimento do forno. As temperaturas utilizadas para o presente trabalho foram 450° C e 550° C, o tempo de residência da biomassa foram 120 minutos e 180 minutos e as taxas de aquecimento foram 10° C/min e 30° C/min.

### **Recuperação dos produtos da pirólise**

Na recuperação dos produtos da pirólise, a fração gasosa é perdida, sendo liberada ao ambiente depois de passar pelos lavadores de gases e o cálculo do seu rendimento é feito por diferença com a massa inicial das massas encontradas nas outras frações. As frações aquosa e orgânica estão juntas no funil de decantação (Figura 8), que é pra onde toda a fração condensável se direciona. Faz-se necessário um período de descanso para que as frações sejam perfeitamente separadas no funil para posterior retirada.



**Figura 8** - Fração orgânica (acima) e aquosa (abaixo) no funil de decantação.

A distinção destas frações é feita visualmente e a sua separação é feita primeiramente recolhendo a fração aquosa que, menos densa, fica na parte de baixo do funil (Figura 9). Em seguida a fração orgânica é recolhida. Ambas são armazenadas em frasco âmbar, previamente tarado, para em seguida fazer a quantificação das massas das frações.



**Figura 9** - Separação das frações aquosa e orgânica.

Para fazer o cálculo do rendimento dos produtos da pirólise também se faz necessária a recuperação da fração orgânica que fica retida nas paredes internas das vidrarias. Essa recuperação foi feita lavando essas vidrarias com hexano,

como mostra a Figura 10, e em seguida levada ao rotaevaporador para que fique apenas a fração orgânica que é posteriormente contabilizada para somar à massa da fração obtida no funil de separação.



**Figura 10** - Lavagem das vidrarias com hexano para recuperação de fração orgânica.

### Planejamento Experimental

O planejamento experimental foi realizado para avaliar os rendimentos dos produtos da pirólise (fração sólida, fração gasosa e fração orgânica) em relação aos parâmetros que foram aplicados. Os fatores que foram observados para determinar variação no rendimento foram temperatura de patamar ( $T_{prtr}$ ), tempo de permanência no patamar (tempo) e taxa de aquecimento do forno (taxa), como mostra a Figura 11. Já os níveis dos fatores são apresentados na Tabela 2. Para estudar a relação entre os níveis e fatores, foi empregado o experimento fatorial  $2^3$  (dois níveis por três fatores).



**Figura 11** – Esquema do sistema experimental utilizado na pirólise de pequi.

**Tabela 2** – Níveis e fatores empregados no Planejamento Experimental para a pirólise do pequi.

Fatores	Níveis	
	Mín (-)	Máx (+)
Temperatura do patamar (°C)	450	550
Tempo de permanência no patamar (min)	120	180
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	30

A aleatorização nos tratamentos é muito importante e foi realizada com programa estatístico *Statistic 7*, como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3** – Ordem de realização dos experimentos no fatorial 2<sup>3</sup>.

Ordem dos Tratamentos	Fatores/Níveis		
	Temperatura	Tempo	Taxa
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
8	+1	+1	+1
7	-1	+1	+1
4	+1	+1	-1
3	-1	+1	-1

### **Caracterização química da fração orgânica**

Optou-se por escolher aleatoriamente uma das amostras obtidas como sendo representativo para determinação da densidade da fração orgânica da pirólise de pequi. Isto foi necessário devido à pequena quantidade de fração obtida.

A densidade relativa foi determinada com auxílio de um picnômetro com capacidade para 10 mL e a temperatura da amostra era de 40° C. Foi necessário elevar a temperatura da fração orgânica por que à temperatura ambiente esta se encontra em estado sólido.

A caracterização físico-química foi feita por GC/MS, onde a análise qualitativa foi realizada através da caracterização química por cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massas por impacto de elétrons e analisador *íon trap* (GC-MS-EI-*Ion trap*). O equipamento é Varian 2200, utilizando hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 1 mL/min, temperatura do injetor de 300° C, *split* 1:50; coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária VF – 5 ms de 0,25 µm e programação de temperatura do forno de: isoterma a 40°C por 3 min, 40 a 300 °C, (isoterma final de 300 °C por 5 min) com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

No espectrômetro de massas as temperaturas do *manifold*, *íon trap* e *transfer line* foram de 60, 190 e 200 °C respectivamente. Foram analisadas as massa de 14 m/z (*Low Mass*) a 600 m/z (*High mass*) utilizando o modo de ionização por Impacto de elétrons automático (EI Auto).

Os picos foram identificados com o auxílio da uma database de espectros de massa (Biblioteca NIST - National Institute of Standards and Technology).



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

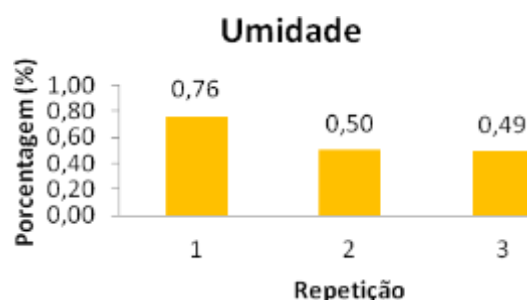
### Caracterização da biomassa

Os resultados da caracterização da biomassa em relação à umidade, cinzas, extração de fração lipídica e o valor do poder calorífico superior são apresentados na Tabela 4 a seguir.

**Tabela 4** – Caracterização do pequi: umidade, cinzas, extração e poder calorífico.

Análises	Valores obtidos por repetição (%)			Média (%)
	1	2	3	
Umidade	0,76	0,5	0,49	0,58
Cinzas	2,46	2,06	2,15	2,22
Extração	33,29	35,23	32,16	33,56
<b>Valor Absoluto (MJ/kg)</b>				
Poder Calorífico Superior				23,7

A caracterização ilustra o perfil da biomassa que vai passar por processo de transformação para dar origem a um novo produto. O teste de umidade, realizado em triplicata, apresentou valores de 0,76, 0,5 e 0,49%, com média de 0,58% (Figura 12). O fruto *in natura* apresenta valor de umidade por volta de 48,5% (MARIANO, 2008). Segundo Oliveira (2008), durante a pirólise há a formação de fração aquosa devido à água de constituição da biomassa de origem e a reações que desencadeiam na sua formação, por esse motivo o máximo de água livre deve ser removido, e também por que a grande concentração de água na biomassa interfere negativamente sobre o seu poder calorífico.



**Figura 12** – Teor de umidade na amostra de pequi.

A determinação de cinzas apresentou valores 2,46, 2,06 e 2,15%, com média de 2,22% (Figura 13). Em estudo realizado por Mariano (2008), foi encontrado valor para cinzas de 1,21% na polpa do pequi. Considerando que no presente trabalho foi utilizado também amêndoa e espinhos, é natural um valor elevado no teor das cinzas. Já para outras biomassas tem-se que a macaúba apresenta 4% de cinzas (OLIVEIRA, 2008), 2,8% no sabugo de milho e 2,9% no bagaço de cana (RAVEENDRAN, GANESH, KHILART, 1995).

Miranda (2011) afirma que quanto maior a quantidade de cinzas presente na biomassa, a energia disponível no combustível formado é reduzida proporcionalmente, podendo também acarretar em problemas operacionais, reduzindo a taxa de transferência de calor aumentando custos operacionais.



**Figura 13** – Teor de cinzas em triplicata de pequi.

A extração que representa a fração de óleo vegetal da biomassa registrou valores de 33,29, 35,23% e 32,16%, com média de 33,56% (Figura 14). Pinto (2010) realizou extração sólido-líquido nas mesmas condições e encontrou valor médio da extração de 33,11%, valor bem próximo ao encontrado no presente trabalho. Outros autores, trabalhando apenas com a polpa do pequi também

encontraram valores próximos como Lima *et al.* (2007), com 33,4%. Também valores inferiores como os de Esteves *et al.* (2005), 31,1%, e Taco (2006), 18%. O processo de pirólise aplicado a esse óleo vegetal pode ocorrer formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e aminas heterocíclicas (MARQUES, VALENTE, ROSA, 2009).



**Figura 14** – Teor de óleo vegetal em triplicata de pequi.

O poder calorífico superior foi superior, 23,7MJ/kg, em comparação a outras biomassas como casca de noz, 18,91MJ/kg, talo de girassol, 15,87MJ/kg e torta de soja, 18,30MJ/kg (EROL *et al.*, 2010).

A análise termogravimétrica (TGA) resultou no gráfico da Figura 15 que apresenta duas curvas. A curva em verde apresenta os níveis de degradação (%) da biomassa em relação ao aumento da temperatura (°C). Já a curva em azul ilustra mudanças na amostra, onde a variação da capacidade calorífica é registrada como o deslocamento de uma linha de base (um pico). A partir destas curvas puderam-se rearranjar os dados para preencher a Tabela 5 ilustrando os eventos onde ocorrem mudanças na amostra.

O primeiro evento representa a perda de água em temperatura em torno de 57,26° C, com percentual de perda de massa de 1,27%. Neste estágio também é possível que sejam degradados frações de material volátil mais leves. Na sequência são observados três eventos de decomposição de matéria orgânica, por volta de 265,45°, 340,61° e 464,6° C, com perdas de massa de 17,58%, 6,57% e 6,14% respectivamente. Em estudos realizados com casca de arroz e microalgas as faixas de temperaturas da degradação de material volátil foi

semelhante à encontrada no presente estudo, de 230-500° C para a casca de arroz e 180-540° C para micro algas.

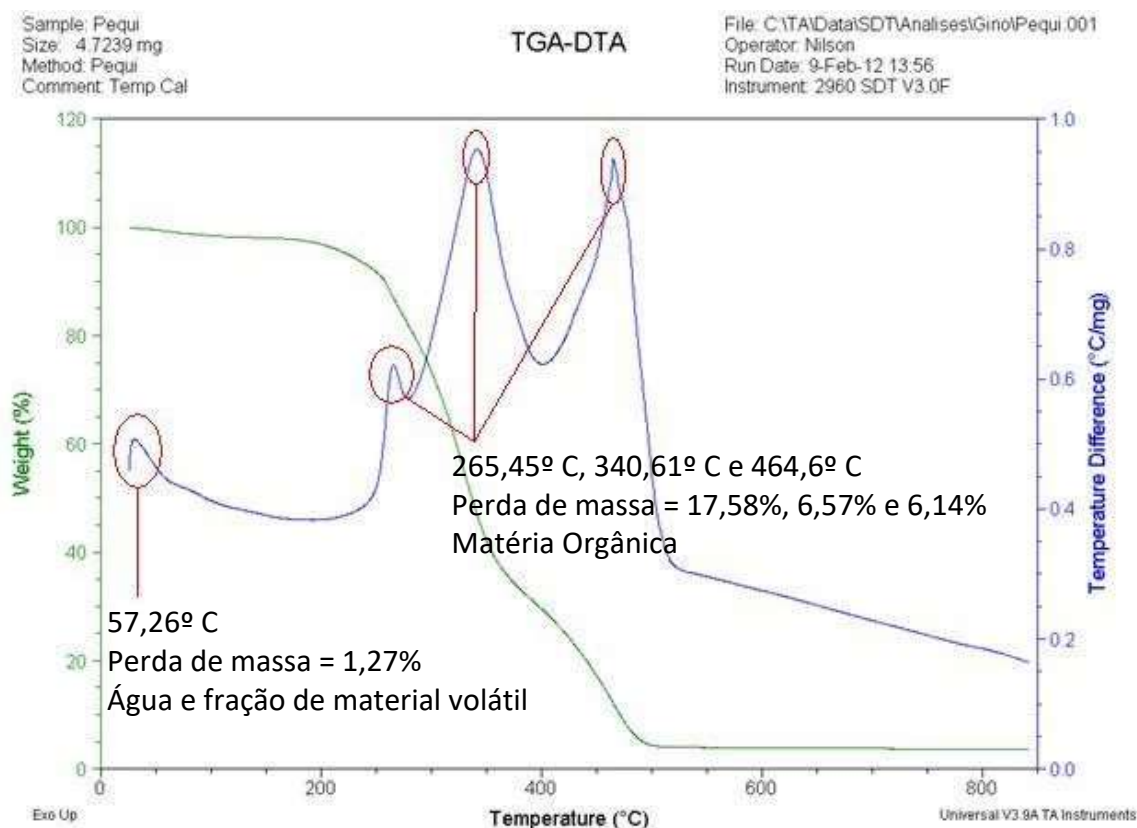


Figura 15 – TGA-DTA da amostra de pequi.

**Tabela 5** – Variação de massa e intervalos de temperaturas obtidos nas curvas TGA/DTA da amostra da biomassa pequi.

Eventos	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔT <sub>v</sub> (°C)	ΔW <sub>v</sub> (mg)	DTG <sub>max</sub> (°C/mg)
1	26,07	29,85	57,23	31,16	0,06	0,5
2	237,63	265,45	274,76	37,13	0,83	0,63
3	281,73	340,61	390,5	108,77	0,31	0,96
4	397,11	464,6	515,64	118,53	0,29	0,94

T<sub>i</sub> = temperatura inicial do evento

T<sub>max</sub> = temperatura onde a derivada da função é zero

T<sub>f</sub> = temperatura final do evento

ΔT<sub>v</sub> = diferença de temperatura, ΔT<sub>v</sub> = T<sub>f</sub> - T<sub>i</sub>

ΔW<sub>v</sub> = perda de massa no intervalo de temperatura do evento

DTG<sub>max</sub> = máxima taxa de perda de massa no evento

## Rendimentos da pirólise

Os valores de rendimento dos produtos da pirólise são apresentados na Tabela 6.

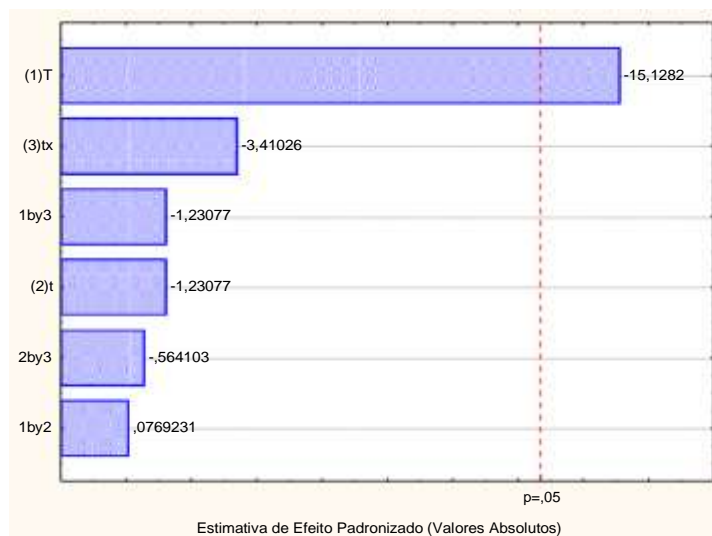
**Tabela 6** – Resultado do planejamento 2<sup>3</sup> obtido para as frações sólida, orgânica, gasosa e aquosa da pirólise de pequi.

Ordem dos Tratamentos	Fatores/Níveis			Rendimento (%)			
	Temperatura	Tempo	Taxa	FS	FO	FG	FAQ
5	-1	-1	+1	25,75	<b>34,92</b>	18,18	22
6	+1	-1	+1	22,35	<b>36,10</b>	20,68	21
1	-1	-1	-1	25,87	<b>33,15</b>	26,10	15,44
2	+1	-1	-1	23,34	<b>35,16</b>	23,42	18,08
8	+1	+1	+1	22,21	<b>36,82</b>	19,85	20,85
7	-1	+1	+1	25,19	<b>37,57</b>	17,33	20,19
4	+1	+1	-1	23,03	<b>34,51</b>	19,07	23,45
3	-1	+1	-1	25,92	<b>34,79</b>	19,94	19,96

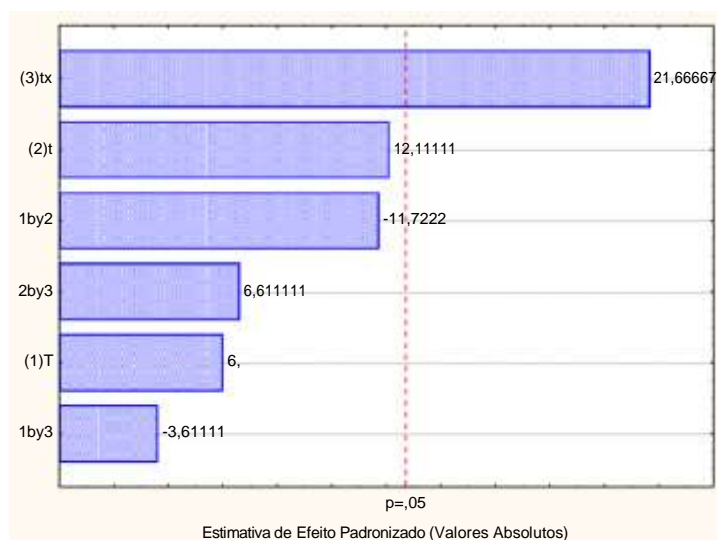
FS: fração sólida  
FO: fração orgânica  
FG: fração gasosa  
FAQ: fração aquosa

O produto de interesse da pirólise é a fração líquida orgânica, que neste experimento teve maior rendimento nas condições de temperatura 450° C, 180 minutos e 10° C/min com 37,57%. Em concordância com os dados apresentados no gráfico da TGA, que mostra que não há mais degradação em temperaturas acima de 500° C.

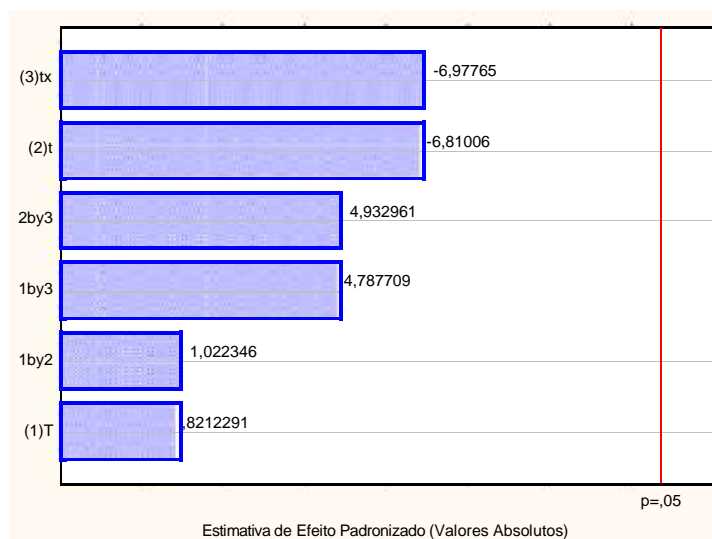
Com o auxílio do programa estatístico *Statistic 7.0*, pôde-se gerar alguns gráficos para discussão dos resultados. Iniciando pelos diagramas de Pareto que foram gerados a partir dos dados experimentais (Figura 16, Figura 17, Figura 18 e Figura 19), pode-se observar que a temperatura teve efeito negativo para a fração sólida (-15,1282) e efeito positivo sobre a formação da fração aquosa (13,6666). Já para a formação das frações orgânica e gasosa a temperatura não exerceu influência. A taxa de aquecimento apenas exerceu influência, positiva, na formação da fração orgânica (21,6666), quanto as frações sólida, gasosa e aquosa, estas não tiveram influência da taxa de aquecimento. O tempo de permanência no patamar não exerceu influência positiva ou negativa sobre a produção de nenhuma das frações.



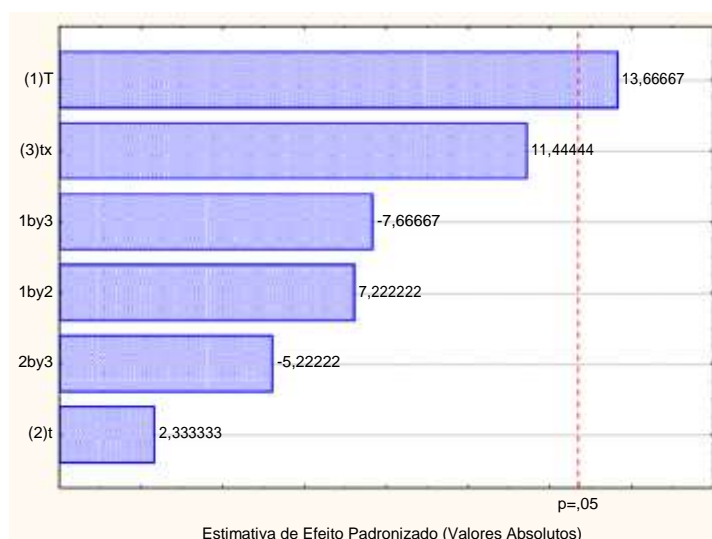
**Figura 16** – (1)T: temperatura, (2)t: tempo, 3(tx) : taxa de aquecimento, 1by2: interação entre temperatura e tempo, 1by3: interação entre temperatura e taxa de aquecimento, e 2by3: interação entre tempo e taxa de aquecimento. Diagrama de Pareto obtido do planejamento  $2^3$  para obtenção da fração sólida da pirólise de pequi.



**Figura 17** – (1)T: temperatura, (2)t: tempo, 3(tx) : taxa de aquecimento, 1by2: interação entre temperatura e tempo, 1by3: interação entre temperatura e taxa de aquecimento, e 2by3: interação entre tempo e taxa de aquecimento. Diagrama Pareto obtido do planejamento  $2^3$  para obtenção da fração orgânica da pirólise de pequi.



**Figura 18** – (1)T: temperatura, (2)t: tempo, 3(tx) : taxa de aquecimento, 1by2: interação entre temperatura e tempo, 1by3: interação entre temperatura e taxa de aquecimento, e 2by3: interação entre tempo e taxa de aquecimento. Diagrama Pareto obtido do planejamento  $2^3$  para obtenção da fração gasosa da pirólise de pequi.



**Figura 19** – (1)T: temperatura, (2)t: tempo, 3(tx) : taxa de aquecimento, 1by2: interação entre temperatura e tempo, 1by3: interação entre temperatura e taxa de aquecimento, e 2by3: interação entre tempo e taxa de aquecimento. Diagrama Pareto obtido do planejamento  $2^3$  para obtenção da fração aquosa da pirólise de pequi.

Nas tabelas apresentadas a seguir (Tabela 7, Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10), tem-se a representação da ANOVA referente a formação de cada uma das frações. Pode-se notar que em relação à fração sólida, orgânica e gasosa, os valores do coeficiente  $R^2$  foram todos bastante elevados (0,99592; 0,99882 e 0,99311) o que dá credibilidade aos resultados obtidos nesta análise estatística. O

valor do coeficiente para a fração aquosa não foi tão elevado mas não zera a credibilidade do resultado.

**Tabela 7** – Anova da produção da fração sólida, com  $R^2 = 0,99592$ .

Fator	Soma de Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calc}$
Regressão	18,54	6	3,09	40,64
Erro	0,076	1	0,08	
<b>Total</b>	<b>18,62</b>	<b>7</b>		

**Tabela 8** – Anova da produção da fração orgânica, com  $R^2 = 0,99882$ .

Fator	Soma de Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calc}$
Regressão	13,71	6	2,28	141,05
Erro	0,016	1	0,02	
<b>Total</b>	<b>13,73</b>	<b>7</b>		

**Tabela 9** – Anova da produção da fração gasosa, com  $R^2 = 0,99311$ .

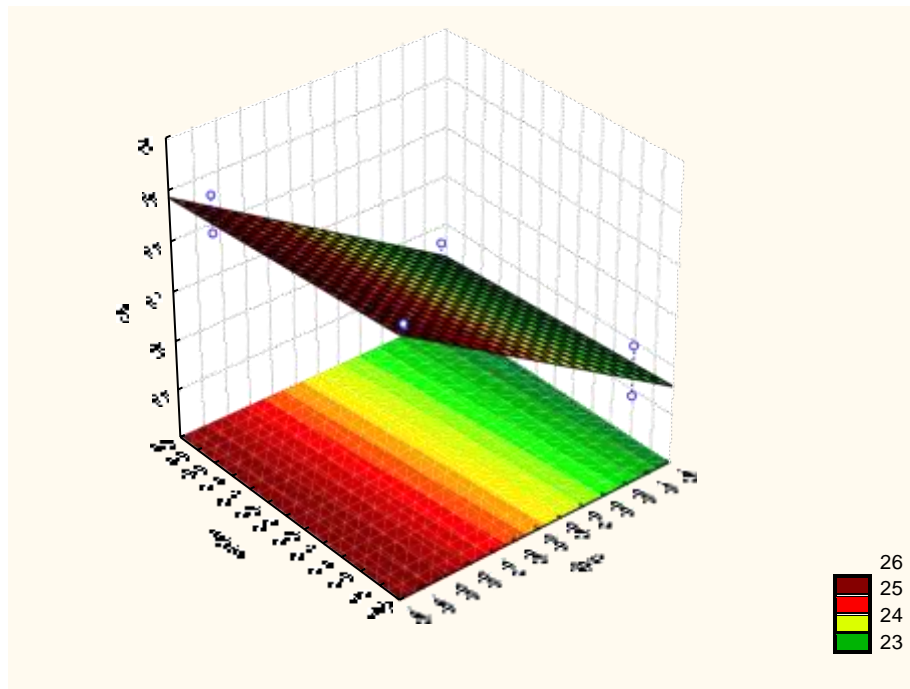
Fator	Soma de Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado médio	$F_{calc}$
Regressão	57,69	6	9,61	24
Erro	0,40	1	0,40	
<b>Total</b>	<b>58,09</b>	<b>7</b>		

**Tabela 10** – Anova da produção da fração aquosa, com  $R^2 = 0,77341$ .

Fator	Soma de Quadrados	Grau de Liberdade	Quadrado médio	$F_{calc}$
Regressão	1,03	6	0,8	1,9
Erro	0,23	1	0,23	
<b>Total</b>	<b>58,09</b>	<b>7</b>		

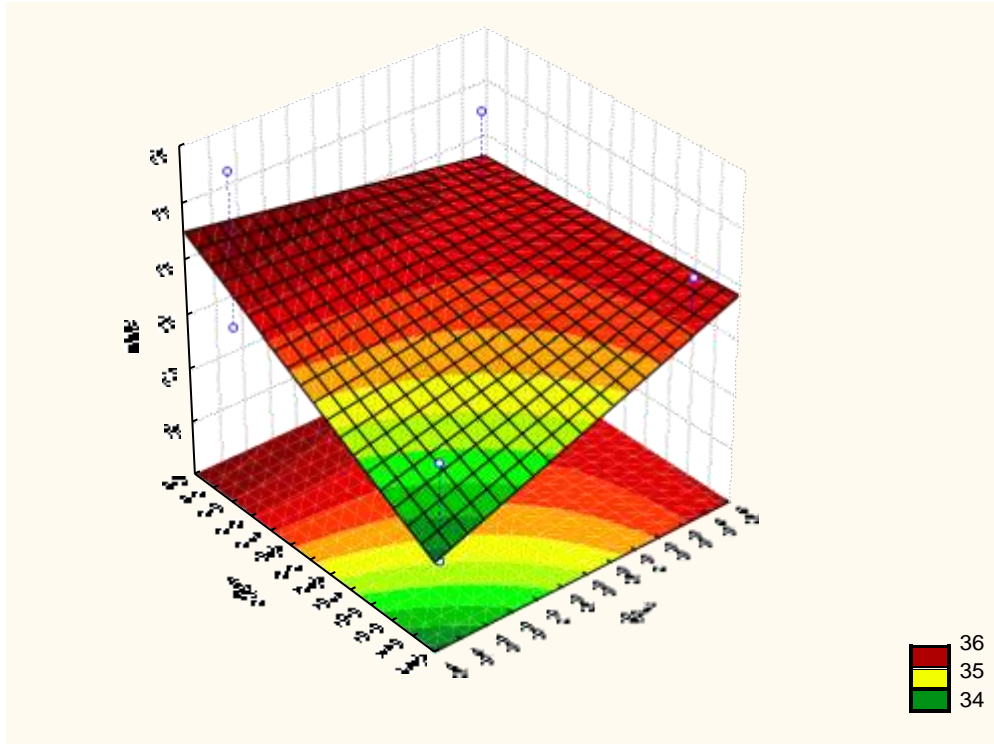
O gráfico de superfície de resposta da produção de fração sólida da pirólise de pequi está representado na Figura 20. Nele pode ser notado que há uma relação direta da interação entre a temperatura e o tempo de permanência no patamar, diminuindo a temperatura e o tempo, são encontrados os maiores valores de rendimento de fração sólida.





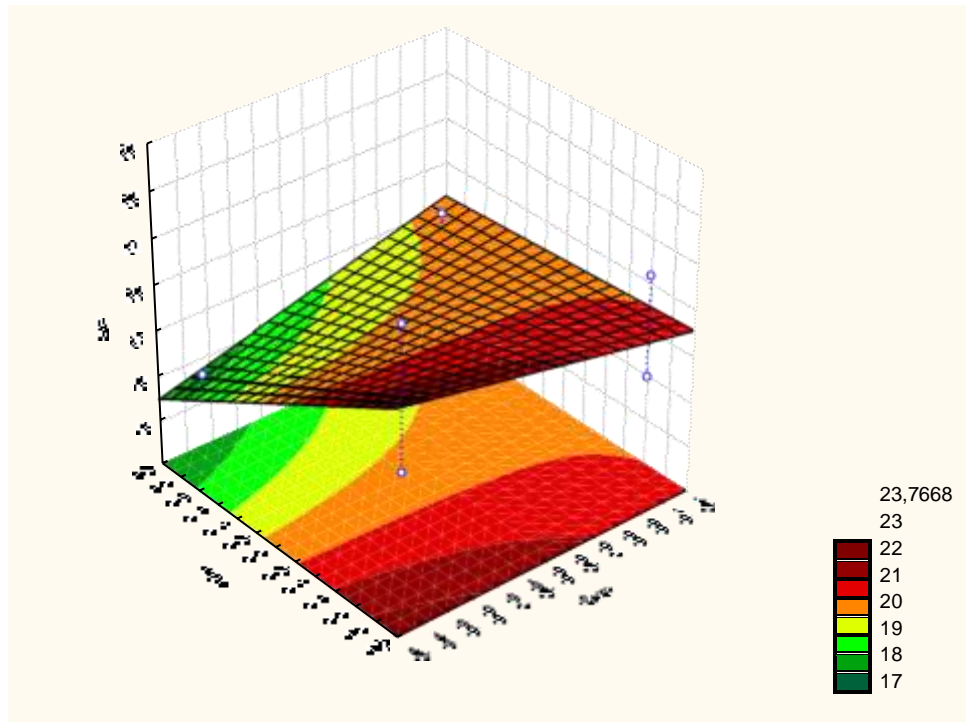
**Figura 20** – Superfície de resposta para obtenção de fração sólida da pirólise de pequi, com os fatores temperatura (T<sub>prtr</sub>) e tempo de permanência no patamar (tempo).

A Figura 21 mostra a interação entre a temperatura e o tempo de permanência no patamar na produção da fração orgânica. Já aqui a relação é inversa. Aumentando-se o tempo de permanência e diminuindo a temperatura, a formação de fração orgânica é mais representativa.



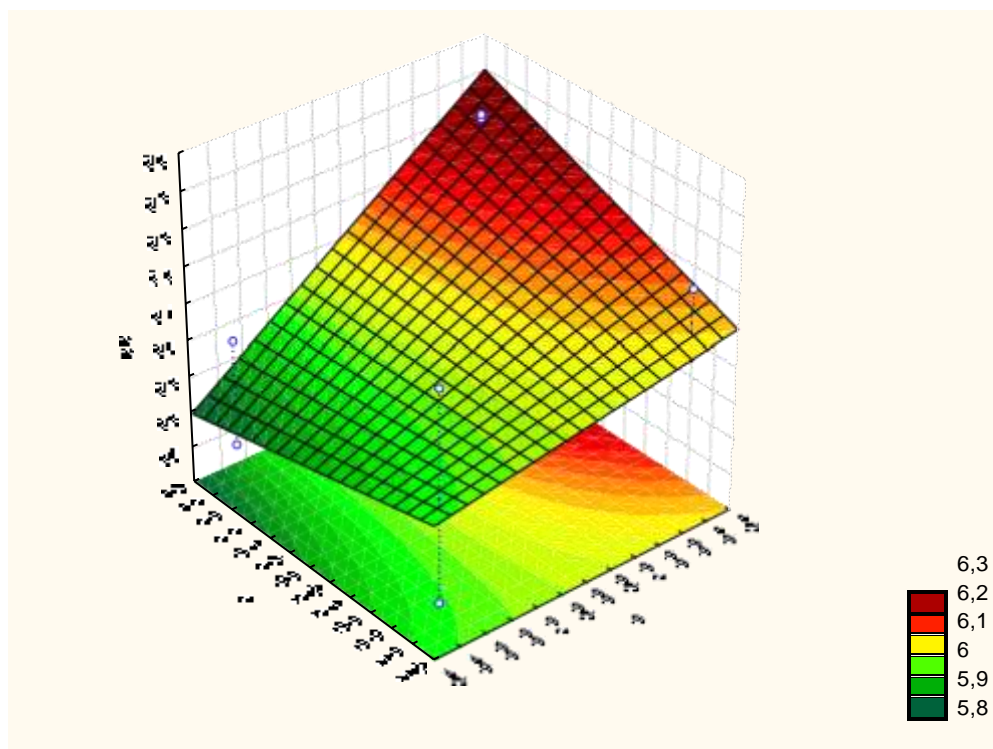
**Figura 21** - Superfície de resposta para obtenção de fração orgânica da pirólise de pequi, com os fatores temperatura (Tprtr) e tempo de permanência no patamar (tempo).

A Figura 22 apresenta a interação entre a temperatura e a taxa de aquecimento, que teve relação direta. Com a diminuição da temperatura e da taxa houve uma maior representação de formação da fração gasosa.



**Figura 12** - Superfície de resposta para obtenção de fração gasosa da pirólise de pequi, com os fatores temperatura (Tprtr) e taxa de aquecimento(taxa).

Para a formação da fração aquosa a relação também foi direta, e positiva (Figura 23). Aumentando-se a temperatura e o tempo de permanência no patamar, houve uma maior formação da fração aquosa.



**Figura 23** - Superfície de resposta para obtenção de fração aquosa da pirólise de pequi, com os fatores temperatura (T) e tempo de permanência no patamar (t).

## Caracterização Físico-Química da Fração Orgânica

### DENSIDADE

O valor da densidade representativa do bio-óleo obtido através da pirólise do pequi foi de  $0,9224 \text{ g/cm}^3$ , o que não significa restrição quanto ao seu possível uso como combustível (segundo normativa nº 80/99 da ANP). Já considerando os valores da literatura do biodiesel obtido através da transesterificação do óleo da polpa do pequi e do diesel mineral, o valor encontrado é um pouco maior que os dos combustíveis devidamente regulamentados. Mas observa-se também que sofreu uma redução considerável quando comparamos com os óleos obtidos da polpa e da amêndoa do pequi (Tabela 11).

**Tabela 11** – Densidade de produtos de pequi e diesel mineral.

	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Autor</b>
<b>Bio-óleo pequi</b>	0,92	SILVEIRA, 2012
<b>Óleo amêndoa pequi</b>	1,31	SOUZA, et al, 2008
<b>Óleo polpa pequi</b>	1,36	SOUZA, et al, 2008
<b>Biodiesel pequi</b>	0,86	CHIALASTRI, 2011
<b>Diesel mineral</b>	0,82	FERREIRA, 2007

## CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A análise de Cromatografia Gasosa foi realizada foram identificados 42 compostos diferentes, alguns identificados em todos os 8 tratamentos de pirólise, e outros aparecendo na maioria dos tratamentos. A Tabela 12 apresenta seus nomes e as porcentagens de área em que esses compostos aparecem em cada um dos cromatogramas (todos os cromatogramas estão em anexo a este trabalho).

**Tabela 12** – Compostos identificados na análise de GC/MS e suas porcentagens de área em cada tratamento (cromatograma).

<b>Pico</b>	<b>Nome do composto</b>	<b>1 (%)</b>	<b>2 (%)</b>	<b>3 (%)</b>	<b>4 (%)</b>	<b>5 (%)</b>	<b>6 (%)</b>	<b>7 (%)</b>	<b>8 (%)</b>
1	1,2 Benzenodiol 3 metoxi	-	0,26	-	0,34	-	-	-	0,37
2	Fenol-4-etil	1,17	-	-	-	0,83	1,25	-	-
3	Undecano	1,84	-	-	-	-	-	-	-
4	1,2 Benzenodiol	0,22	-	-	0,12	-	-	-	-
5	Benzofurano-2,3-dihidro	-	-	-	0,68	-	-	-	-
6	3 metoxi-1,2-benzenodiol	0,44	-	-	-	-	-	-	-
7	Fenol 4 etil 2 metoxi	0,46	0,34	-	0,38	0,31	0,46	-	0,45
8	1 Trideceno	0,88	0,68	-	-	-	-	-	0,68
9	Dodecano	-	-	-	-	-	1,44	-	-
10	Decano	1,59	1,15	1,61	-	-	0,95	0,79	1,03
11	Heptil Benzeno	-	0,05	-	-	-	-	-	-
<b>12</b>	<b>Fenol 2,6-dimetoxi</b>	<b>1,42</b>	<b>1,07</b>	<b>1,38</b>	<b>1,22</b>	<b>0,6</b>	<b>1,3</b>	<b>0,57</b>	<b>1,13</b>
13	1 Tetradeceno	1,52	-	-	1,02	-	-	-	-
14	1 Pentadeceno	-	-	-	-	1,12	-	-	-
15	Tridecano	-	-	-	1,19	-	-	-	-
16	Hexadecano	2,23	1,61	2,8	-	-	-	-	-
17	1,2,4-Trimetoxibenzeno	-	-	-	0,72	0,22	-	-	-
18	1 Hexadeceno	-	-	-	0,56	-	-	-	-
19	14-Hexadecenal	-	0,69	-	-	-	-	-	-
20	Pentadecano	7,47	6,15	8,87	6,09	3,58	-	-	-

21	Nonadeceno	-	-	0,51	-	-	-	-	-
22	2,6-dimetil-heptadecano	-	-	-	0,28	-	-	-	-
23	Eicosano	0,75	-	1,14	-	0,26	-	-	0,72
24	2-metil-hexadeceno	-	-	4,15	-	0,48	-	1,75	2,38
25	8 Heptadeceno	3,07	3,07	3,38	2,33	3,4	3,14	-	-
26	Heptadecano	-	0,86	0,6	-	-	1	0,57	-
27	2,6 Dimetoxi 4 (2 propenil) Fenol	0,52	-	-	-	-	-	-	-
28	Fenol-2,6-dimetoxi-4(2 propenil)	-	0,37	0,68	0,5	-	0,52	-	0,45
29	2-Heptadecanone	-	-	-	-	-	-	-	1,44
30	2-Nonadecanone	3,23	-	-	1,37	-	-	-	-
31	2-Dodecanone	-	2,25	-	-	-	-	-	-
<b>32</b>	<b>Ácido Hexadecanóico, Metil Éster</b>	<b>14,54</b>	<b>10,83</b>	<b>15,22</b>	<b>5,92</b>	<b>7,44</b>	<b>11,46</b>	<b>8,29</b>	<b>6,71</b>
<b>33</b>	<b>Ácido n-Hexadecanóico</b>	<b>43,86</b>	<b>37,67</b>	<b>30,86</b>	<b>41,09</b>	<b>35,62</b>	<b>47,59</b>	<b>44,83</b>	<b>42,59</b>
34	Ácido Octadecanóico, 2-propenil-ester	2,48	2,35	3,18	2,59	-	-	-	2,72
<b>35</b>	<b>Ácido 10-Octadecenóico, Metil Éster</b>	<b>3,85</b>	<b>8,7</b>	<b>6,7</b>	<b>3,65</b>	<b>7,24</b>	<b>0,34</b>	<b>5,36</b>	<b>1,97</b>
36	Ácido 9-Octadecenóico, Metil Éster	6,54	-	3,76	1,8	-	-	-	3,98
37	Ácido Octadecanóico, Metil Éster	-	-	0,78	-	0,57	0,65	0,67	-
<b>38</b>	<b>Ácido Oléico</b>	<b>0,41</b>	<b>20,58</b>	<b>14,42</b>	<b>0,51</b>	<b>38,33</b>	<b>29,9</b>	<b>37,18</b>	<b>33,36</b>
39	9-Octadecenamida	0,39	-	-	0,38	-	-	-	-
40	Nonadecanamida	-	0,38	-	-	-	-	-	-
41	8 methyl 9 tetradecenoic acid	1	0,93	-	-	-	-	-	-

---

42	Tetracantane 3,5,24 trimethyl	0,13	-	-	-	-	-	-	-
----	-------------------------------	------	---	---	---	---	---	---	---

---



De acordo com a Tabela 12 acima podemos destacar as maiores porcentagens de área dos compostos identificados no bio-óleo de pequi: ácido oléico, ácido hexadecanóico (ácido palmítico), ácido n-hexadecanóico e fenol-2,6-dimetoxi. Considerando os ácidos graxos, pode-se dizer que os biocombustíveis que forem produzidos irão apresentar também algumas propriedades peculiares originadas desses ácidos graxos. Um exemplo neste caso é a presença de ácido oléico, que é monoinsaturado, e do ácido palmítico, que é saturado (MELO, 2010).

O ácido palmítico tem aplicação na indústria de sabões, podendo ser utilizado com antioxidante em tintas, fabricação de velas com a parafina e na produção de cristal líquido utilizado na indústria eletrônica. Este ácido também pode sofrer esterificação, se tornando um óleo menos viscoso que pode ter aplicação combustível (SALES, 2006). O ácido oléico de origem vegetal é um excelente emoliente e lubrificante, muito utilizado na indústria cosmética (QUÍMICA ANASTÁCIO, 2011)

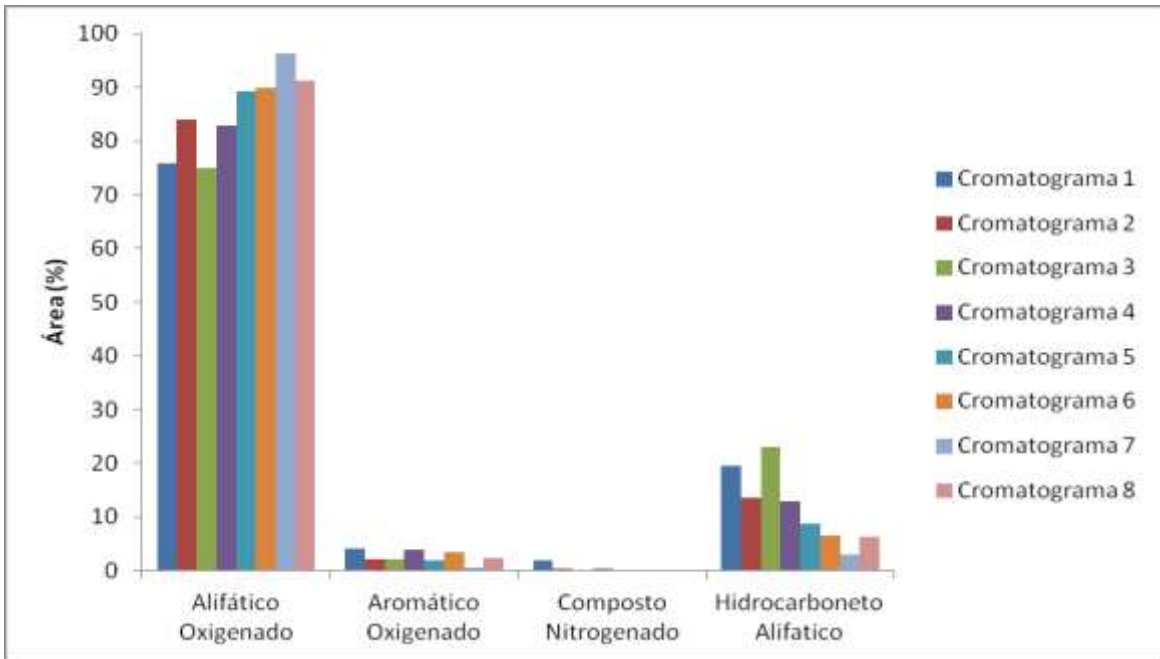
A reação de craqueamento de triacilglicerídeos, como os que se encontram na polpa e na amêndoa do pequi, forma uma mistura, principalmente, de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. No caso do presente trabalho pode-se citar undecano, 1-trideceno, dodecano, decano, tridecano e pentadecano. Estudos mostram que essa reação ocorre em duas etapas distintas e consecutivas, onde na primeira (craqueamento primário), são formados principalmente ácidos carboxílicos decorrentes do rompimento das ligações C-O da parte glicéridica. Na segunda etapa (craqueamento secundário) ocorre a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento primário. Os produtos formados no craqueamento são geralmente hidrocarbonetos muito semelhantes aos hidrocarbonetos oriundos do petróleo, além de compostos oxigenados como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos (RODRIGUES, 2007).

Já a presença de compostos nitrogenados pode ser explicada pelo possível craqueamento de proteínas e/ou ácidos nucleicos oriundos do fruto do pequi, formados a partir da desidrogenação do grupo amina presente nesses componentes (TSAI *et al*, 2009) .

Reações radicalares entre moléculas craqueadas formam produtos de massa molecular mais elevadas como Heptadecano, que pode ser explicado por que muitos radicais se formam em altas temperaturas favorecendo a formação de produtos de cadeias mais longas (RODRIGUES, 2007).

A Figura 24 a seguir mostra o gráfico do agrupamento dos compostos identificados nos cromatogramas dos bio-óleos obtidos na pirólise em grupos funcionais: Alifáticos Oxigenados, Aromáticos Oxigenados, Composto Nitrogenado e Hidrocarbonetos Alifáticos. Percebe-se que o grupo de maior representação de área foi de Alifáticos Oxigenados, com o Ácido n-Hexadecanóico e Ácido Hexadecanóico, este também conhecido como ácido palmítico. A sua formação seria esperada já que é um ácido que constitui a biomassa de origem (MATA *et al*, 2009). Assim como o Ácido Oléico, que teve representação, mas em menor proporção.

Em pesquisa de craqueamento de óleo vegetal foram encontrados alguns compostos também encontrados no presente trabalho como Eicosano, Hexadecano, além de alguns ácidos carboxílicos. A formação de compostos com maior área de representação e presença ou ausência nos oito cromatogramas pode ser explicada pela diferença de temperatura à que foi aplicada a biomassa. Já que em menores temperaturas o craqueamento pode ser menor efetivo, não promovendo craqueamento secundário (MATA *et al*, 2009).



**Figura 24** – Gráfico do percentual de área dos grupos funcionais dos constituintes do bioóleo. Condições: Cromatograma 1 – 450° C, 120 min , 10° C/min; Cromatograma 2: 550° C, 120 min, 10° C/min; Cromatograma 3: 450° C, 180 min, 10° C/min; Cromatograma 4: 550° C, 180 min, 10° C/min; Cromatograma 5: 450° C, 120 min, 30° C/min; Cromatograma 6: 550° C, 120 min, 30° C/min; Cromatograma 7: 450° C, 180 min, 30° C/min; Cromatograma 8: 550° C, 180 min, 30° C/min.

## CONCLUSÃO

O objeto de estudo do presente trabalho foi o fruto do Cerrado pequi. A biomassa foi caracterizada quanto a umidade e obteve 0,58% de média de resultados. Cinzas apresentaram 2,22% de média. O poder calorífico da biomassa de origem que foi utilizada no trabalho foi de 23,7MJ/kg. A análise de termogravimetria (TGA) forneceu dados relevantes para o esquema de realização da pirólise. Conhecendo a biomassa de origem pode-se entender melhor o que acontece na formação dos produtos quando esta passou pelo processo de pirólise.

Com auxílio do programa estatístico *Statistic 7* foi feito cálculo do rendimento das frações sólida, gasosa, orgânica e aquosa da pirólise de pequi nas condições de temperatura 450 e 550° C, tempo de reação após atingir a temperatura de 120 e 180 minutos e taxas de aquecimento de 10° C/min e 30° C/min. A fração orgânica foi o produto principal da reação e aquele que foi estudado mais profundamente. As condições que apresentaram melhores resultados na produção de fração orgânica foram 450° C de temperatura, 180 minutos de tempo de permanência da biomassa no patamar e taxa de aquecimento de 30° C/minuto, com 37,57% do total de produtos obtidos na reação.

As condições de pirólise foram realizadas com sucesso e os produtos da pirólise foram devidamente quantificados, identificados e armazenados. A fração orgânica foi estudada quanto às características físico-químicas densidade e a

identificação dos seus compostos por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas. Os compostos químicos que foram identificados em todos os 8 tratamentos da pirólise foram ácido oléico, ácido hexadecanóico (ácido palmítico), ácido n-hexadecanóico e fenol-2,6-dimetoxi.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) ainda não regulamentou o uso de biocombustíveis produzidos por craqueamento de óleos e gorduras, apenas está regulamentado o biodiesel obtido por transesterificação de óleos e gorduras. Logo o produto obtido como fração orgânica neste trabalho deve ser futuramente estudado quanto as suas propriedades combustíveis para poder ser agregado ao grupo de combustíveis alternativos ao petróleo de origem retornável.

Um estudo aponta que “matérias-primas oleaginosas não-convencionais” estão em estágio de pesquisa em bancada no cenário nacional, um pouco mais atrasado do que a situação apontada no mapa mundial. E que os resultados das pesquisas em bancada só deverão passar para a fase piloto em meados de 2015, devendo chegar a fase de demonstração até 2020, e ao escalonamento por volta de 2025, com inovações e produção em larga escala previstas para 2026-2030 (QUIMICA VERDE, 2010). O primeiro passo já foi dado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Y. V., OLIVEIRA, M. A. G., GUERRA, S. M. **Energia Sociedade e Meio Ambiente**. Edição Eletrônica Gratuita. 2010. Disponível em <<http://www.eumed.net/libros/2010c/723/indice.htm>>. Acessado em 30 de janeiro de 2012.

ALMEIDA, C. M., ALMEIDA NETO, J. A., PIRES, M. M., ROCHA, P. K. **A produção de mamona no Brasil e o PROBIODIESEL**. I Congresso Brasileiro de Mamona – Energia e Sustentabilidade. Campina Grande. 2004.

ALMEIDA, S. R. **Pirólise rápida de casca de arroz: Estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. Dissertação (Ciência dos Materiais). Porto Alegre, 74 fls. 2010.

ANTUNES, E. C.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; CASTRO, S. S. **Utilização do pequi (*Caryocar brasiliense* camb) como espécie recuperadora de ambientes degradados no cerrado e fornecedora de matéria prima para a produção de biodiesel**. In: BIODIESEL: o novo combustível do Brasil. 2006. p. 103 a 107. Disponível em <[HTTP://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/UtilizacaoPequi.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/UtilizacaoPequi.pdf)>. Acesso em 21 de junho de 2010.

AQUINO, L. P. **Extração de Óleo da Polpa de Pequi (*Caryocar brasiliense*): Influência das Variáveis Operacionais**. 2007. 107 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2007.

AQUINO, L. P.; FERRUA, F. Q.; BORGES, S. V.; ANTONIASSI, R.; CORREA, J. L. G.; CIRILLO, M. A. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. pg. 354-357. Campinas. 2009.

BALAT, M., BALAT, M., KIRTAY, E., BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**. V. 50, p. 3147-3157. 2009.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL - BNDES. **Bioetanol de cana-de-açúcar : energia para o desenvolvimento sustentável** / organização BNDES e CGEE. – Rio de Janeiro, 2008.

BRUM, A. A. S., ARRUDA, L. F., REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Química Nova**. 2009, vol.32, n.4, pp. 849-854. ISSN 0100-4042. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000400005>>. Acessado em 25 de fevereiro de 2012.

CAMARA, F. T. **Biodiesel de dendê em trator agrícola: desempenho em função do tempo de armazenamento e da proporção de mistura na operação de preparo do solo**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal. 92 fls., 2009.

CHEN, X., YU, J., ZHANG, Z., LU, C. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw. **Carbohydrate polymers**. V. 85, pgs. 245-250. 2011.

CHIALASTRI, R. A., FERNANDES, D. M., PORTELA, F. M., SERQUEIRA, D. S., SILVA, T. A. R., SANTOS, D. Q., VIEIRA, D. F., HERNANDEZ-TERRONEZ, M. G. **Estudo do comportamento da massa específica em função da temperatura para o biodiesel metílico de pequi**. Sociedade Brasileira de Química. 2011. Disponível em <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T1087-2.pdf>>. Acessado em 12 de agosto de 2012.

COUTINHO, P., BOMTEMPO, J. V. *Roadmap* tecnológico em matérias-primas renováveis: uma base para a construção de políticas e estratégias no Brasil. **Química Nova**. Vol. 34, nº 5, pág. 910-916. 2011.

DEUS, T. N. **Extração e Caracterização de Óleo de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) para Uso Sustentável em Formulações Cosméticas Óleo/Água (O/A)**. 2007. 75 fls. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável) - Universidade Católica de Goiás. Goiânia, 2008.

DUBOC, E.; FRANÇA, L.V.; PALUDO, A.; OLIVEIRA, L.S. **Efeito de Doses de Fertilizante de Liberação Controlada em Mudanças de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb)**. EMBRAPA CERRADOS. 2009. 18 fls.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Aspectos agronômicos e de qualidade do pequi. Maria Elisabeth Barros de Oliveira... [et al.] – Fortaleza : Embrapa Agroindústria Tropical, 2008.

EROL, M.; HAYKIRI-ACMA, H.; KUÇUKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. **Renewable Energy**. Vol. 35, pg. 170-173. 2010.

ESTEVEZ, A.C.; KLING S. H.; GONÇALVES A. M.; MARIANO, R. G. B. Determinação da Composição Nutricional do pequi submetido a processos de

desidratação. In: 28ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ – IAL. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Edição IV, 1º Edição Digital. São Paulo. 1020 p. 2008. Disponível em <[http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com\\_remository&Itemid=7&func=select&orderby=1&Itemid=7](http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=7&func=select&orderby=1&Itemid=7)>. Acessado em 23 de fevereiro de 2010.

KIMURA, L. M. **Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa.** Dissertação (Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. 91 fls. Uberlândia. 2009.

LEITE, G. L. D.; VELOSO, R. V. S.; ZANUNCIO, J. C.; FERNANDES, L. A.; ALMEIDA, C. I. M. **Phenology of *Caryocar brasiliense* in the Brazilian cerrado region.** Forest Ecology and Management, v.236, p. 286–294, 2006.

LIMA, A.; SILVA, A. M. O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO J.; **Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.)** Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 29, n. 3, p. 695-698. 2007.

LUTZ, H.; ESUOSO, K.; KUTUBUDDIN, M.; BAYER, E. Low Temperature Conversion of sugar-cane in by-products. **Biomass and Bioenergy**, Germany, v. 15, n. 2, p. 155-162, 1998.

MARIANO, R. G. B. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*) por processos convencionais combinados com tecnologia enzimática.** Dissertação (Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica. 2008.

MARQUES, A. C.; VALENTE, T. B.; ROSA, C. S. Formação de toxinas durante o processamento de alimentos e as possíveis conseqüências para o organismo humano. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 22, n. 2, 2009 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1415-52732009000200010&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-52732009000200010&lng=en&nrm=iso)>. Acessado em 9 de janeiro de 2012.

MARQUES, S. **Energias fósseis versus energias renováveis – Proposta de intervenção de educação ambiental no 1º ciclo do ensino básico.** Estudos da Criança (Mestrado). Universidade de Minho, Braga, Portugal. 227 fls. 2007.

MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos.** Dissertação (Química). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 117 fls. 2009.

MATA, S. J. R., CASTRO, E .L. M., VIEIRA, L. T., MARTINS, S. S., DEUS, T. N., SILVA, A. M. L. **Extração e caracterização do óleo da amêndoa do pequi (*caryocar brasiliensi camb.*) Para uso em cosméticos.** 49º Congresso Brasileiro de Química. Porto Alegre. 2009. Disponível em



<<http://www.abq.org.br/cbq/2009/trabalhos/13/13-554-6734.htm>>. Acessado em 29 de maio de 2012.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. Dissertação (Química). Universidade Federal da Paraíba. 114 fls. 2010.

MESA, J. M., ROCHA, J. D., OLIVARES, E., BARBOZA, L. A., BROSSARD, L. E., BROSSARD JUNIOR, L. E. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em Energia limpa. **Revista Analytica**. v. 4. pg 32-36. 2003.

MIRANDA, M. R. S. Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica. Dissertação (Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. 105 fls. Uberlândia, 2011.

OLIVEIRA, E. S. **Gaseificação da macaúba**. Dissertação (Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, 2008.

OLIVEIRA, S. V. **Os custos de transação da cadeia produtiva do biodiesel à base de soja no Rio Grande do Sul: impactos sobre a gestão das cadeias de suprimentos das usinas instaladas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Maria. 15fls., 2010.

PICKLER, A. C.; AIRES, J. R.; ROMEIRO, G. A. ; DAMASCENO, R. N. ; BAYER, E. Low Temperature Conversion of Petroleum Sludges. In: BRAZIL-GERMANY WORKSHOP FOR EXCHANGE IN ENVIRONMENTAL SCIENCES AND TECHNOLOGY, 4. 1999, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro, 1999. p. 39-40.

PINTO, A. S. **Avaliação do teor do óleo vegetal do pequi (*Caryocar brasiliense*) extraído por solvente e da estimativa da biomassa viva acima do solo no Parque Estadual do Lajeado – Palmas – Tocantins**. Dissertação (Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. 75 fls. 2010.

QUÍMICA ANASTÁCIO. Produtos. Ácido Oléico Vegetal. 2011. Disponível em <[http://www.quimicaanastacio.com.br/produtos.php?cod\\_produto=555&cod\\_categoria=1&cod\\_subcat=1](http://www.quimicaanastacio.com.br/produtos.php?cod_produto=555&cod_categoria=1&cod_subcat=1)>. Acessado em 20 de agosto de 2012.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILART, K. C. Influence of matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, (12), pp.1812-1822, 1995.

ROCHA, J. D., MESA PÉREZ, J. M., CORTEZ, L. A. B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. UNIFEI. **Curso Energia na Indústria de açúcar e de álcool**. 2004.

RODRIGUES, J. P. **Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo**. Dissertação (Química). Universidade de Brasília. 50 fls. 2007.

SAIAO, M. G. C. M. **Implementação de uma central a biomassa – Análise de sustentabilidade ambiental e econômica.** Dissertação (Engenharia do Ambiente). Universidade Técnica de Lisboa. 99 fls. Lisboa, 2009.

SALES, A. L. C. **Síntese, caracterização e análise térmica dos sais de lítio, sódio e potássio do ácido palmítico e do seu éster etílico.** Dissertação (Ciências). Universidade de São Paulo. 75 fls. 2006.

SANTESTEVAN, V. A. **Caracterização de frações de petróleo brasileiro por cromatografia gasosa.** Monografia (Química). Porto Alegre. 34 fls. 2008.

SANTOS, B. R., PAIVA, R., DOMBROSKI, J. L. D., MARTINOTTO, C., NOGUEIRA, R. C., SILVA, A. A. N. **Pequizeiro (Caryocar brasiliense camb.): uma espécie promissora do cerrado brasileiro.** Acessado em 12 de novembro de 2010. Disponível em <[http://www.editora.ufla.br/\\_adm/upload/boletim/bol\\_64.pdf](http://www.editora.ufla.br/_adm/upload/boletim/bol_64.pdf)>. s/d.

SILVA, J. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos.** Tese (Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 202 fls. Porto Alegre, 2009.

SILVA, L. A. G. C. Biomassas presentes no estado do Tocantins. **Nota Técnica.** Consultoria Legislativa. Câmara dos Deputados - Biblioteca Digital. 2007.

SILVEIRA, I. S., VIEIRA, G. E. G. Estudo da pirólise de biomassa vegetal através de análise termogravimétrica. **Biomassa e Energia.** v. 4. 2011.

SOARES, T. S., CARNEIRO, A. C. O., GONÇALVES, E. O., LELLES, J.G. Uso da biomassa florestal na geração de energia. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal.** Ano IV, número 8. 2006.

SOUZA, T. M. H., SANTIAGO, D. K., REGIANI, A. M., NASCIMENTO, M. G. S., NASCIMENTO, I. A., SARTORI, R. A., MORAIS, L. C. **Estudo do potencial do fruto de pequi (Cariocar villosum) para obtenção de óleo e síntese de biodiesel.** Sociedade Brasileira de Química. 2008. Disponível em <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0856-1.pdf>>. Acessado em 29 de agosto de 2010.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS – **TACO**, Versão 2 Campinas – SP. 2006. Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação – NEPA, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

TSAI, W., LEE, M., CHANG, J., SU, T., CHANG, Y. Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges using chromatographic analysis. **Bioresource Technology.** V. 100, pg. 2650-2654. 2009.

VASSILEV, S. V., BAXTER, D., ANDERSEN, L. K., VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**. V. 89, p. 913-933. 2010.

VIEIRA, G. E. G., **Fontes alternativas de energia - processo de aperfeiçoamento de conversão térmica**. (Doutorado) Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química 2004, 186 fls.

VIEIRA, G. E. G., PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F., PEDROZA, C.M. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**. Pg. 81-95. 2011.

VIEIRA, G. E. G. **Resíduos da produção industrial de borracha (ETRI) e bebida (ETE) - Uma avaliação pela tecnologia de LTC**. (Mestrado), Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química. 2000, 200 fls.

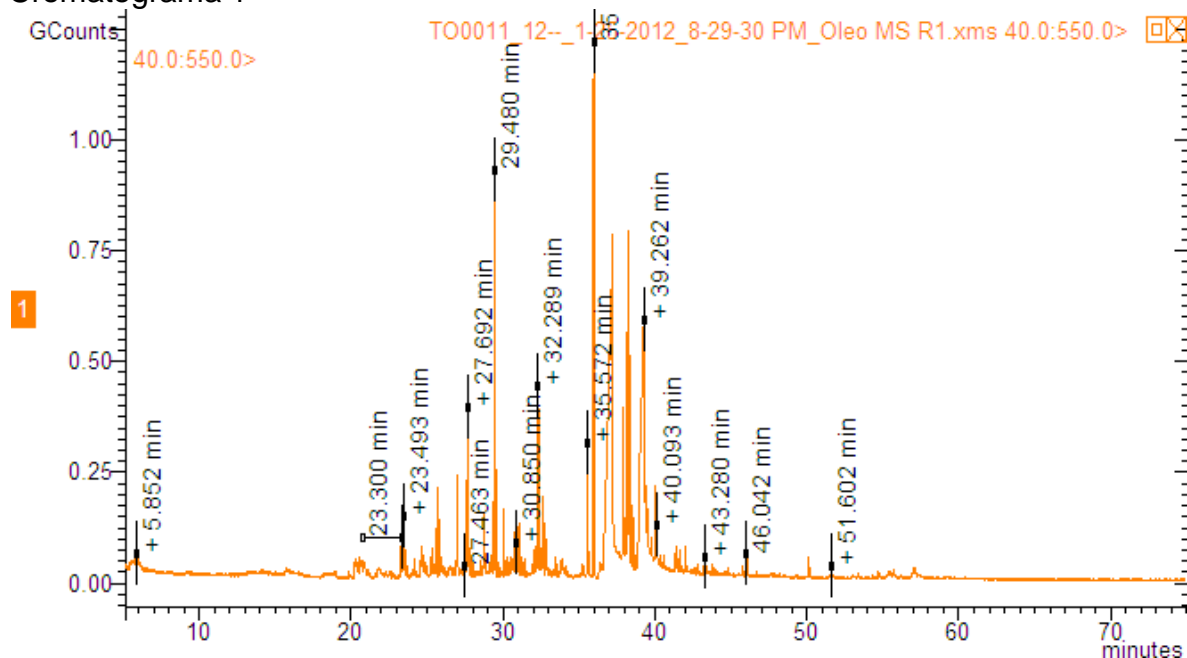
VIEIRA, S. S., MAGRIOTIS, Z. M., SANTOS, N. A. V., CARDOSO, M. G., SACZK, A. A. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**. V. 183, pg. 152-161. 2012.

WESTERHOF, R. J. M.; BRILMAN, D. W. F.; SWAAIJ, W. P. M.; KERSTEN, S. R. A. **Effect of temperature in fluidized bed fast pyrolysis of biomass: oil quality assessment in test units**. 2009. American Chemical Society. Netherlands. 2010.

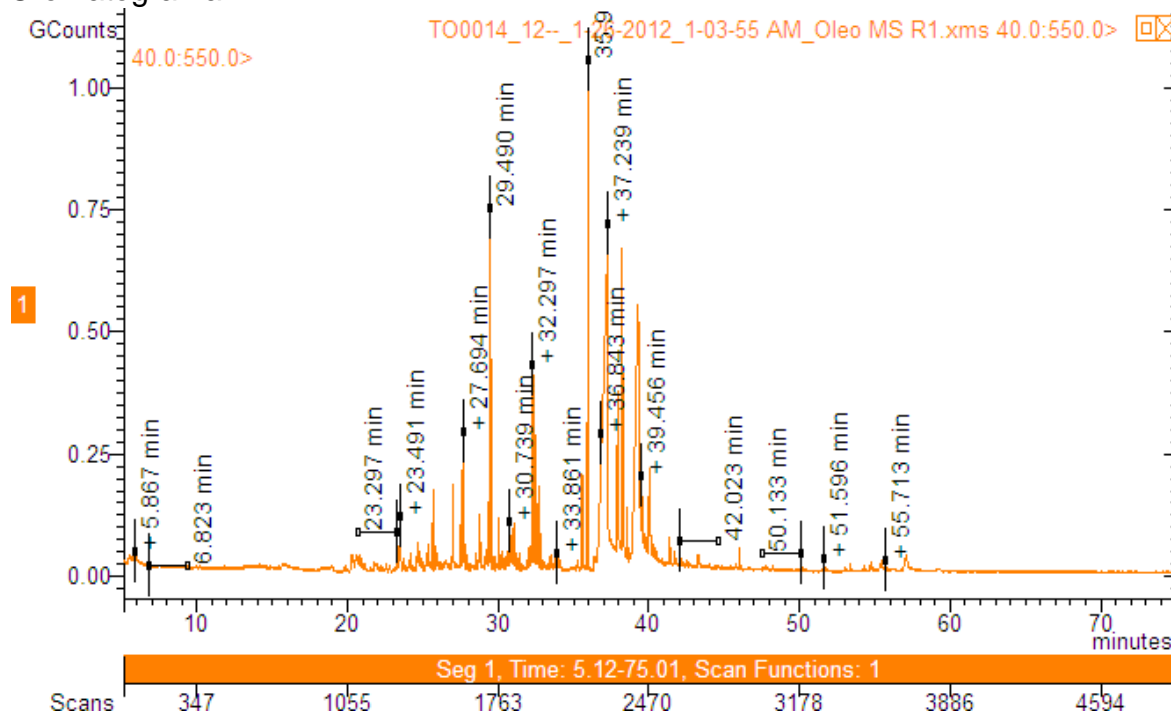
ZARDO, R. N. **Efeito do impacto da extração de frutos na demografia do pequi (*Caryocar brasiliense*) no cerrado do Brasil central**. (Mestrado), Universidade de Brasília, Instituto de Brasília. 2008, 50 fls.

# ANEXOS

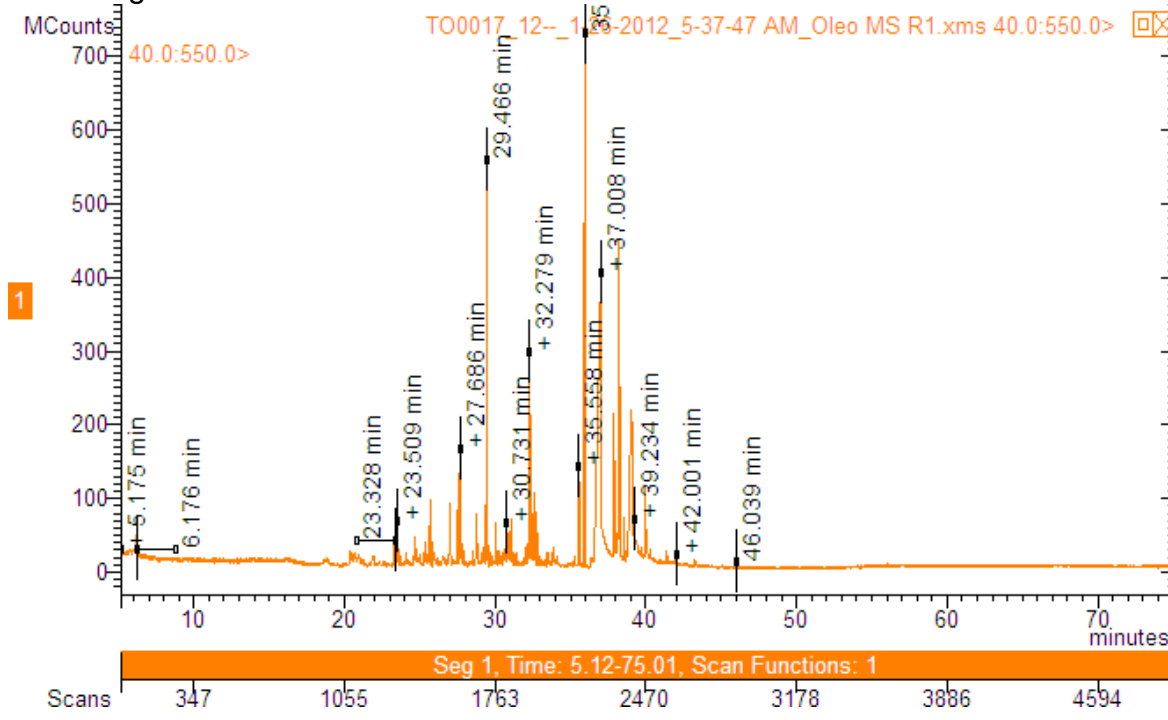
## Cromatograma 1



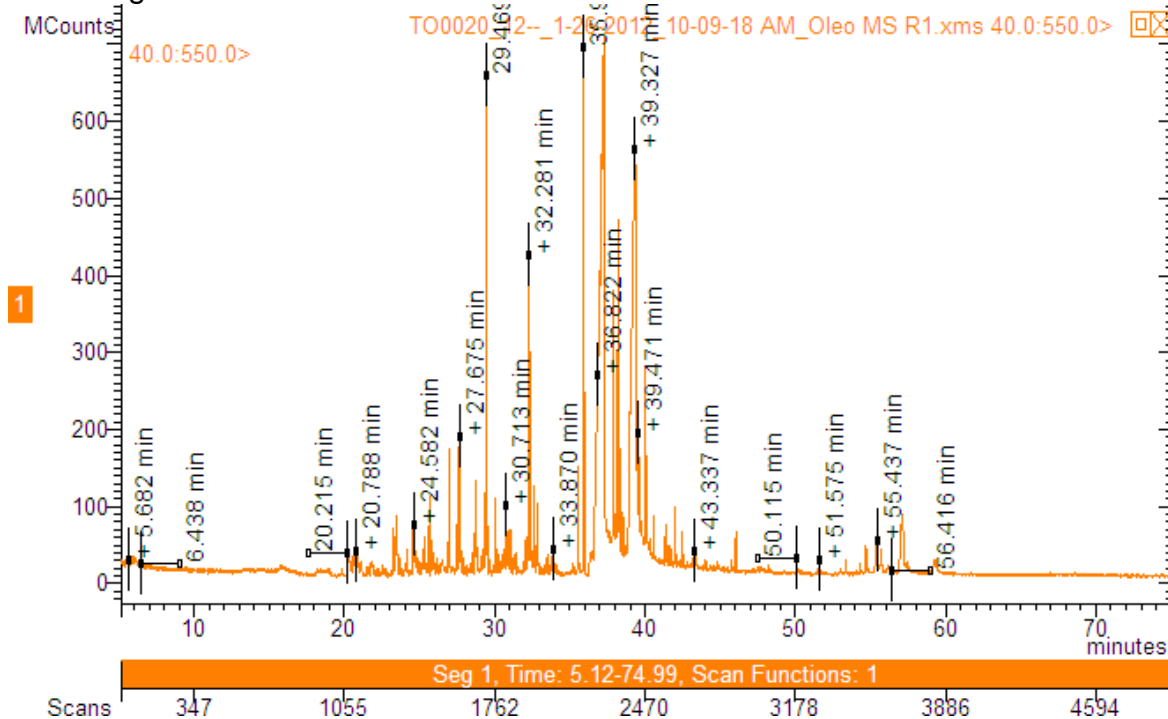
## Cromatograma 2



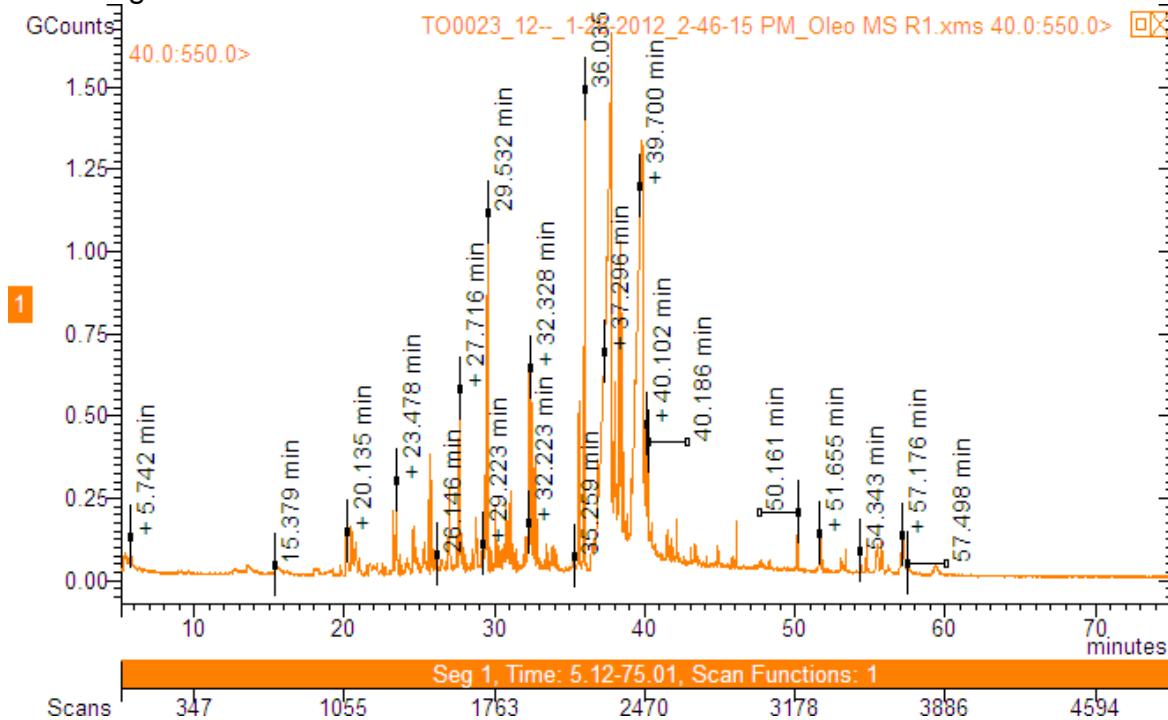
Cromatograma 3



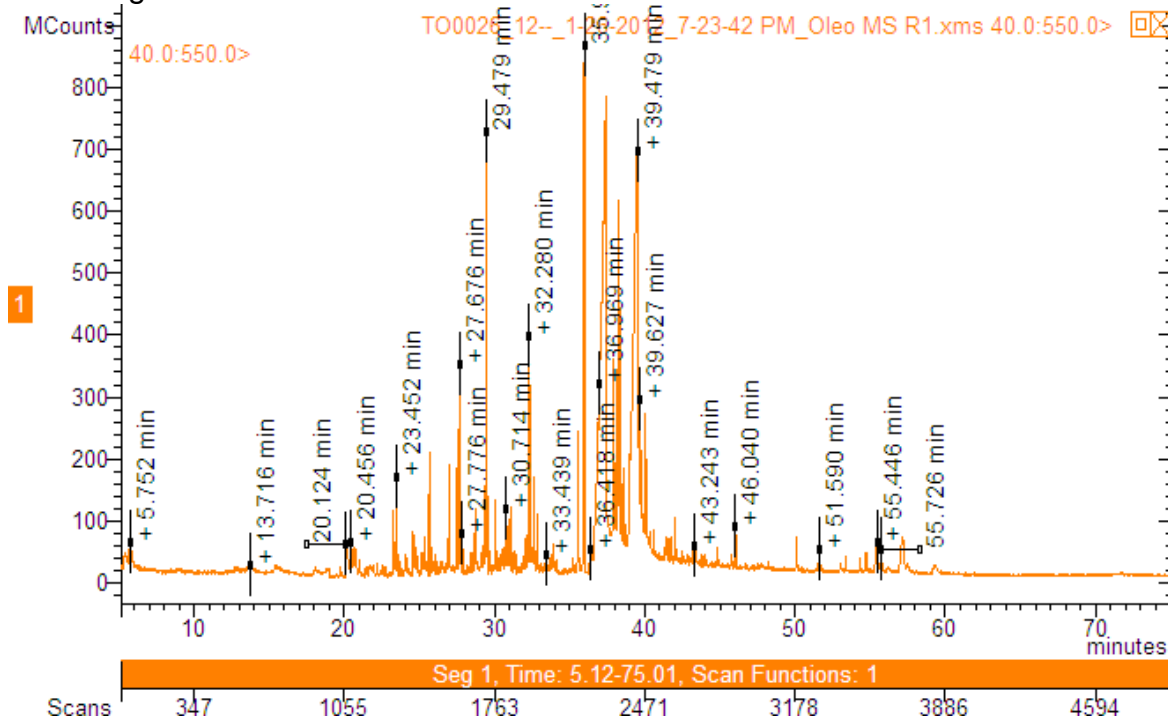
Cromatograma 4



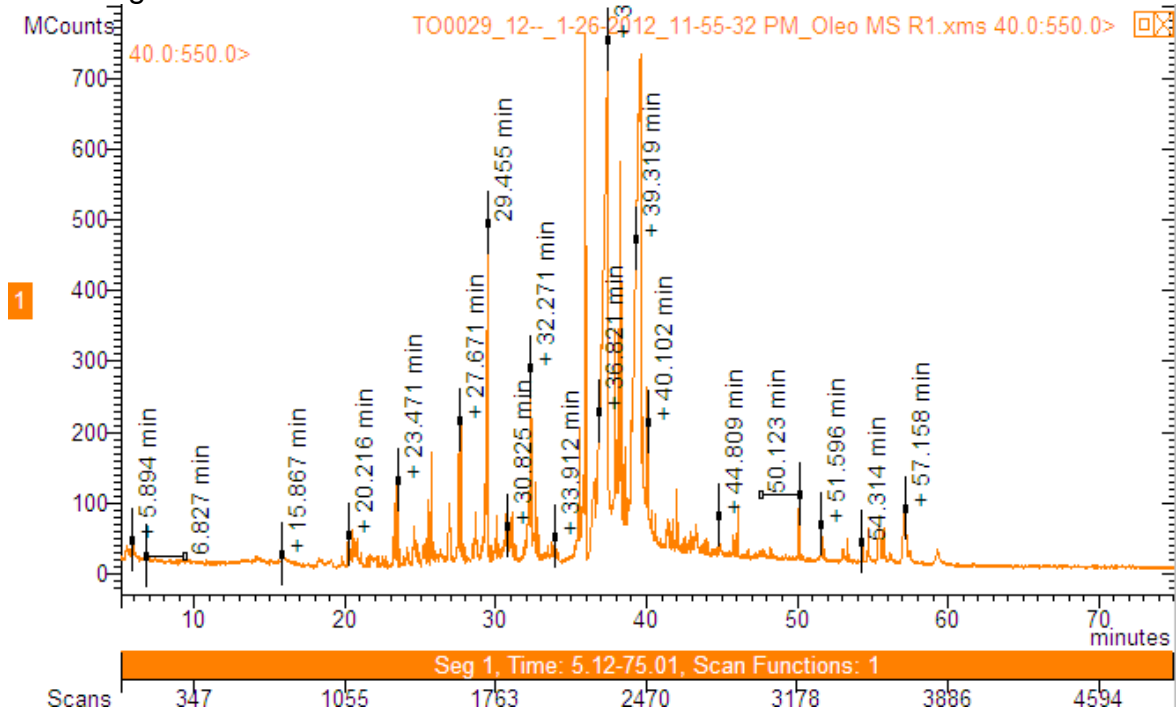
### Cromatograma 5



### Cromatograma 6



### Cromatograma 7



### Cromatograma 8

