



UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DA PALMEIRA NATIVA DO
CERRADO *Syagrus flexuosa***

Breno Rossi Celestino Machado

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DA PALMEIRA NATIVA DO
CERRADO *Syagrus flexuosa***

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito à obtenção do título de Mestre. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Breno Rossi Celestino Machado

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Breno Rossi Celestino Machado**, matrícula nº **18/0071777**, intitulada **“AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DE PALMEIRA NATIVA DO CERRADO (SYAGRUS FLEXUOSA)”**, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de fevereiro de 2020.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Presidente de Banca

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Membro Titular

Prof. Dr. Osvaldo Kojiro Iha
Membro Titular

Prof. Dr. José Joaquin Linares Leon
Membro Suplente

Em 10 de fevereiro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente a Deus, por me iluminar durante esta caminhada.

À minha esposa, Evelyn, por todo apoio e contribuição durante a realização do mestrado, sendo peça fundamental para a conclusão desse projeto. Pela paciência, carinho e amor comigo e ser minha maior motivação de trabalho.

Aos meus pais, Vanessa e Breno, pela dedicação, carinho e sabedoria na minha educação, cultivando todos os valores que carrego na minha vida. E por serem a minha fonte de inspiração, tanto profissional como amorosa.

À minha irmã, Sabrina, pela convivência e aprendizados compartilhados.

À minha sogra, Esther, e ao meu sogro, Marcos, por todo apoio e carinho, que serviram de motivação para conseguir concluir essa etapa da minha vida. Agradeço também a minha cunhada, Emilly, por convivência e pelos momentos de descontração.

Aos meus avós, Flaubert, Elisa e Irene, pela dedicação e carinho na minha criação. Não podendo esquecer do meu avô Osmundo, que mesmo com o pouco tempo de convivência, me deixou eternos valores e aprendizados.

Em especial, ao meu orientador Prof. Paulo Suarez, pela confiança, dedicação, aprendizado e por proporcionar um ambiente de trabalho excelente. Além de ser grato pela amizade construída durante esses anos de trabalho.

Aos colegas de LMC, Mateus, Pedro, Jefferson, Rômulo, Antônio, Victor, Carlos, Francisco, Guilherme, Renata, Lincoln, David, Marcelo, Eric, Ellen e João Paulo, pela amizade e trocas de conhecimentos durante esses anos.

Aos IC's, Bernardo, Yumi, Fred, Julia e João, pela disposição de contribuir com esse trabalho.

Aos professores das bancas de qualificação e defesa de dissertação, Fábio Moreira, Osvaldo Iha e Jose Joaquin, pelas orientações e considerações a este trabalho.

A todos colegas e familiares que sempre me apoiaram e motivaram para a conclusão desse trabalho.

À CAPES, pelo apoio e financiamento, e à UnB, pela estrutura disponibilizada.

RESUMO

Este trabalho avaliou o potencial energético da palmeira nativa do cerrado *Syagrus flexuosa*. Inicialmente foram extraídos os óleos e as gorduras do fruto da *Syagrus flexuosa*, conhecida como coco babão, para a produção de biocombustíveis pelas rotas de transesterificação e craqueamento térmico. O coco babão foi analisado conforme suas partes, amêndoa, mesocarpo e endocarpo. Da amêndoa foi extraída gordura, que foi aplicada para reação de transesterificação e hidrocraqueamento para produção de biocombustíveis. Do mesocarpo foi extraído óleo, porém apresentou baixíssimo rendimento de extração, inviabilizando esse processo. Do mesocarpo, endocarpo e da torta da amêndoa foram produzidos carvões vegetais, agregando assim valor a matérias-primas sem destinação. Os produtos obtidos foram caracterizados pelos parâmetros físico-químicos e análises da composição química. O biodiesel produzido apresentou propriedades físico-químicas dentro dos valores especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A mistura de hidrocarbonetos produzida por hidrocraqueamento apresentou propriedades para ser aplicada como diesel renovável, atendendo as exigências da ANP. Os carvões vegetais produzidos apresentaram aumento no seu valor energético e com maior valor agregado em relação as suas matérias-primas.

Palavras-chave: *Syagrus flexuosa*; Biocombustíveis; Carvão vegetal; Transesterificação; Hidrocraqueamento; Pirólise.

ABSTRACT

This work evaluated the energetic potential of the native palm-tree from Brazilian Savannah, *Syagrus flexuosa*. Initially the oils and fats from *Syagrus flexuosa* fruit, known as “coco babão”, were extracted to produce biofuels by transesterification and thermal hydrocracking routes. The “coco babão” was analyzed according to its parts: almond, endocarp and mesocarp. From the almond was extracted a fat, which was processed by transesterification and hydrocracking for biofuel production. From the mesocarp was extracted oil, but presented very low extraction yield, making this process unfeasible. From the mesocarp, endocarp and almond-bulk were produced charcoals, thus adding value to these raw materials. The obtained products were characterized by their physicochemical properties and chemical composition. The biodiesel produced showed physicochemical properties within the range specified by the Brazilian fuel regulatory agency, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). The hydrocarbons produced by hydrocracking presented physical-chemical properties to be applied as renewable diesel, in accordance with the ANP requirements. The charcoals produced increased their energy value compared to their raw materials.

Keywords: *Syagrus flexuosa*; Biofuel; Charcoal; Transesterification; Hydrocracking; Pyrolysis.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	9
2.1. OBJETIVO GERAL.....	9
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1. <i>SYAGRUS FLEXUOSA</i>	10
3.2. ÓLEOS E GORDURAS.....	12
3.2.1. OBTENÇÃO DOS ÓLEOS.....	15
3.2.1.1. EXTRAÇÃO MECÂNICA.....	17
3.2.1.2. EXTRAÇÃO QUÍMICA.....	17
3.2.1.2.1. ESCOLHA DO SOLVENTE.....	18
3.3. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	19
3.3.1. BIODIESEL.....	21
3.3.1.1. TRANSESTERIFICAÇÃO.....	21
3.3.1.2. ESTERIFICAÇÃO.....	23
3.3.2. CARVÃO VEGETAL.....	23
3.3.2.1. PIRÓLISE.....	24
3.3.3. BIOQUEROSENE.....	26
3.3.4. DIESEL RENOVÁVEL.....	27
3.3.5. HIDROCRAQUEAMENTO.....	28
4. METODOLOGIA.....	30
4.1. REAGENTES.....	30
4.2. AMOSTRAS DA <i>SYAGRUS FLEXUOSA</i>	30
4.3. ETAPAS REALIZADAS PARA OBTENÇÃO DOS PRODUTOS.....	30
4.4. OBTENÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS.....	32
4.4.1. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA EXTRAÇÃO.....	32
4.4.2. EXTRAÇÃO.....	33
4.5. OBTENÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS.....	35
4.5.1. BIODIESEL.....	35
4.5.2. HIDROCRAQUEAMENTO.....	36
4.5.3. CARVÃO VEGETAL.....	38
4.6. CARACTERIZAÇÃO.....	38
4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS, BIODIESEL, CARVÃO VEGETAL E BIOQUEROSENE.....	39
4.7.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	39
4.7.1.1. CAPACIDADE CALORÍFICA.....	40
4.7.1.2. DENSIDADE.....	41
4.7.1.3. ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	41
4.7.1.4. ÍNDICE DE ACIDEZ.....	42

4.7.1.5.	VISCOSIDADE	42
4.7.1.6.	UMIDADE.....	43
4.7.1.7.	CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA	43
4.7.2.	PARÂMETROS QUÍMICOS	44
4.7.2.1.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLAR DE HIDROGÊNIO	44
4.7.2.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	44
4.7.2.3.	TERMOGRAVIMETRIA.....	44
4.7.2.4.	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE MASSA	44
4.7.2.5.	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	45
4.7.2.6.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA AO SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA.....	45
4.7.2.7.	ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO	46
4.7.2.8.	DRIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX)	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1.	ÓLEOS E GORDURAS.....	47
5.1.1.	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	47
5.1.2.	EXTRAÇÃO.....	48
5.1.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS	49
5.2.	BIOCOMBUSTÍVEL.....	53
5.2.1.	ÉSTERES METÁLICOS.....	53
5.2.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS	54
5.2.3.	OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE E DIESEL RENOVÁVEL.....	57
5.2.4.	CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCARBONETO	57
5.3.	CARVÃO VEGETAL.....	60
5.3.1.	OBTENÇÃO DO CARVÃO VEGETAL	60
5.3.2.	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL	62
5.3.2.1.	CARVÃO VEGETAL DO MESOCARPO.....	62
5.3.2.2.	CARVÃO VEGETAL DO ENDOCARPO.....	66
5.3.2.3.	CARVÃO VEGETAL DA TORTA	70
5.4.	BALANÇO ENERGÉTICO DO COCO BABÃO.....	74
6.	CONCLUSÕES.....	76
7.	PESPECTIVAS FUTURAS	78
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta Interna de Energia no Brasil.	5
Figura 2. Consumo Final por Fonte no Brasil.	6
Figura 3. Composição setorial do consumo de derivados de petróleo no Brasil.	6
Figura 4. Distribuição Logística do Brasil.	7
Figura 5. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100).	8
Figura 6. Distribuição da Syagrus Flexuosa no Brasil.	10
Figura 7. Visão transversal do fruto da Syagrus flexuosa.	11
Figura 8 - Palmeira da Syagrus flexuosa.	12
Figura 9 - Frutos das palmeiras Syagrus flexuosa.	12
Figura 10. Ésteres presentes nos óleos e gorduras; (A) Triacilglicerídeos, (B) Diacilglicerídeos e (C) Monocilglicerídeos.	14
Figura 11. Fluxograma das etapas de extração de óleos e gorduras.	16
Figura 12. Etapas da reação de transesterificação.	22
Figura 13. Reação de esterificação.	23
Figura 14. Reação de pirólise: (1) craqueamento primário, (2) descarboxilação (A) e descarbonilação (B).	25
Figura 15. Processos para produção do bioquerosene.	27
Figura 16. Reações de desoxigenação de óleos vegetais. (1) descarbonilação, (2) descarboxilação e (3) hidrodessoxigenação.	29
Figura 17. Fluxograma dos processos para obtenção do biodiesel, hidrocraqueados e carvões vegetais.	31
Figura 18. Secador solar.	32
Figura 19. Moinho de Martelo.	33
Figura 20. Moinho do tipo de facas.	33
Figura 21. Sistema de extração via solvente.	34
Figura 22. Sistema da reação de transesterificação: (a) condensador, (b) balão para reação, (c) banho para aquecimento, (d) controlador de temperatura e (e) chapinha de aquecimento e agitação magnética.	35
Figura 23. Reator para hidrocraqueamento.	37
Figura 24. Forno Tubular.	38
Figura 25. Calorímetro.	40
Figura 26. Viscodensímetro.	41
Figura 27. Viscosímetro de Ubbelohde.	43
Figura 28. Viscosímetro.	43
Figura 29. Gordura da amêndoa do coco babão.	48
Figura 30. Óleo do mesocarpo do coco babão.	48
Figura 31. IATF da gordura da amêndoa do coco babão.	51
Figura 32. Cromatograma de CLAE da GCB.	51
Figura 33. Cromatograma da composição da GCB.	52
Figura 34. Biodiesel da GCB.	54
Figura 35. Cromatograma de CLAE do BD.	54
Figura 36. Comparação dos cromatogramas de CLAE do GCB (azul) e BD (laranja).	55
Figura 37. RMN ¹ H do Biodiesel de GCB.	56
Figura 38. RMN ¹³ C do Biodiesel de GCB.	56
Figura 39. IATF da gordura do coco babão (preto) e do Biodiesel de GCB (Laranja).	57

Figura 40. Cromatograma da composição dos hidrocarbonetos.....	58
Figura 41. Espectro de IATF do BQ.	59
Figura 42. Análise termogravimétrica do mesocarpo, endocarpo e torta da amêndoa.	61
Figura 43. Imagens do MEV do mesocarpo e do CVM. (A) mesocarpo do MEV com x600, (B) CVM do MEV com x600, (C) mesocarpo do MEV com x2000, (D) CVM do MEV com x2000, (E) mesocarpo do MEV com x10000, (F) CVM do MEV com x10000.....	63
Figura 44. Mapa da distribuição dos elementos no mesocarpo.	64
Figura 45. Mapa da distribuição dos elementos no CVM.	65
Figura 46. Difratoograma de raio-X do mesocarpo e CVM.	66
Figura 47. Imagens do MEV do endocarpo e do CVE. (A) endocarpo do MEV com x600, (B) CVE do MEV com x600, (C) endocarpo do MEV com x2000, (D) CVE do MEV com x2000, (E) endocarpo do MEV com x10000, (F) CVE do MEV com x10000.	67
Figura 48. Mapa de distribuição dos elementos no endocarpo.....	68
Figura 49. Mapa de distribuição dos elementos no CVE.	69
Figura 50. Difratoograma de raio-X do endocarpo e CVE.....	70
Figura 51. Imagens do MEV da torta e do CVT. (A) amêndoa do MEV com x170, (B) CVT do MEV com x170, (C) amêndoa do MEV com x600, (D) CVE do MEV com x600, (E) amêndoa do MEV com x1000, (F) CVT do MEV com x1000.....	71
Figura 52. Mapa de distribuição dos elementos na torta de amêndoa.	72
Figura 53. Mapa de distribuição dos elementos no CVT.	72
Figura 54. Difratoograma de raio-X da torta de amêndoa e CVT.	74
Figura 55. Balanço energético da <i>Syagrus flexuosa</i>	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Cadeias carbônicas e temperatura de fusão de alguns ácidos graxos.....	15
Tabela 2. Nomeação das amostras conforme siglas utilizadas.	38
Tabela 3. Propriedades analisadas conforme amostras do coco babão.....	39
Tabela 4. Peso das amostras conforme teor de água no coco babão e suas partes.....	47
Tabela 5. Proporção das massas conforme partes do coco babão.....	47
Tabela 6. Propriedades físico-químicas da gordura da amêndoa do coco babão.....	49
Tabela 7. Propriedades físico-químicas de outras fontes oleaginosas.	50
Tabela 8. Composição de ácidos graxos da GCB.....	52
Tabela 9. Composição de ácidos graxos de outras fontes oleaginosas.	53
Tabela 10. Propriedades físico-químicas do BD, conforme parâmetros da ANP.....	55
Tabela 11. Propriedades físico-químicas do hidrocraqueado.	58
Tabela 12. Composição de hidrocarbonetos obtidos por hidrocraqueamento GCB.	58
Tabela 13. Poder calorífico do mesocarpo, endocarpo e torta da amêndoa.....	60
Tabela 14. Poder calorífico de outras biomassas.....	60
Tabela 15. Teor de cinzas do mesocarpo, endocarpo e torta de amêndoa.	61
Tabela 16. Composição elementar do mesocarpo e CVM.....	64
Tabela 17. Área superficial do mesocarpo e CVM.....	65
Tabela 18. Composição elementar do endocarpo e CVE.	68
Tabela 19. Área superficial do endocarpo e do CVE.	69
Tabela 20. Composição elementar da torta e CVT.....	72
Tabela 21. Área superficial da torta da amêndoa e CVT.....	73

LISTA DE ABREVIACÕES

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACB – Amdoa do Coco Babo
ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS – American Oil Chemists Society
ASTM – American Society for Testing Materials
ATR – Refletância Total Atenuada
BD – Biodiesel da Gordura do Coco Babo
BQ – Bioquerosene da Gordura do Coco Babo
CDV – Calorímetro Diferencial de Varredura
CGMS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massa
CH₄ – Metano
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO₂ – Dióxido de Carbono
CVE – Carvão Vegetal do Endocarpo
CVM – Carvão Vegetal do Mesocarpo
CVT – Carvão Vegetal da Torta da amdoa
DRX – Difratoograma de raio-X
ECB – Endocarpo do Coco Babo
EDS – Sistema de Energia Dispersiva
IATF – Infravermelho Acoplado com Transformada de Fourier
GCB – Gordura do Coco Babo
GEE – Gases de Efeito Estufa
KOH – Hidróxido de Potássio
LMC – Laboratório de Materiais e Combustíveis
MCB – Mesocarpo do Coco Babo
Me-OH – Metanol
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MgSO₄ – Sulfato de Magnésio
NO_x – Compostos Nitrogenados
OCB – leo do Coco Babo
OIE – Oferta Interna de Energia

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN¹H – Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear do Carbono

SisGen – Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado

SO_x – Compostos Sulforosos

TE – Torta da Extração do Coco Babão

TG – Termogravimetria

UnB – Universidade de Brasília

1. INTRODUÇÃO

A descoberta de novas matrizes energéticas relaciona-se diretamente com a evolução do ser humano. A modernização nos processos de trabalho e as inovações tecnológicas estão transformando a sociedade e sua relação com o ambiente, que demandam maior produção de energia. Dessa forma, surge a necessidade de testar e introduzir fontes energéticas alternativas.

A interação do homem com a energia teve grande relevância para a sua evolução. Com o domínio sobre o fogo, o homem conseguiu suprir necessidades como aquecimento e iluminação. Assim, o fogo pode ser considerado como uma das primeiras formas de se obter energia. (FARIAS e SELITTO, 2011).

No entanto, o fogo não era suficiente para suprir a evolução do ser humano, que iniciava a organização da sociedade em grandes civilizações. Essa nova configuração de sociedade impulsionou a descoberta de novas fontes, como os conversores biológicos de energia, que começaram a ser usados por volta de 4000 A.C., aliado ao desenvolvimento da pecuária e da agricultura (FARIAS e SELITTO, 2011).

Nesse processo de crescente descoberta e uso das energias, cabe destacar a revolução industrial como um marco para o desenvolvimento das matrizes energéticas, pois a utilização de combustíveis fósseis foi amplamente expandida. O primeiro material usado em ampla escala foi o carvão mineral, sendo substituinte da lenha nas máquinas a vapor. O carvão mineral é originado da decomposição de folhas, troncos e raízes que foram encobertos e sofreram ação da pressão e do tempo até se transformarem em material fóssil (FARIAS e SELITTO, 2011).

Somente na década de 1860, começou uma diminuição do uso do carvão mineral, perdendo espaço para o petróleo. O desenvolvimento de indústrias químicas intensificou o uso do petróleo, pois essas indústrias produziam derivados, como gás liquefeito, gasolina, óleo diesel, lubrificante e coque. Aliado a maior oferta de novos combustíveis, a demanda de combustíveis líquidos foi potencializada com a criação e o desenvolvimento de motores a combustão interna. Porém, esse novo material, assim como o carvão, também apresenta origem fóssil, sendo formada por restos de animais aquáticos e demais vidas marinhas recobertas por sedimentos que sofreram com o tempo ação da pressão embaixo da terra (FARIAS e SELITTO, 2011).

Essas diversas fontes de energia compõem a matriz energética, que podem ser classificadas em energias primárias ou secundárias e renováveis ou não renováveis. As

matrizes primárias são provenientes diretamente de elementos naturais, enquanto as secundárias utilizam dos próprios elementos primários para geração de energia. Um exemplo simples para ser citado é a água como fonte primária e a energia elétrica, como secundária, gerada a partir das hidrelétricas. A outra classificação distingue as fontes renováveis das não renováveis, uma vez que as fontes energéticas consigam se regenerar na natureza de forma espontânea ou com intervenção do ser humano podem ser chamadas de renováveis, como a matéria-prima dos biocombustíveis. Já as outras, que não conseguem ser regeneradas, são as não renováveis, como os materiais fósseis.

Dentre as possíveis fontes de energia, o uso de não renováveis, derivados de matéria-prima fóssil, são negativos para o meio ambiente, na medida em que aumentam a emissão de gases tóxicos. A combustão dos derivados fósseis pode liberar para atmosfera dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), compostos aromáticos e óxidos nitrogenados (NO_x) e sulfonados (SO_x), sendo um dos fatores do efeito estufa e causadores da poluição do ar (NOVAK, 2013).

Além disso, a possível escassez das reservas de petróleo, não tão distante, e as crises dessa matéria-prima, que culminaram no aumento do preço do barril do seu barril, servem de estímulo para a descoberta de novas fontes energéticas, dando destaque para as renováveis (IHA, 2015).

Nesse percurso é importante lembrar a criação do motor a diesel, inventado por Rudolf Diesel. Em suas primeiras experiências de funcionamento, o óleo de amendoim foi utilizado como combustível e, logo após, foi substituído por um derivado do petróleo, recebendo o nome de diesel em homenagem ao criador do motor. A partir de então, surgiu um motor mecânico movido a óleo diesel, uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo, que apresentava como vantagem ser um material facilmente inflamável, melhorando a eficiência dos motores de combustão interna (SACHS, 2005).

Apesar do uso do diesel ser inicialmente difundido para motores de grande porte, como caminhões, o desenvolvimento dos motores e desse combustível adaptaram-se para o funcionamento em automóveis. Contudo, no Brasil, não é permitido o uso do diesel em veículos de passeio pela Portaria Departamento Nacional de Combustíveis n.23/1994. A primeira proibição foi realizada por uma portaria em 1976, o motivo da proibição estava relacionado com as crises do petróleo, que fizeram com que o Brasil importasse a maioria do petróleo usado no país, e como o país tinha grande dependência dos transportes rodoviários, foi dada a preferência do uso de óleo diesel para esse seguimento. Além

disso, outro aspecto limitador no emprego do diesel, é a sua fonte originária, pois continua sendo o petróleo, isto é, de derivados fósseis mais poluentes (PORT. n.13, 1994).

Os estudos de produção de combustíveis a partir de matéria-prima vegetal foram crescendo lentamente, ganhando espaço no mercado. A descoberta dessas novas fontes alternativas para produção de combustíveis está associada as variações do preço do barril do petróleo, a um possível esgotamento das reservas de petróleo, a diminuição de emissão dos Gases de Efeito Estufa (GEE) e aos conflitos geopolíticos pelo petróleo (LEITE e LEAL, 2007).

Assim, como forma de diminuir a dependência dos derivados de petróleo, novos combustíveis líquidos estão sendo estudados e aprimorados, tendo como matéria prima as fontes renováveis. Como exemplo, existem o álcool, o biodiesel, o bioquerosene e o diesel renovável. O álcool, é utilizado desde 1975, com o programa ProAlcool, representa um biocombustível produzido da fermentação dos açúcares de alguns vegetais, como milho e cana de açúcar. Nos últimos anos, a produção de álcool veio sofrendo melhoras significativas com o uso de novas tecnologias. O maior produtor é o Estados Unidos, que produz a partir do milho, diferentemente do Brasil, que produz majoritariamente a partir da cana de açúcar (BASTOS, 2007).

A comercialização do álcool no Estados Unidos é realizada por meio da mistura com a gasolina, na proporção de 90 % de Gasolina e 10 % de etanol, chamada de E10. Existem planos da Agência Ambiental dos Estados Unidos (EPA) em aumentar a proporção de álcool na mistura para 15 %, porque a necessidade da substituição de combustíveis fósseis está aumentando (MANSIERO e LOPES, 2008). No Brasil, o álcool é comercializado de duas formas: hidratado (etanol combustível) e anidro misturado com gasolina, na proporção de 27 vol% do biocombustível, conforme a Portaria MAPA N° 75 de 2015 (MAPA N.75, 2015).

Outra matéria-prima renovável para produção de combustíveis são os óleos e as gorduras, de fontes vegetais, animais ou microbianas. Essas fontes oleaginosas são transformadas no chamado biodiesel, que pode ser misturado ao diesel ou usados como substituinte total ao diesel. Apesar do nome biodiesel intuitivamente indicar a presença do diesel, ele é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. A produção do biocombustível é realizada a partir da transesterificação de triacilglicerídeos e/ou esterificação de ácidos graxos.

A mais utilizada industrialmente é a transesterificação, por ser uma reação de simples realização.

Os maiores produtores de biodiesel no mundo são Estados Unidos, Brasil e Alemanha. O biocombustível norte americano é feito, em sua maioria, a partir do óleo de soja, o brasileiro, além de usar o óleo de soja, também usa o sebo bovino e óleo de algodão, enquanto o europeu é feito com óleo de canola (ALVIM e SALLET, 2001)

O hidrocraqueamento é outro processo que possibilita a produção de combustíveis renováveis a partir de óleos e gorduras, que pode resultar em dois produtos diferentes, o bioquerosene e o diesel renovável. A diferença entre os dois biocombustíveis é o tamanho das cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos produzidos, o bioquerosene apresenta entre 7 e 15 carbonos, enquanto o diesel renovável possui hidrocarbonetos com cadeias carbônicas maiores, entre 15 e 21 carbonos (FONSECA, 2019). Além disso, as cadeias hidrocarbônicas do bioquerosene de aviação devem ser ramificadas, diferentemente das cadeias lineares do diesel renovável.

O bioquerosene é um substituinte total ou parcial ao querosene, que é o principal combustível da aviação. Assim como a gasolina e o óleo diesel, o querosene é um combustível derivado do petróleo, sendo de origem fóssil. A transformação dos óleos e gorduras em bioquerosene pode ser realizado por processos químicos e bioquímicos, além do hidrocraqueamento (FONSECA, 2019).

O diesel renovável é um substituinte ao óleo diesel derivado do petróleo, apresentando as mesmas características e propriedades. O diesel renovável tem aplicação semelhante ao biodiesel, porém o biodiesel não possui características físicas e químicas para ser o substituto total ao óleo diesel, enquanto o diesel renovável apresenta.

Ao analisar a produção brasileira de biocombustíveis, é possível verificar que o Brasil está entre os maiores produtores de álcool e biodiesel em escala mundial. Porém, a matriz energética brasileira ainda é dominada por fontes energéticas não renováveis, cerca de 57,1 % da Oferta Interna de Energia, como pode ser observado na Figura 1 (EPE, 2018).

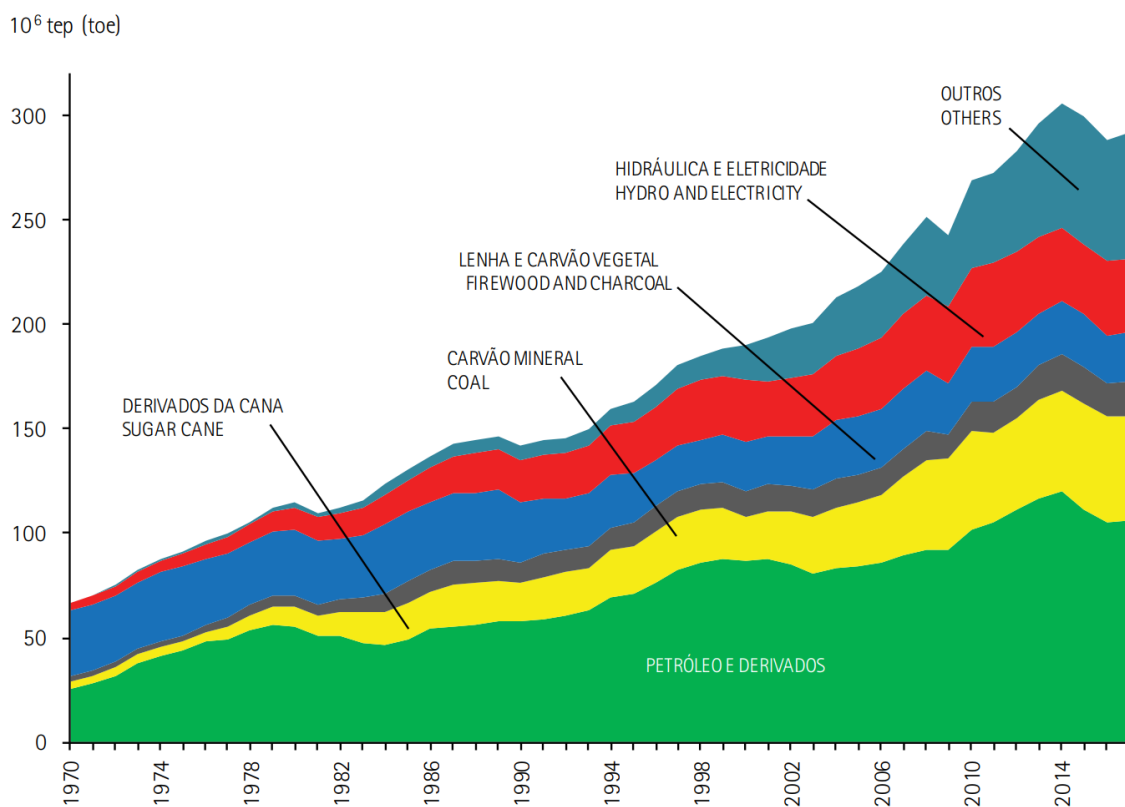


Figura 1. Oferta Interna de Energia no Brasil.
Fonte: EPE, 2018.

A Oferta Interna de Energia (OIE) no Brasil apresentou grandes variações da década de 70 até os dias de hoje, analisando a Figura 1. Nesse período, pode ser visto que a dependência do petróleo continua sendo predominante. Porém é visível que as fontes energéticas renováveis, representadas pelos derivados da cana, carvão vegetal, hidráulica e outros, estão, cada vez mais, ganhando espaço no cenário nacional, como exemplo o álcool (EPE, 2018).

Acompanhando o crescimento das ofertas de energia de origem renovável, o consumo final de energia renovável, no Brasil, também mostra crescimento nos últimos 50 anos, como pode ser comprovado pela Figura 2. Nota-se uma queda brusca no consumo de lenha e um aumento no consumo final de bagaço de cana, eletricidade, álcool e outras. O crescimento do consumo de álcool está relacionado ao ProAlcool. Após a década de 70, existiu o maior consumo de álcool no Brasil, sendo essa a data da criação do ProAlcool. Da mesma forma, pode ser relacionado a influência dos programas de incentivo à produção de biodiesel ao aumento do consumo de outras formas de energia no Brasil (EPE, 2018).

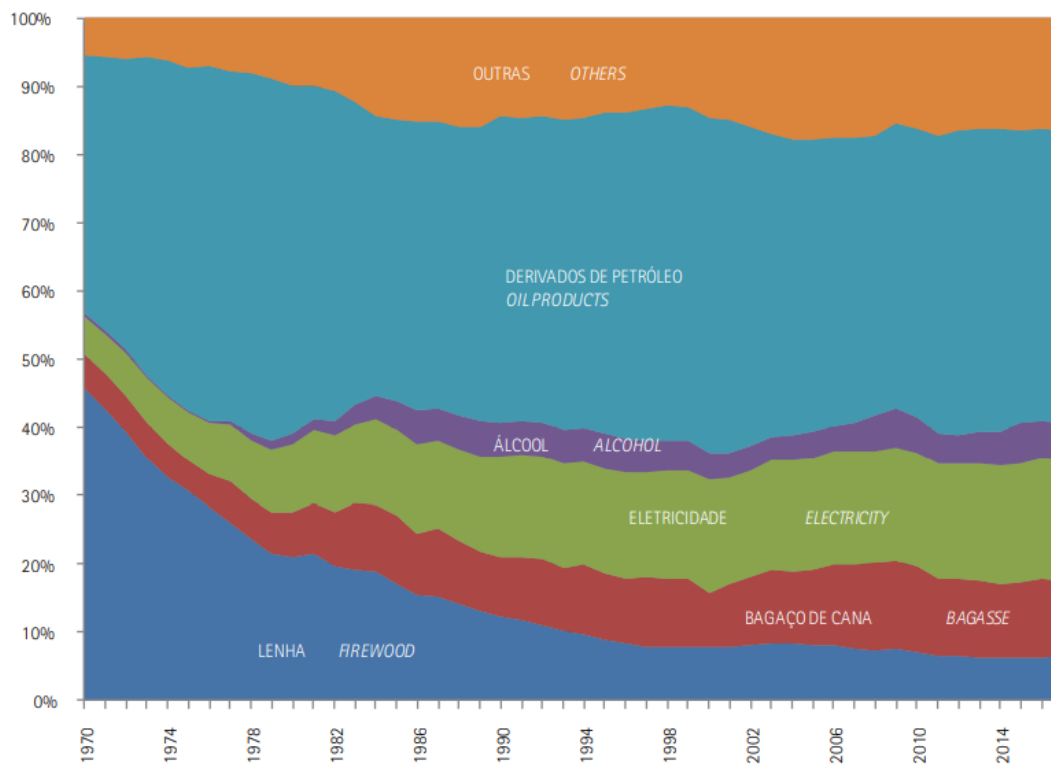


Figura 2. Consumo Final por Fonte no Brasil.
Fonte: EPE (2018).

Nesse contexto, a Figura 3 mostra a composição setorial do consumo de derivados de petróleo no Brasil, onde percebe-se que os derivados de petróleo são usados em maioria para transportes, como óleo diesel, gasolina e querosene.

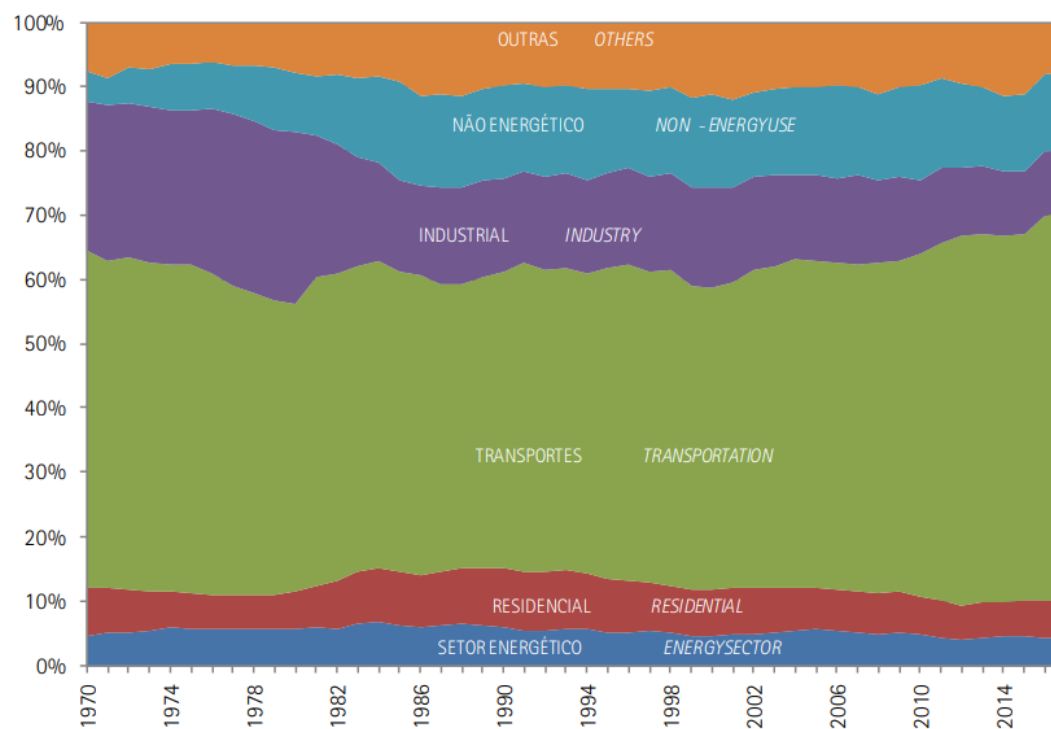


Figura 3. Composição setorial do consumo de derivados de petróleo no Brasil.
Fonte: EPE (2018).

O plano logístico brasileiro é fomentado, em sua maioria, pelo transporte rodoviário (Figura 4). Isso evidencia o consumo majoritário de derivados de petróleo, diesel, pelas frotas de transporte de cargas, refletindo na emissão de GEE. Como decorrência, a busca por fontes alternativas de energia, que substituam os derivados de petróleo e emitam menores quantidade de GEE, indicam a relevância de estudos que comprovem o potencial do biodiesel como fonte energética (PNL,2018).

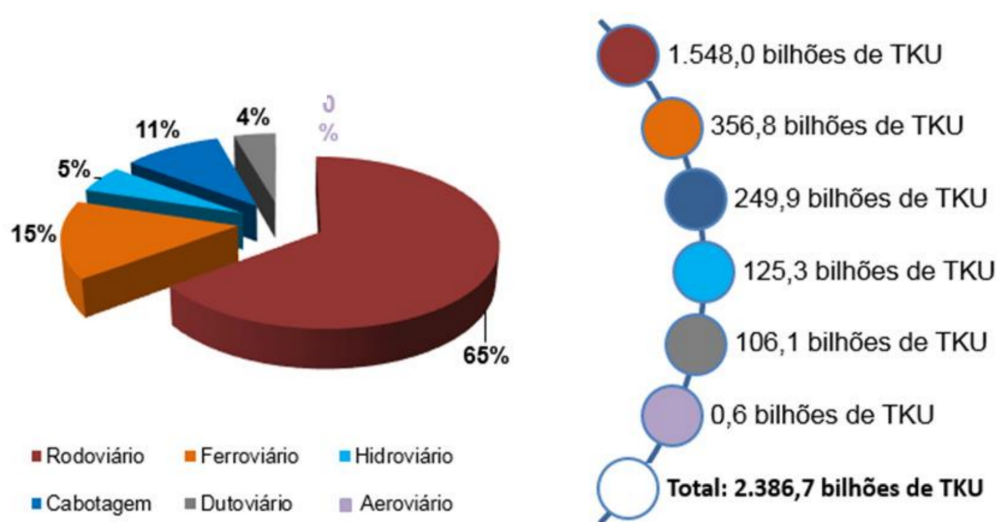


Figura 4. Distribuição Logística do Brasil.
Fonte: PNL, 2018.

O desenvolvimento da aviação mundial também impulsiona a descoberta de novos combustíveis que ajudem a diminuir as emissões de gases poluentes. Atualmente o consumo de querosene corresponde a cerca de 10 % do consumo total de derivados de petróleo, além de representarem acima de 30 % dos custos operacionais das aeronaves. Ou seja, o desenvolvimento de um combustível capaz de substituir o querosene melhora o aspecto ambiental e financeiro do sistema de aviação (FONSECA, 2019).

O Brasil apresenta vários fatores que possibilitam a extensão e o domínio das energias limpas na matriz energética. Dentre os fatores, podem ser citados a presença de inúmeras bacias hidrográficas, a imensa biodiversidade e a grande extensão de terras úteis para plantios de grãos e desenvolvimento tecnológico no campo da agricultura.

Existe um dilema quanto a utilização de vegetais, exemplo as oleaginosas, como fontes alternativas de energia ou como fontes alimentícias disponíveis para a população (IHA, 2015). A soja é um exemplo, pois seu uso como matéria-prima para a produção do biodiesel vem crescendo, aumentando a dependência como pode ser visto na Figura 5.

Como a soja também é utilizada na indústria alimentícia, a substituição por outras fontes alternativas que não apresentem competitividade com outros seguimentos é fundamental. Outras desvantagens da soja são a baixa estabilidade oxidativa e o favorecimento da formação de emulsões, que causam o entupimento de filtros e bicos (MME, 2019).

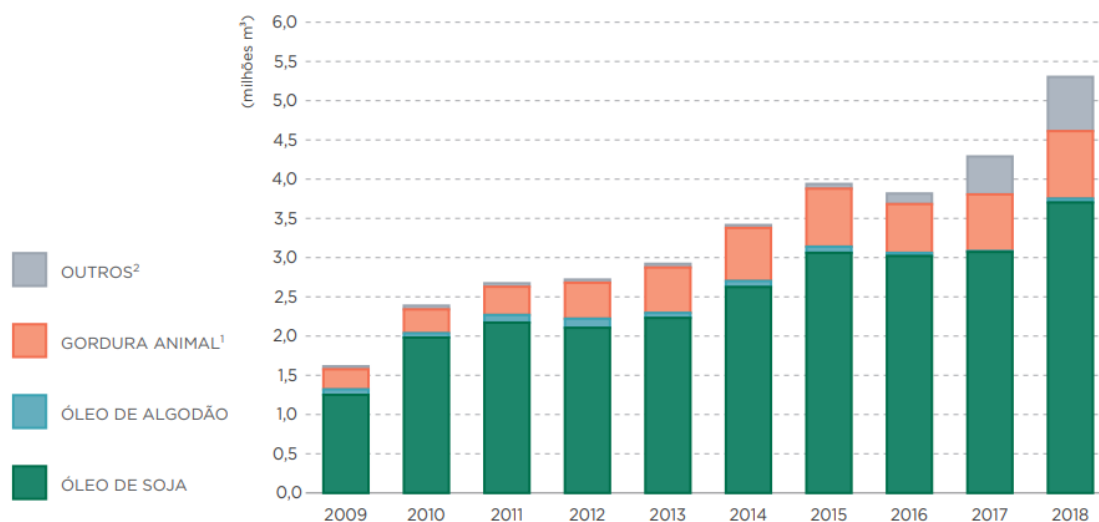


Figura 5. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100).
Fonte: BSY (2019).

Nesse contexto, pautada no uso de fontes renováveis e sustentáveis, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial energético da *Syagrus flexuosa* como fonte alternativa oleaginosa para substituir derivados fósseis (PLN, 2018).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial energético da oleaginosa *Syagrus flexuosa*, como fonte alternativa, capaz de substituir os derivados fósseis, total ou parcialmente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o óleo e gordura da *Syagrus flexuosa* para a produção dos biocombustíveis: ésteres metílicos e hidrocarbonetos;
- Transformar compostos lignocelulósicos da *Syagrus flexuosa* em carvão vegetal;
- Conhecer as propriedades químicas e físico-químicas dos ésteres metílicos e hidrocarbonetos;
- Compreender e avaliar as características dos carvões vegetais;
- Avaliar o uso dos biocombustíveis conforme as especificações das propriedades físico-químicas, densidade, viscosidade, índice de acidez, ponto de fusão e poder calorífico, da Agência nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *SYAGRUS FLEXUOSA*

A *Syagrus flexuosa* é uma planta, que pertence à família da Arecaceae, mais conhecida pelos seus nomes: coco do campo, coquinho babão, coco de ariri, coco de vaqueiro, coco de vassoura, coco de raposa, coqueiro do campo, palmito do campo e acumã (MAMEDE, 2008). A família Arecaceae inclui as palmeiras, presentes nas regiões tropicais e subtropicais. No Brasil estão distribuídas pelo cerrado e campos arenosos, principalmente nos estados de Goiás, Tocantins, Bahia, Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, conforme Figura 6 (*SYAGRUS*, 2019).

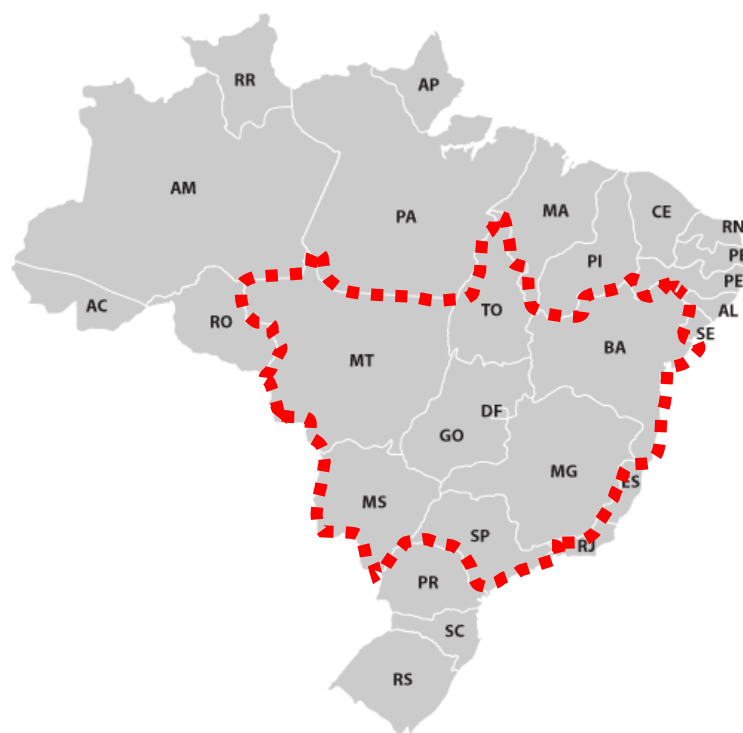


Figura 6. Distribuição da *Syagrus Flexuosa* no Brasil.
Fonte: Do Autor.

Essa palmeira tem porte entre 1 e 6 metros, possui resistência a falta de água e altas temperaturas, além de ser uma planta cespitosa, ou seja, que formam moitas ou ramificações na base da mesma palmeira. Ela é encontrada em jardins e praças, compondo o paisagismo das cidades, não existindo evidências do seu uso para outros fins. A floração da *Syagrus flexuosa* acontece no período de chuvas, entre dezembro e fevereiro, enquanto

a frutificação ocorre na época de seca, entre os meses de março a novembro (MARTINS, 2012).

Os frutos da *Syagrus flexuosa* são distribuídos em cachos e têm formas obovoides, sendo compostos por casca, polpa e caroço. A casca é a parte mais externa chamada de epicarpo que apresenta coloração entre o verde e o amarelo. Após a casca, encontra-se a mesocarpo, caracterizada por seu aspecto fibroso e succulento, de coloração alaranjado. Por último, na parte mais interna do fruto, encontra-se o caroço, conhecido como endocarpo, que possui característica lenhosa, rígida e oval, aparentando a cor marrom. Dentro do endocarpo ainda é possível separar a endosperma, mais conhecida como a semente do fruto, essa parte é comestível e tem aspecto homogêneo na cor branca (Figura 7) (MAMEDE, 2008).

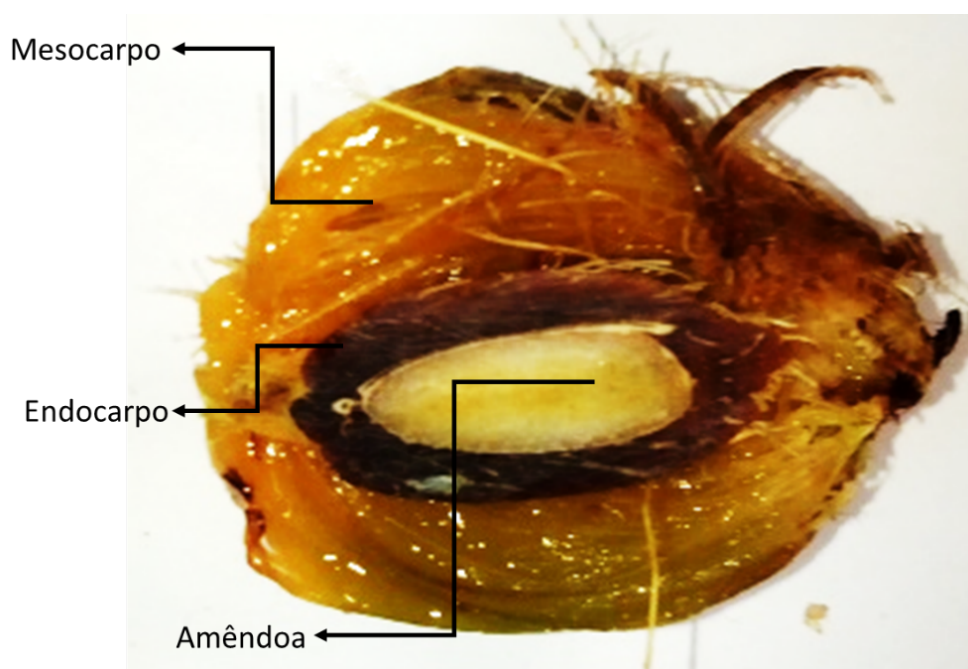


Figura 7. Visão transversal do fruto da *Syagrus flexuosa*.

Fonte: Do Autor.

Na literatura não foram encontrados estudos que comprovem a composição do fruto, assim não é possível indicar previamente o percentual de óleo ou de gordura presente no fruto da *Syagrus flexuosa*.

Nas Figuras 8 e 9 são apresentadas imagens da *Syagrus flexuosa*.



Figura 8 - Palmeira da *Syagrus flexuosa*.
Fonte: Do Autor.



Figura 9 - Frutos das palmeiras *Syagrus flexuosa*.
Fonte: Do Autor.

3.2. ÓLEOS E GORDURAS

Os usos mais comuns dos óleos e gorduras são na alimentação e na produção de resinas de tintas, cosméticos e sabões. Diversos itens culinários utilizam produtos oleaginosos, exemplo da manteiga, azeite, óleos para frituras e sementes de elevada composição oleosa (SUAREZ, MELO e MARTINS, 2013).

Não existem registros que marquem o início do uso de óleos e gorduras como combustíveis, porém, pesquisadores acreditam que seu uso em sociedades primitivas para fornecer luz, sendo combustíveis de tochas e lamparinas. Posteriormente, foram utilizados na lubrificação de engrenagens e como tinta (SUAREZ e PINHO, 2017).

Na área de motores, a primeira utilização de óleos e gorduras como forma de combustíveis foi com Rudolf Diesel. O motor criado por Diesel foi projetado para se abastecer de combustíveis de derivação fóssil, porém por imposição do Governo Francês, em 1900, Diesel utilizou o seu motor com óleo de amendoim como combustível, verificando um excelente desempenho. No entanto a elevada viscosidade e densidade dos óleos e gorduras, impossibilita a utilização da forma *in natura* em motores à combustão modernos. Dentre os possíveis problemas que podem ocorrer, existem a dificuldade durante a atomização do combustível nas câmaras de combustão, as deposições de carbonos, o entupimento de bicos e filtros, o desgaste das peças do motor e a polimerizações dos óleos e gorduras. A polimerização pode ocorrer por causa da combustão em elevadas temperaturas e o resíduo de carbonos no motor. Nesse caminho, surgiu a necessidade de desenvolver técnicas e aplicações que transformem os óleos em combustíveis mais apropriados (MANGAS, 2015).

Mesmo com a opção de uma fonte renovável como forma de combustível, não foi o bastante para a sua expansão no mercado, pois o petróleo apresentava alta disponibilidade e preços razoavelmente baixos. Somente após guerras mundiais e as sucessivas crises do petróleo, ocorridas na década de 1970, que os combustíveis de fontes alternativas conseguiram aumentar sua visibilidade na população (SUAREZ e PINHO, 2017).

Assim, a busca de novas fontes alternativas para produção de combustíveis começou a ter maior relevância. Nesse contexto, os óleos e gorduras mostram-se como uma ótima opção de fonte alternativa, por apresentar propriedades compatíveis com o diesel do petróleo (SUAREZ e MELO, 2012).

Os óleos e gorduras são compostos por ácidos graxos, que podem estar livres ou na forma de monocilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, que estão representados na Figura 10. Os óleos e gorduras não apresentam odor, cor ou sabor, a percepção de alguma dessas características está relacionada a presença de impurezas misturadas ao material oleaginoso, como tocoferóis, carotenoides e ceras. Outra característica dos óleos e gorduras é a presença de moléculas hidrofóbicas, ou seja, não solúveis em água (OLIVEIRA, 2018).

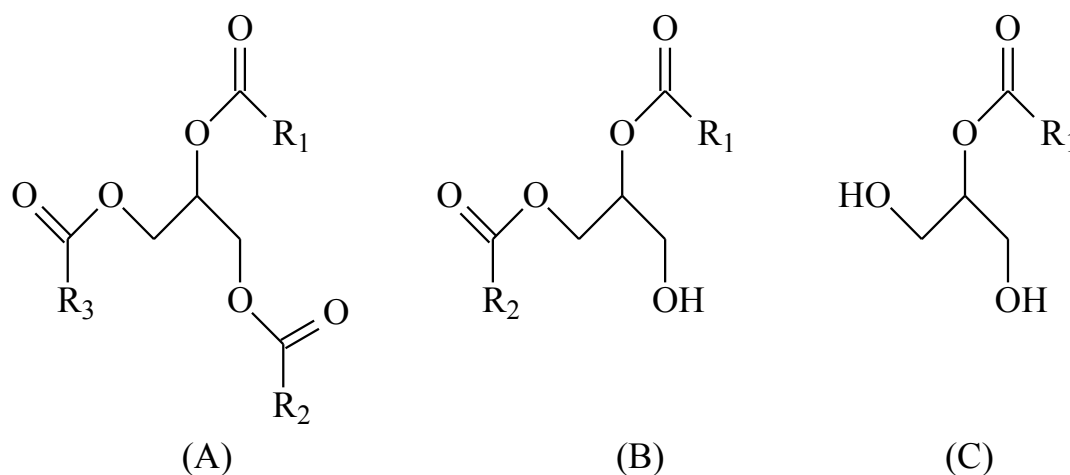


Figura 10. Ésteres presentes nos óleos e gorduras; (A) Triacilglicerídeos, (B) Diacilglicerídeos e (C) Monocilglicerídeos.

Fonte: SUAREZ e RAMALHO, 2013.

A origem de um material oleaginoso pode ser tanto microbiana, animal como vegetal. Diversas algas, como a chlorella, são usadas hoje para a produção de neutracéuticos ricos em óleos polinsaturados, principalmente o ômega 3 (SUAREZ et al, 2017). Como exemplo de fonte animal, pode ser citado o sebo bovino, gordura, e os óleos de peixes ricos em ômega 3. Em relação ao óleo de fonte vegetal, são exemplos o óleo de soja e a gordura do dendê. (OLIVEIRA, 2018)

A grande diferença entre os óleos e as gorduras está nas cadeias carbônicas dos ácidos graxos. Os óleos possuem cadeias insaturadas que favorecem, a 25 °C, o estado líquido da matéria, pois elevam o ponto de fusão do material. Por outro lado, as gorduras apresentam cadeias carbônicas altamente saturadas, que a partir de sua estrutura retilínea, possibilita caráter pastoso ou sólido a 25 °C. As interações das ligações químicas explicam o motivo da variação do ponto de fusão. As moléculas que possuem insaturações na cadeia carbônica dificultam a aproximação entre as cadeias, resultando na redução das interações intermoleculares, assim necessitam de menor energia para quebrar as interações, logo apresenta menor ponto de fusão. Já para as moléculas que possuem cadeias carbônicas saturadas, existe uma facilidade na rotação das cadeias, dessa forma, apresentam interações químicas maiores, com o uso maior de energia e ponto de fusão elevado. A Tabela 1 mostra diferentes ácidos graxos e seus respectivos pontos de fusão (SUAREZ e RAMALHO, 2013).

Tabela 1. Cadeias carbônicas e temperatura de fusão de alguns ácidos graxos.

Ácidos graxos	Temperatura de fusão (°C)
C18:0	69,6
C18:1t	43,7
C18:1c	16,3
C18:2c	-5

Fonte: Adaptado de SUAREZ e RAMALHO (2013).

As desvantagens na utilização de óleos e gorduras para a produção de biocombustíveis decorrem da concorrência do seu uso em alimentação e biocombustíveis, além de relacionar o aumento do desmatamento com a produção de grãos. Essas discussões não representam a realidade do Brasil, pois o país possui uma extensão de terras de áreas plantadas ou adequadas para plantio. Dessa maneira, a produção brasileira de grãos é farta, ofertando muito mais que o consumo brasileiro, e não compromete o uso dos óleos e gorduras para produção de energia (SIMAS, 2010).

Em 2018, o Brasil produziu 8,8 milhões de toneladas de óleo e 33,2 milhões de toneladas de farelo, enquanto a utilização de óleo de soja para produção de biodiesel, na mesma época, foi de cerca de 3,7 milhões de m³, aproximadamente 3,4 milhões de toneladas. Assim, pode se observar que o consumo destinado a produção de biodiesel é menor que 40 % do total produzido no Brasil, ou seja, não há competitividade entre a produção de biocombustíveis e o fornecimento de alimentos (BSY, 2019).

Até mesmo em países com pouca extensão de terra, o desenvolvimento tecnológico pode ser um aliado, proporcionando maior produtividade na agricultura e aumentando o número de vegetais plantados.

3.2.1. OBTENÇÃO DOS ÓLEOS

A obtenção dos óleos e gorduras podem ser realizados por diferentes processos, a escolha da maneira mais adequada depende dos seguintes fatores: natureza do óleo (vegetal ou animal), temperatura, tempo, granulometria das partículas e viabilidade econômica. Assim, não há um processo com melhor rendimento ou com produto de melhor qualidade, pois depende de vários fatores ligados à fonte de extração (MOREIRA, 2016).

Existem diferentes maneiras de extração de óleos e gorduras, sendo para derivados vegetais as via mecânica ou/e solvente e para derivados animais a autoclavagem

(SUAREZ e RAMALHO, 2013). Nesse trabalho serão analisadas as formas de extração de derivados vegetais, na medida em que a material prima estudada é a *Syagrus flexuosa*.

O método mecânico se torna mais apropriado para pequenas quantidades de material a ser extraído, enquanto a capacidade de material por solvente é maior. Ainda pode existir a combinação da via mecânica com a solvente de forma melhorar a eficiência da extração (CORREIA, 2009).

Antes de realizar a extração dos óleos e gorduras, é importante realizar uma etapa de pré-tratamento do material a ser extraído. Esse preparo do material consiste na separação das partes do fruto, mesocarpo, endocarpo e semente, além de secagem e moagem. A secagem serve para a retirada de água dos frutos a serem processados, isto é, a desidratação, podendo ser realizado em secador solar ou em fornos. A moagem tem a função de adaptar a granulometria do material à necessidade desejada. Após essas etapas pode ser aplicado o método de obtenção de óleos e gorduras escolhido (CARVALHO, DURIGAN e SILVA, 2008).

Logo após o óleo ser extraído, se torna necessário a etapa de filtragem e purificação do óleo. Esse processo consiste na remoção de águas residuais e partículas presentes no óleo (SUAREZ e RAMALHO, 2013).

O fluxograma, representado na Figura 11, sintetiza as etapas necessárias para extração de óleos ou gorduras a partir de matérias primas vegetais.

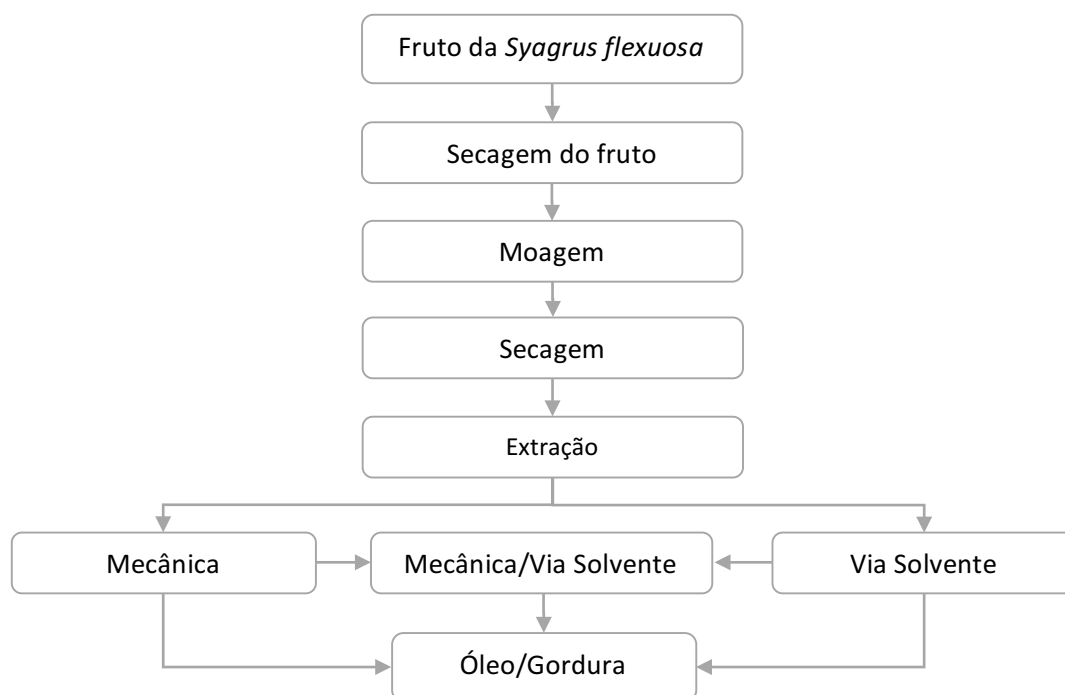


Figura 11. Fluxograma das etapas de extração de óleos e gorduras.
Fonte: Do Autor.

3.2.1.1. EXTRAÇÃO MECÂNICA

O processo de prensagem para obtenção de óleos ou gorduras é bastante antigo, sendo um processo rudimentar, mas que apresentou avanços tecnológicos nos tempos atuais. A extração mecânica é baseada na relação de pressão, temperatura e tempo. No entanto, ao tentar obter uma maior eficiência na extração, é possível que cause alguns danos ao óleo, como degradação do óleo quando exposto a aquecimento (WAN, 1991 apud COSTA, 2016).

A prensagem pode ser realizada em um processo em batelada ou contínuo. O processo contínuo consiste na passagem do material por um eixo na forma de um parafuso sem fim, que encaminha o material para frente, na qual elevará a pressão sobre o material. Esse processo pode ser realizado à frio, à temperatura ambiente, ou com aquecimento da amostra. Enquanto o funcionamento da batelada, é realizado por um pistão, em que é acionado hidráulicamente, com compressão do material em ciclos (MORRETO & FETT, 1998 apud CARVALHO, DURIGAN e SILVA, 2008).

O processo por prensa resulta em dois produtos, a parte líquida, caracterizada como o óleo extravirgem, e a parte sólida, conhecida como torta. O óleo extraído precisa passar por filtração e purificação, para eliminação de partículas indesejadas. A torta apresenta ainda cerca de 20% de todo o óleo que estaria presente na semente analisada, assim, se faz necessária a utilização de outro processo de extração para melhor eficiência na obtenção de óleos e gorduras. O óleo residual da torta é conhecido como óleo virgem, e apresenta características inferiores ao do extravirgem, devido às variações de temperaturas durante a prensagem e possíveis degradações do óleo (PEREIRA, 2016)

Pela presença de óleo residual na torta, a prensagem mecânica somente é indicada para grãos que apresentem elevadas quantidades de óleo.

3.2.1.2. EXTRAÇÃO QUÍMICA

A extração química tem como agente extrator os solventes orgânicos. Esse processo de obtenção de óleos e gorduras com uso de solventes é baseado no processo de difusão, que consiste na transferência de massa entre o solvente e o fruto a ser extraído. Assim, o solvente a ser utilizado precisa ter afinidade ao produto que deseja ser separado ou extraído (BOCKISCH, 1998).

O funcionamento desse método de extração consiste no aquecimento do solvente até o ponto de ebulição, forçando a evaporação e a concentração no topo do recipiente de extração. O vapor do solvente é condensado e inicia a interação com a amostra. A difusão do solvente com a amostra pode ser realizada de forma contínua, como é usado industrialmente, ou em ciclos. Na extração por ciclos, é utilizado um extrator do tipo *Soxhlet*, nesse sistema, a difusão do solvente com a amostra é permitida até que ele atinja a altura do sifão, que causa o retorno do solvente, agora misturado com óleo, para o recipiente inicial. Essa mistura de óleo e solvente é chamada de micela (BOCKISCH, 1998).

A extração por solvente possui rendimento melhor que os processos mecânicos, pois a torta residual da extração apresenta ainda em torno de 0,5 % a 0,6 % de óleo, sendo valores menores que os presentes nas tortas residuais das prensas (HIRAKURI, ROESSING e MANDARINO, 2015). No entanto, o uso de solventes apresenta alguns problemas, como a dificuldade de retirar todo o solvente residual, aumentando a contaminação ambiental, a inflamabilidade do solvente e o alto custo de operação. Posteriormente, o óleo ainda precisa passar por uma purificação e extração de compostos indesejáveis. (SARTOR, 2009 apud PINHO e SOUZA, 2018)

3.2.1.2.1. ESCOLHA DO SOLVENTE

A escolha do solvente ideal é um fator importante para a eficiência da extração e quanto maior o número de características citadas abaixo, melhor sua performance (BOCKISCH, 1998):

- Solubilidade do óleo;
- Seletividade com o produto a ser extraído;
- Baixa inflamabilidade;
- Não tóxico;
- Baixa viscosidade e tensão superficial;
- Imiscível em água;
- Baixa temperatura de ebulição;
- Ter fácil remoção das tortas, farelos e óleos;
- Baixa taxa de poluição.

Apresentando uma lista imensa de requisitos é quase impossível encontrar um solvente que tenha todos esses atributos desejados. Dessa forma, o solvente que apresentar maior quantidade de propriedades se torna uma boa opção para o processo. Dentre os solventes mais usados, existem o hexano, o etanol, o éter etílico e o metanol (PEREIRA, 2016).

O solvente mais utilizado na extração química é o hexano, por abranger grande parte dos requisitos, sendo a mais interessante por compreender a baixa temperatura de ebulição, a solubilidade do óleo e ser imiscível em água. Porém, como desvantagem, pode-se citar a alta inflamabilidade, alta toxicidade, um custo maior em relação aos outros solventes e, por ser derivado de material fóssil, fica susceptível aos danos ambientais (SUAREZ e RAMALHO, 2013)

3.3. BIOCOMBUSTÍVEIS

O desenvolvimento dos biocombustíveis aconteceu de forma exponencial durante as guerras mundiais, pois muitos países dependiam de petróleo importado e as divergências políticas prejudicaram as importações, estimulando o investimento de novas formas de produção de combustíveis. A crise do petróleo na década de 70, também incentivou as inovações na produção de novos combustíveis, uma vez que ocorreu um aumento do preço do barril do petróleo (LEITE e LEAL, 2007).

Como um fator importante na utilização de óleos e gorduras de forma direta em motores de combustão interna, é a formação de depósitos de carbono nos motores e entupimentos dos filtros e bicos, por isso foram incentivados novos estudos de rotas de modificação dos óleos e gorduras (SANTOS, SUAREZ e OLIVEIRA, 2008).

No Brasil, a iniciativa de desenvolvimento de biocombustíveis se deu em 1975, com o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que estabeleceu metas para produção de etanol nos 10 anos futuros. O Proálcool, durante esses 10 anos, superou as metas estabelecidas, servindo de incentivo para estudos de outros biocombustíveis. Assim, o biodiesel teve o marco inicial com a criação do Prodiésel (JUNIOR, 2016).

Em 1980, o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo) foi criado como forma de fomentar a produção de óleos vegetais para uso energético. Dessa forma, possibilitou maior oferta de matéria prima para produção de biocombustíveis (JUNIOR, 2016).

No entanto, somente na década de 1990, o Brasil alcançou grandes avanços na produção de biocombustíveis, incentivado pelo crescimento do agronegócio nacional, onde o país deixou de ser importador de alimentos e se tornou exportador. Os avanços científicos e tecnológicos tiveram participação fundamental nas pesquisas acadêmicas, que ajudaram a reerguer o biodiesel no Brasil (JUNIOR, 2016).

A Rede de Pesquisa e Desenvolvimento tecnológico Do Biodiesel (ProBiodiesel), lançado em 2002, introduziu o uso de biodiesel na matriz energética brasileira, com estudos para viabilizar a mistura de biodiesel ao óleo diesel em proporções graduais, estabelecendo como meta a mistura de 20 % de biodiesel ao óleo diesel em 2020 (JUNIOR, 2016). Em 2004 foi lançado o Programa Nacional para Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com o intuito de introduzir o biodiesel como combustível no Brasil de forma escalonada, iniciando com mistura de 2% e aumentando gradualmente até 5% em 2008. Posteriormente, o percentual de biodiesel na mistura continuou sendo aumentado, chegando à margem de 15 % (OLIVEIRA, 2018).

Nesse caminho de inserir o biodiesel na matriz energética brasileira, destacam-se as Leis nº 11.097/2005, nº 13.033/2014 e nº 13.263/2016. A Lei 11.097/2005 instituiu as formas legais de produção de biodiesel no Brasil e a Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como órgão regulador dos biocombustíveis. As outras Leis nº 13.033/2014 e nº 13.263/2016 implementaram a mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel.

Os biocombustíveis podem ser classificados como de primeira, segunda, terceira ou quarta geração. Os combustíveis de primeira geração são produzidos a partir de fontes alimentares cultivadas em terras, como cana-de-açúcar, milho, soja e canola. E para a transformação em combustíveis são necessários os processos de fermentação ou transesterificação, por exemplo. Já os combustíveis de segunda geração são produzidos a partir de biomassas lignocelulósicas, sendo necessárias transformações físicas e químicas para extração do combustível, como os tratamentos térmicos para produção de bio-óleo. A terceira geração dos combustíveis possuem como matéria-prima derivados de microrganismos, como biodiesel produzido a partir de óleos de microalgas. Por último, a quarta geração, a mais recente, é baseada na retirada de gás carbônico da atmosfera por meio das plantas industriais. É a chamada biomassa com produção negativa de carbono, na medida em que o biocombustível produzido emite menor quantidade de gás em relação ao gás capturado pelas instalações industriais (QUINTELLA, TORRES e ROCHA, 2013).

3.3.1. BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível biodegradável produzido a partir de óleos e gorduras microbianas, animais ou vegetais para substituição parcial ou total de derivados fósseis. A composição química é formada por mono-alquil-ésteres de ácidos graxos derivados de lipídeos, que podem ser produzidos pela mistura de triacilglicerídeos com álcool de cadeia curta na presença de catalisadores, com propriedades físico-químicas semelhantes ao óleo diesel (RAMOS, 2003).

A transformação de triacilglicerídeos, maior componente dos óleos e gorduras, em biodiesel pode ser realizada por transesterificação e/ou esterificação. A transesterificação é indicada quando o óleo e a gordura apresentam baixo teor de ácidos graxos livres, enquanto a esterificação é usada em altas taxas de ácidos graxos livres.

3.3.1.1. TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação de triacilglicerídeos é o método de obtenção de biodiesel mais usado no mundo e no Brasil, essa rota química também é conhecida por alcoólise. O processo de transesterificação consiste na reação dos triacilglicerídeos com álcool de cadeias curtas, geralmente metanol ou etanol, que formam monoésteres e glicerina (ALVES, RODRIGUES, SANTOS e SUAREZ, 2009).

A transesterificação possui o mecanismo de reação dividido em três etapas consecutivas e reversíveis, que pode ser observado na Figura 12, apresentando como produto principal os monoésteres e os produtos intermediários diacilglicerídeos e monocilglicerídeos (SANTOS, SUAREZ e OLIVEIRA, 2008).

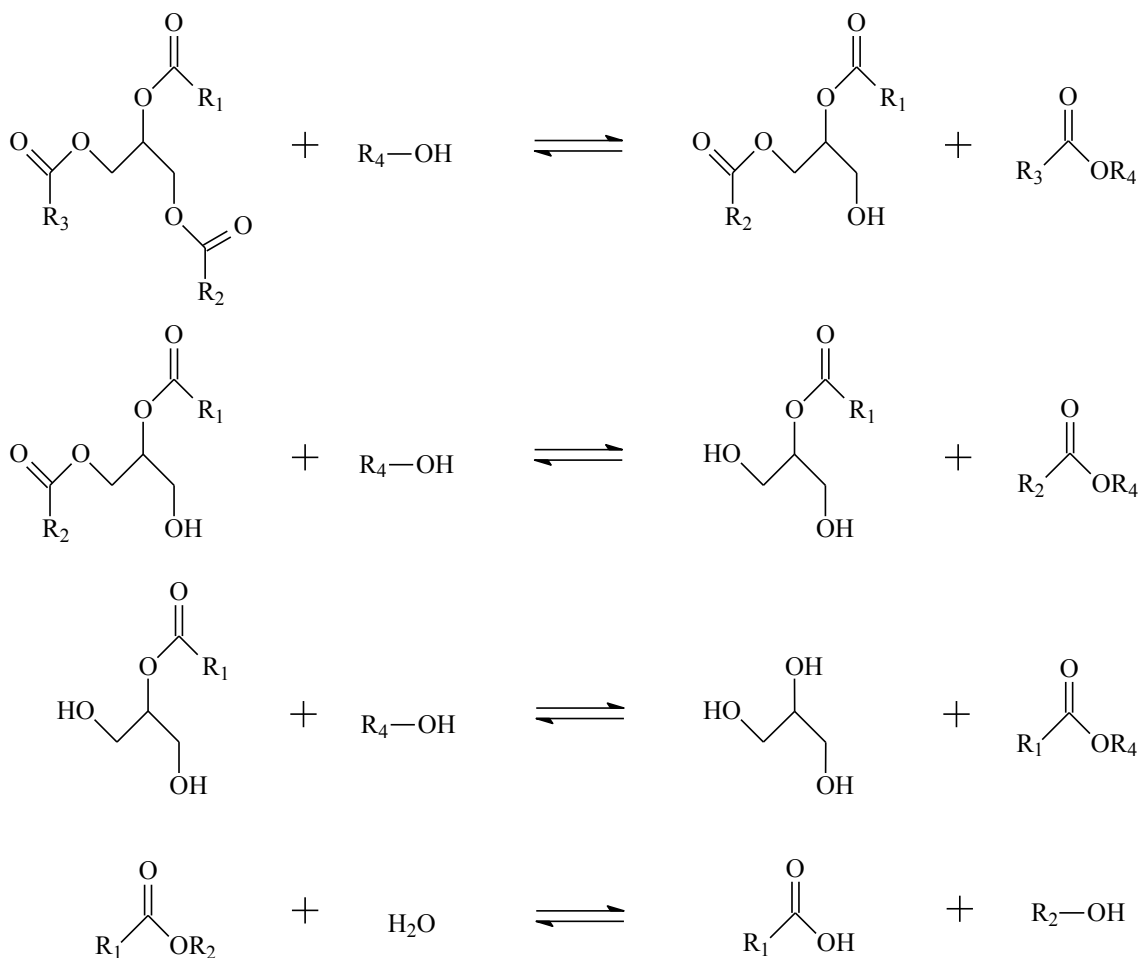


Figura 12. Etapas da reação de transesterificação.
 Fonte: Adaptado de SANTOS, SUAREZ e OLIVEIRA (2008).

A reação de transesterificação é reversível, dependendo da grande quantidade de álcool de cadeia curta para a formação de monoésteres. Os álcoois mais usados são metanol e etanol. O metanol é de origem fóssil, produto importado pelo Brasil, apresenta como vantagem a maior reatividade e o menor custo, porém com alta toxicidade, que pode causar cegueira e até a morte. Já o etanol é um produto nacional, de origem renovável, mas para favorecer a formação de emulsões, necessita de maior quantidade de produto para manter o excesso, o que acarreta maior tempo e custo de operação. Por isso, a reação metílica é a mais usada nos processos de produção de biodiesel (SUAREZ, 2008).

A transesterificação pode ser homogênea ou heterogênea. Na reação homogênea, os ácidos ou bases de Brønsted ou Lewis, geralmente hidróxidos ou alcóxidos, são utilizados como catalisadores. No entanto, a rota alcalina apresenta como dificuldade a necessidade de elevado grau de pureza dos óleos e gorduras, para evitar reações

secundárias de saponificações. Na reação heterogênea, os catalisadores são suportados, geralmente, em óxidos mistos ou não de estanho, zinco e alumínio, que, na presença do álcool, formam sítios ácidos de Brønsted ou Lewis. Ao comparar as duas técnicas, a primeira apresenta como vantagem ser um processo mais rápido e dispensando altas temperaturas, enquanto a segunda reação possibilita melhor separação do catalisador do produto (SANTOS, SUAREZ e OLIVEIRA, 2008).

3.3.1.2. ESTERIFICAÇÃO

O processo de esterificação para obtenção de biodiesel é indicado quando o óleo e a gordura apresentam alto teor de ácidos graxos livres, pois a presença desses ácidos graxos na reação de transesterificação pode causar a formação de sabão, seguido da criação de emulsões (BRITO, MENEGHETTI e MENEGHETTI, 2013).

A reação consiste na transformação de ácidos graxos em monoésteres, na presença de álcool de cadeias curtas e catalisadas por ácidos de Brønsted ou Lewis, podendo ser realizada de forma homogênea ou heterogênea (Figura 13) (SANTOS, SUAREZ e OLIVEIRA, 2007).

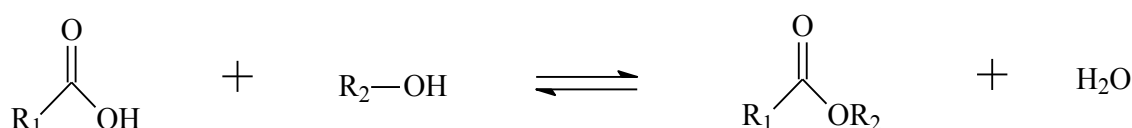


Figura 13. Reação de esterificação.
 Fonte: Adaptado de SANTOS, SUAREZ e OLIVEIRA (2008).

No entanto, a esterificação necessita de elevada temperatura durante a reação, entre 100 °C e 150 °C, o que é dispensado nas reações por transesterificação. Por outro lado, tem como produto, apenas, monoésteres e água, facilitando a purificação do biodiesel (IHA, 2015).

3.3.2. CARVÃO VEGETAL

O carvão vegetal, ou biocarvão, é, basicamente, biomassa carbonizada, que determina suas características pela composição dos teores lignocelulósicas da biomassa usada para produzir o carvão vegetal. Essa biomassa pode apresentar diferentes composições, até mesmo possibilitando o uso de resíduos de outros processos. Além da

biomassa, o processo de carbonização também interfere na qualidade do carvão vegetal (SILVEIRA, 2018).

As principais características do carvão vegetal são (MAIA, 2011):

- Alta porosidade;
- Elevada superfície de contato;
- Capacidade de troca iônica;
- Elevada resistência.

A utilização do carvão vegetal é ampla, como uso para melhorar a fertilidade dos solos, remoção de impurezas para tratamento de água e efluentes, adsorção de gases e como sistema de filtração em diversos processos industriais (SILVEIRA, 2018). Um exemplo do uso de carvões vegetais para reutilização de resíduos de outros processos e utilização de biomassas sem aplicação, é o *Jatropha curcas*, pinhão manso, em que estudou a utilização do epicarpo e da torta residual da extração de óleo para produção de carvão vegetal (VALE, 2011). Além de frutos, os carvões vegetais são produzidos também a partir de resíduos de madeiras, como *Ceiba pentana* (L) Gaertn. (Sumaúma), *Guatteria sp.* (Envirão) e *Brosimum sp.* (Mumuré), agregando valor a um resíduo industrial (FORTALEZA, 2019).

3.3.2.1. PIRÓLISE

A reação de pirólise, ou craqueamento térmico, consiste em um processo de conversão térmica por oxidação-redução, com objetivo de transformar biomassas ou óleos e gorduras em produtos de melhor eficiência energética. Isso é possível uma vez que elimina os grupos oxigenados, aumentando o poder calorífico de seu produto final. Assim, uma parte da matéria prima é reduzida a carbono e a outra parte restante é oxidada formando fenóis, álcoois, aldeídos, carboidratos, cetonas e ácidos carboxílicos. Os produtos reduzidos a carbono combinam-se e formam ésteres e produtos poliméricos, como exemplo (LOPES, FERNANDES e LEME, 2017).

O processo de degradação térmica é realizado na ausência de oxigênio e composta por reações complexas baseadas em transferência de calor e massa. Os produtos formados são misturas de sólidos, líquidos e gases, sendo que a proporção final de cada produto depende das condições que são realizadas as pirólises (STEELE, PITTMAN e MOHAN, 2006).

No uso de biomassa como matéria-prima da pirólise é necessário conhecer a composição lignocelulósica. Em geral, as biomassas apresentam entre 35 % e 50 % de celulose, 20 % a 35 % de hemicelulose e 10 % a 15 % de lignina. No processo de pirólise de biomassa, as celulosas e hemiceluloses são responsáveis pela formação de voláteis, porção líquida e sólida, enquanto a pirólise da lignina favorece a formação da porção sólida do produto, no caso o carvão. A temperatura para degradação térmica da hemicelulose está entre 200 °C e 315 °C, da celulose entre 315 °C e 400 °C e da lignina até 900 °C (STEELE, PITTMAN e MOHAN, 2006).

O carvão vegetal é produzido pelo processo de pirólise lenta, sendo que esse tipo de pirólise tem como produto majoritário as frações sólidas. A pirólise lenta ocorre seguindo as seguintes especificidades (CASELI et al, 2015):

- Baixas taxas de aquecimento;
- Alto tempo de residência;
- Temperatura entre 500 °C e 700 °C.

O craqueamento de óleos e gorduras é dividido em duas partes, inicialmente acontece a clivagem dos triacilglicerídeos e, posterior, a desoxigenação do produto da primeira etapa. A etapa inicial, ou craqueamento primário, tem como mecanismos aceitos na literatura o de gama e beta eliminação, tendo como produto ácidos carboxílicos e acroleína. Enquanto a segunda etapa, ou craqueamento secundário, pode ser realizada por duas maneiras, a descarboxilação, que produz alcenos, monóxido de carbono e água, ou a descarbonilação, que produz alcanos e dióxido de carbono (Figura 14) (SUAREZ, MELO e MARTINS, 2013).

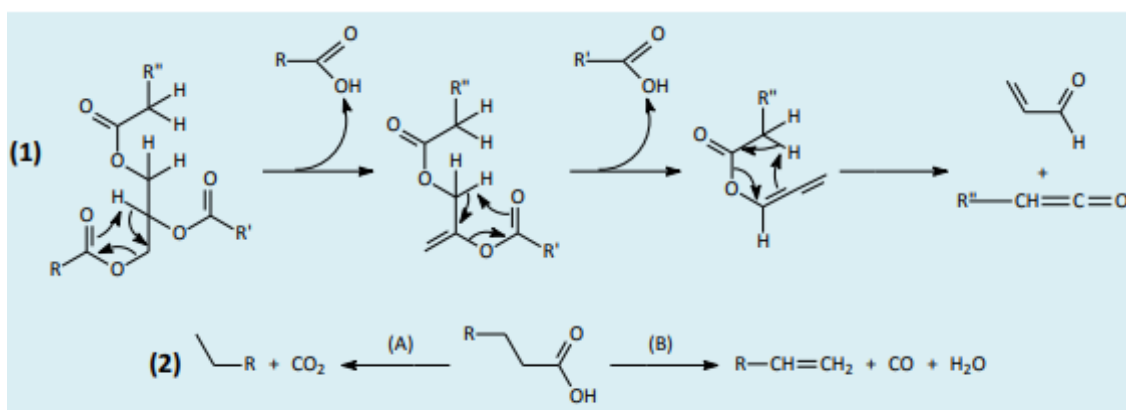


Figura 14. Reação de pirólise: (1) craqueamento primário, (2) descarboxilação (A) e descarbonilação (B).
Fonte: SUAREZ, MELO e MARTINS, 2013.

3.3.3. BIOQUEROSENE

O bioquerosene é um combustível renovável formado por uma mistura de hidrocarbonetos ramificados, que tenham de 6 a 15 carbonos, podendo ser um substituto integral ou parcial do querosene usado na aviação. A matéria prima a ser usada para a produção de bioquerosene pode ser óleos vegetais ou materiais com alto teor de açúcares (FRIGO et al, 2014).

O Projeto de Lei do Senado N° 506, de 2013, criou o Programa Nacional do Bioquerosene, como forma de incentivo à pesquisa e fomento à produção de combustíveis renováveis para o uso na aviação brasileira. Porém, é necessário que o bioquerosene seja compatível com os motores das aeronaves e não comprometa a segurança no sistema de aviação (PL N° 506, 2013).

O maior obstáculo para a substituição do combustível usado na aviação são as especificidades do querosene, que precisa considerar o peso das aeronaves, as altitudes de operação, a tecnologia dos motores e a velocidades das aeronaves. Assim, para ser aprovado como um combustível apto para aviação, é necessário apresentar as seguintes características (FONSECA, 2019):

- Alta densidade energética;
- Baixo risco de explosão;
- Volatilidade e viscosidade adequada;
- Baixa corrosividade;
- Rápida atomização;
- Baixa temperatura de congelamento;
- Estabilidade físico-química.

A produção de bioquerosene pode ser realizada por processos químicos, bioquímicos e termoquímicos, seguidos por uma reação de isomerização para a formação e ramificações nos hidrocarbonetos (Figura 15). O processo químico é constituído inicialmente por uma reação de transesterificação. Posteriormente, o produto da reação inicial sofre descarboxilação, com a adição de hidrogênio. Por fim, é realizada uma hidrogenação, para que o produto final seja composto por hidrocarbonetos com cadeias com números de carbonos adequados. Já o processo bioquímico consiste no uso de microrganismos que consomem os açúcares para produção de isoprenóides, sendo

necessário uma próxima etapa de hidrogenação. Enfim, o processo termoquímico é realizado por craqueamento catalítico com presença de hidrogênio (FRIGO et al, 2014).

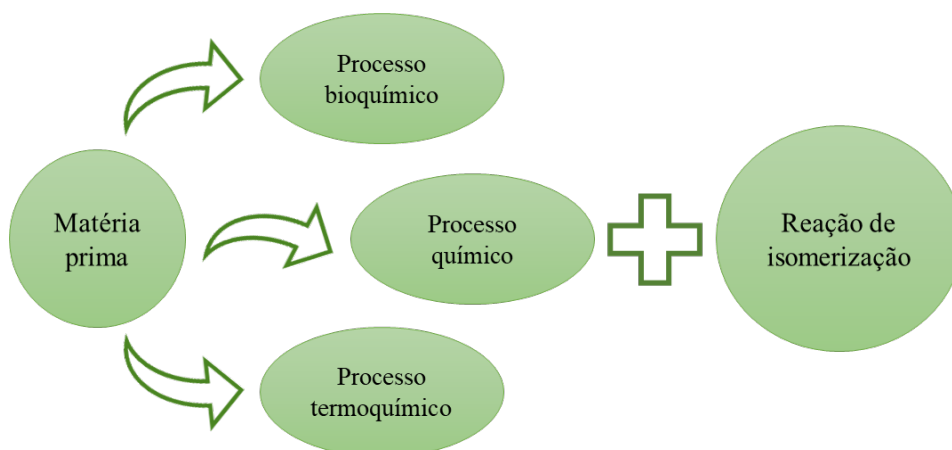


Figura 15. Processos para produção do bioquerosene.
Fonte: Do Autor.

3.3.4. DIESEL RENOVÁVEL

O biodiesel é utilizado para diversas finalidades e possui uma comercialização em grande escala. Todavia, ele apresenta alguns pontos desfavoráveis em relação ao óleo diesel de origem fóssil. Dentre essas desvantagens do biodiesel, destacam-se a presença de insaturações nas cadeias carbônicas dos monoésteres, que pode resultar em combustíveis menos estáveis que os fósseis, um menor poder calorífico, por ter grupos oxigenados em suas cadeias, e a susceptibilidade em sofrer oxidação (SOARES et al, 2014).

Dessa forma, surgiu o chamado diesel renovável ou diesel verde, representando um melhor substituinte ao diesel derivado do petróleo. O diesel renovável é um combustível oriundo de ácidos graxos, óleos e gorduras, obtido a partir do hidrocraqueamento dos materiais oleaginosos, transformando-os, basicamente, em hidrocarbonetos, de cadeias entre 14 e 21 carbonos, idênticas às moléculas encontradas no diesel fóssil. Assim, é formado um combustível com melhor estabilidade que o biodiesel e poder calorífico elevado, pois não apresenta grupos oxigenados (COELHO et al, 2017).

Além de ser melhor substituinte ao diesel que o biodiesel, o diesel renovável é semelhante ao óleo diesel derivado do petróleo, porém com algumas vantagens. Como a

ausência de enxofre e a diminuição de até 80 % das emissões de gases efeito estufa, mantendo a composição majoritária de hidrocarbonetos (ANDRADE, 2015).

3.3.5. HIDROCRAQUEAMENTO

O hidrocraqueamento é um processo termoquímico, onde o óleo vegetal, composto por triacilglicerídeos, é degradado termicamente na presença de gás hidrogênio e catalisador. Os catalisadores usados comercialmente são feitos de níquel e molibdênio suportado em enxofre. Pelo hidrocraqueamento, é obtido um produto com mistura de hidrocarbonetos, ou seja, são eliminados os grupos oxigenados dos óleos vegetais. Para o bioquerosene atender melhor as especificações, é necessário realizar uma etapa de destilação, separando os hidrocarbonetos com cadeias carbonos dentro da faixa desejada (FRIGO et al, 2014).

Primeiramente, o processo de hidrocraqueamento realiza a saturação das ligações duplas das cadeias carbônicas dos triacilglicerídeos dos óleos vegetais, além de ocorrer as seguintes reações (SARI, 2013):

- Hidrodesulfurização, remoção de enxofre pela quebra das ligações de carbono e enxofre;
- Hidrodenitrogenação, remoção de nitrogênio;
- Desoxigenação, remoção de oxigênio;
- Hidrodemetalização, remoção de metais, principalmente os sulfetados.

A desoxigenação pode ser composta por três reações consecutivas, a hidrodessoxigenação, a descarboxilação e a descarbonilação. A descarbonilação é uma reação para remoção de oxigênio na de monóxido de carbono (CO) e água (H₂O), enquanto na descarboxilação o oxigênio é removido na forma de dióxido de carbono (CO₂). Nessas duas etapas, os hidrocarbonetos produzidos possuem cadeia com números de carbonos menores que em relação aos ácidos graxos de origem. Já na reação de hidrodessoxigenação o oxigênio é removido somente na forma de água, assim os hidrocarbonetos produzidos apresentam cadeias carbônicas de mesmo tamanho dos ácidos graxos dos triacilglicerídeos. Essas etapas estão representadas na Figura 16 (GOULA, 2019).

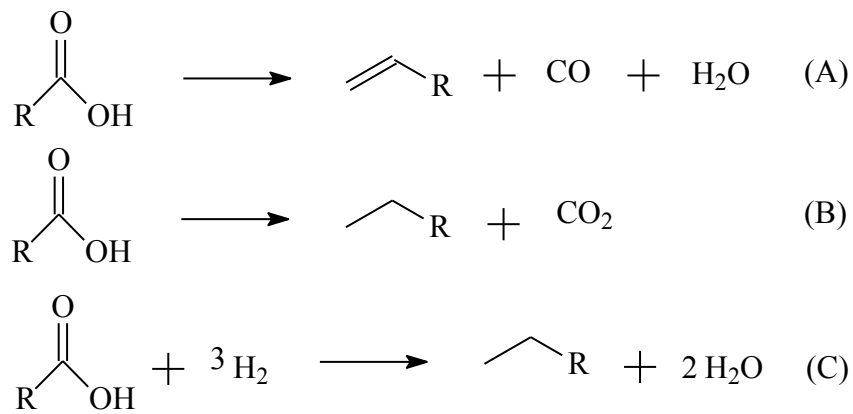


Figura 16. Reações de desoxigenação de óleos vegetais. (1) descarboxilação, (2) descarboxilação e (3) hidrodessoxigenação.

Fonte: Adaptado de GOULA, 2019.

4. METODOLOGIA

4.1. REAGENTES

Os reagentes foram usados sem purificação e adquiridos da VETEC Química Fina LTDA, conforme listagem a seguir:

- Metanol PA;
- Hidróxido de Potássio (KOH) PA;
- Sulfato de Magnésio PA;
- Sulfato de sódio PA;
- Hexano PA;
- Diclorometano PA;

Além desses, foi usado hexano PA em tonel fornecido da ALDRICH, com o objetivo de realizar purificação e destilação fracionada na extração dos óleos e gorduras.

4.2. AMOSTRAS DA *SYAGRUS FLEXUOSA*

O fruto da *Syagrus flexuosa*, matéria prima oleaginosa utilizada no trabalho, foi coletado nas palmeiras nativas do cerrado. Realizou-se a coleta entre os meses de abril a setembro de 2018 no Campus Darcy Ribeiro da Universidade de Brasília (UnB), Distrito Federal. Os frutos coletados foram armazenados, em recipientes plásticos, com os frutos devidamente secos no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) na UnB.

O LMC tem credenciamento com o Ministério do Meio Ambiente pelo Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento tradicional Associado (SisGen).

4.3. ETAPAS REALIZADAS PARA OBTENÇÃO DOS PRODUTOS

O fluxograma, apresentado na Figura 17, sintetiza as etapas que foram realizadas durante a produção de biodiesel, hidrocraqueados e carvões vegetais, que serão detalhadas ao longo da metodologia.

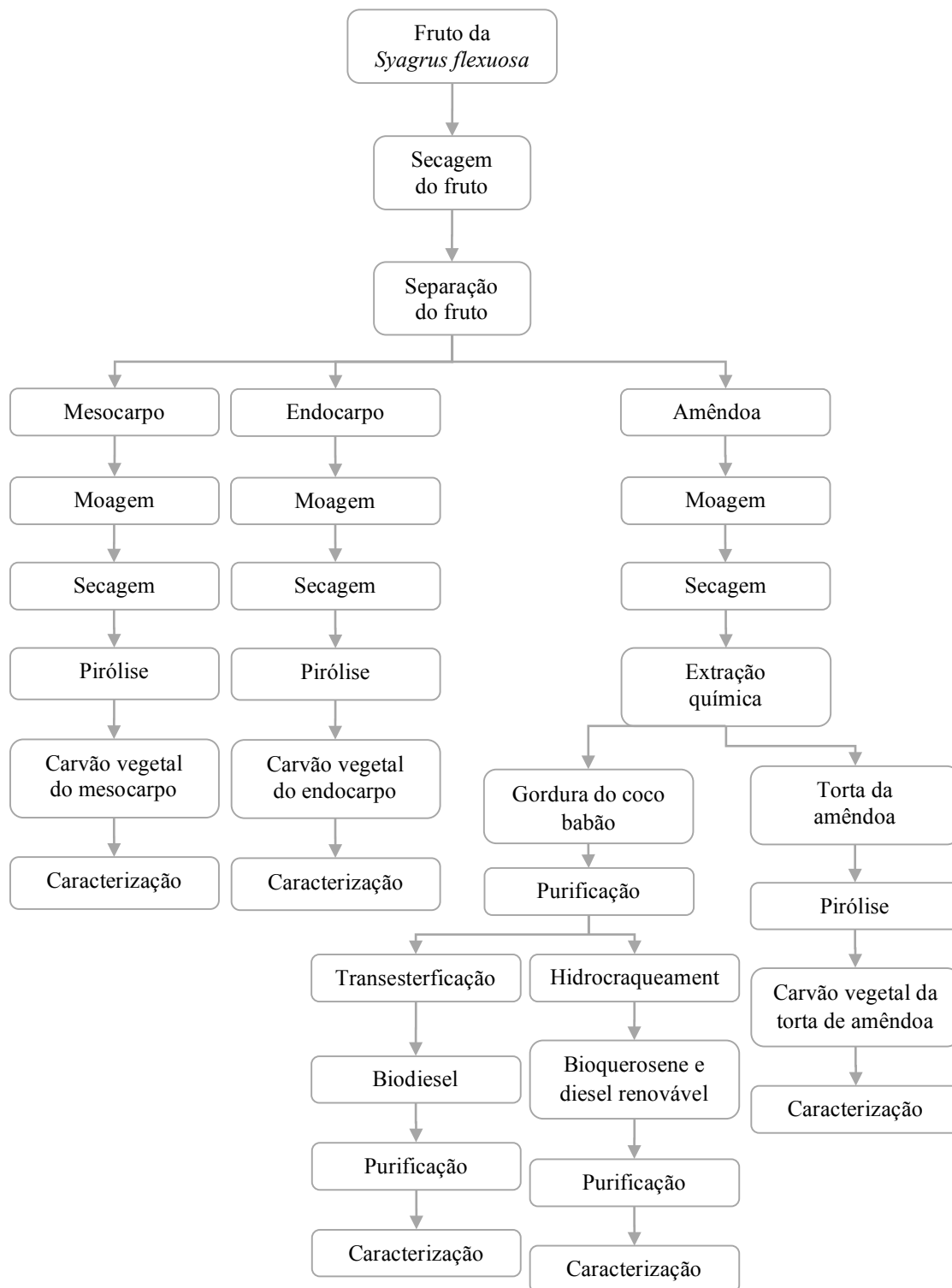


Figura 17. Fluxograma dos processos para obtenção do biodiesel, hidrocraqueados e carvões vegetais.
 Fonte: Do Autor.

4.4. OBTENÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS

4.4.1. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA EXTRAÇÃO

Após a coleta, os frutos foram desidratados no secador solar, mostrado na Figura 18, durante 48 h. A secagem do fruto é essencial, uma vez que, passados 3 dias armazenados, os frutos são contaminados por microrganismos, além de facilitar a separação do fruto posteriormente.



Figura 18. Secador solar.
Fonte: Do Autor.

A determinação do peso médio de cada fruto e a quantidade de água foram realizados. Para isso, os frutos foram separados em 10 grupos com 10 frutos cada. Nesse processo, a massa foi pesada antes e após a secagem do fruto.

Depois da secagem, o fruto foi separado em mesocarpo, endocarpo e sementes. Para a identificação das partes, a polpa foi denominada, nesse trabalho, de mesocarpo do coco babão e as sementes de amêndoa do coco babão. Com as partes do fruto devidamente separadas, o mesocarpo e as amêndoas do coco babão foram levados ao secador solar novamente, durante 48 h, para garantir a menor quantidade de água possível.

Em seguida com a secagem e a separação realizadas, prosseguiu-se para a moagem do mesocarpo e das amêndoas do coco babão. A trituração das amostras a serem

extraídas é importante, pois aumenta a superfície de contato, e, conseqüentemente, melhora a eficiência da extração dos óleos e gorduras. Para isso foi usado um moinho de martelo e moinho de facas (Figuras 19 e 20).



Figura 19. Moinho de Martelo
Fonte: Do Autor.



Figura 20. Moinho do tipo de facas.
Fonte: Do Autor.

4.4.2. EXTRAÇÃO

A extração dos óleos e das gorduras foi realizada por um extrator *Soxhlet* de 1 L com o hexano como solvente, separando a extração do mesocarpo do coco babão da amêndoa de coco babão. As amostras foram armazenadas em papel filtro com a capacidade de aproximadamente 150 g por ciclo. O sistema de extração, visualizado na Figura 21, foi mantido em funcionamento por 24 h com refluxo de solvente, à 75 °C, e usado cerca de 500 mL de solvente. O processo foi ajustado para realizar ciclos no extrator em intervalos entre 20 e 30 min.

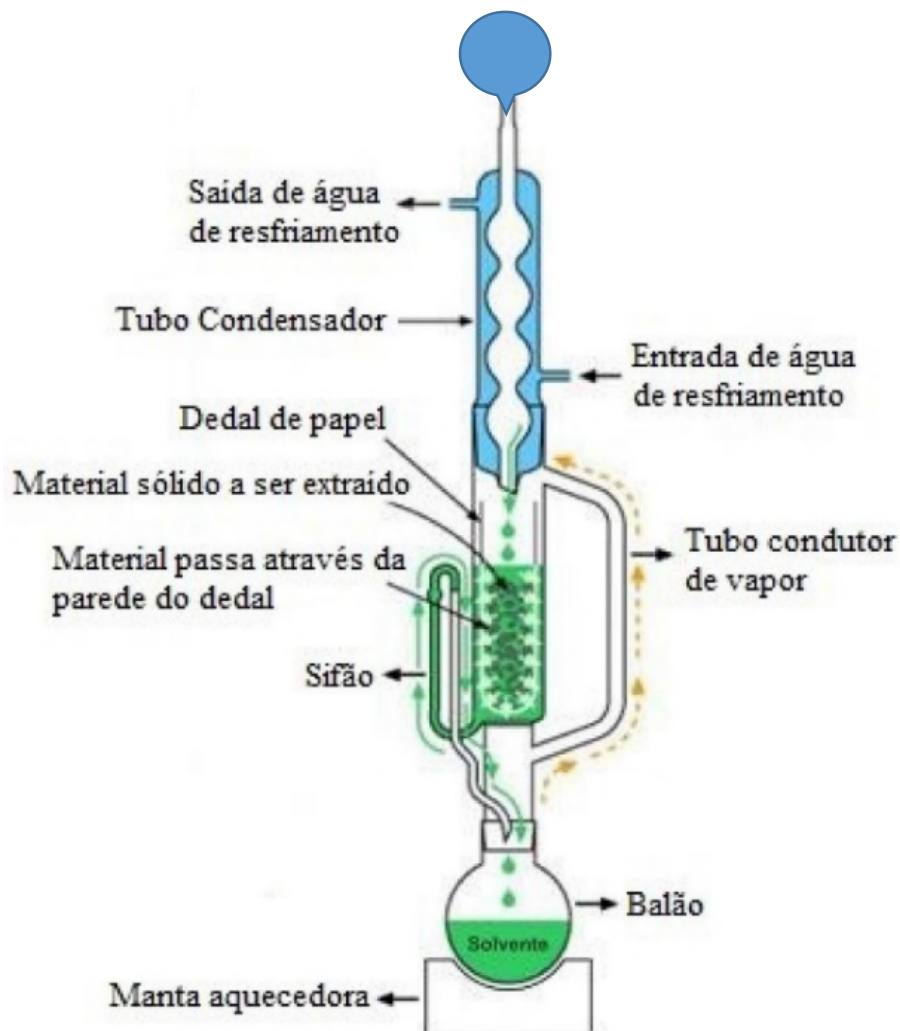


Figura 21. Sistema de extração via solvente.
 Fonte: Adaptado de SANTANA et al, 2017.

O produto da extração foi purificado para remoção de impurezas e água. Para a remoção de água, foi adicionado sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e mantida em agitação por 2 h. Logo após, a mistura do produto da extração com sulfato de magnésio passou por processo de filtração em um filtro de placa porosa com terra de infusórios. A terra de infusórios serve para reter partículas indesejadas presentes ao final da extração.

Após a filtração, o solvente foi extraído em um rotaevaporador, que possuía um sistema de vácuo por trompa de água. Em seguida, a remoção dos traços de solventes foi realizada com a utilização de um sistema de linha de alto vácuo. Ao final, os produtos oleaginosos da extração estavam purificados e preparados para as próximas etapas.

4.5. OBTENÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

4.5.1. BIODIESEL

A reação de transesterificação dos triacilglicerídeos provenientes da amêndoa do coco babão foi executada com o auxílio de um balão de fundo redondo de 100 mL, um condensador, uma bomba de água, funil de decantação e uma chapinha de aquecimento e agitação magnética (Figura 22). Os reagentes químicos usados foram hidróxido de potássio (KOH) e metanol (Me-OH). A reação foi realizada com 50 g de óleo, 20 mL de metanol e 0,5 g de hidróxido de sódio.

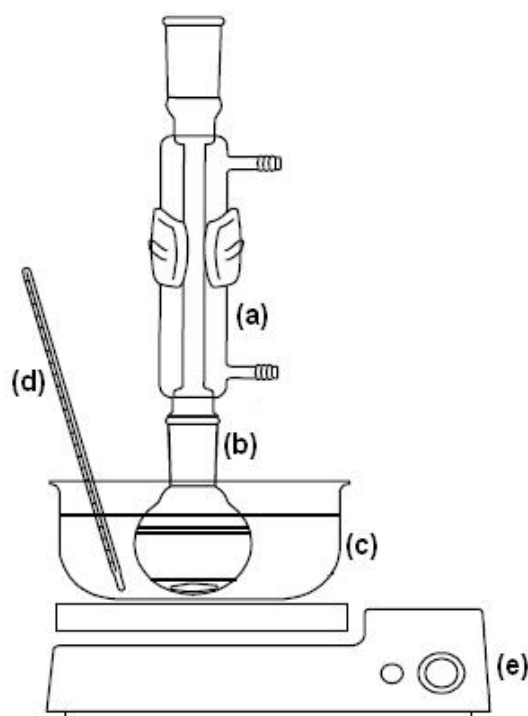


Figura 22. Sistema da reação de transesterificação: (a) condensador, (b) balão para reação, (c) banho para aquecimento, (d) controlador de temperatura e (e) chapinha de aquecimento e agitação magnética.

Fonte: ANDRADE et al, 2010.

O primeiro passo foi produzir o metóxido de potássio (KOH e Me-OH) que foi acrescentado ao óleo. A reação foi mantida em 60 °C por 2 h sob agitação vigorosa. Ao final do tempo de reação, foi produzida uma mistura de biodiesel e glicerina e transferida para um funil de decantação.

No funil de decantação, o produto foi deixado em repouso para separação das fases, a glicerina decanta ao fundo do funil e o biodiesel fica na parte superior. O biodiesel recuperado ainda precisou ser lavado com água destilada para a remoção de todo o catalisador, o hidróxido de potássio. Para garantir a maior remoção foram realizadas entre 15 e 20 lavagens até que a água de lavagem apresentasse pH neutro. Após esta etapa, a remoção de água residual foi realizada com um sistema de alto vácuo. Ao final, o biodiesel produzido estava purificado.

A reação de transesterificação foi realizada mais uma vez para a melhor conversão de óleo em biodiesel. Assim, o produto final da primeira reação foi usado como a matéria prima da segunda reação, sendo mantidas as mesmas proporções de metanol e hidróxido de sódio. Após as duas horas de reação, o produto foi separado por decantação e o biodiesel foi lavado com água destilada para a remoção de resíduo de metanol e hidróxido de sódio. E por fim, o biodiesel foi levado ao sistema com linha de alto vácuo, para a remoção de traços de água.

4.5.2. HIDROCRAQUEAMENTO

A reação de hidrocraqueamento foi realizada por meio de um reator cilíndrico de aço inox, de volume interno de 100 cm^3 , representado na Figura 23. Para garantir a vedação do reator, foi usado um anel de bronze e uma cola adesiva para vedação. O reator é composto por uma válvula para adição de gases, um manômetro para controle da pressão interna e um termopar para controle da temperatura interna. Entre o manômetro e o reator tem um sistema de resfriamento. Além disso, é usado uma base de aquecimento para prover a temperatura necessária para a realização da reação.



Figura 23. Reator para hidrocraqueamento.
Fonte: Do Autor.

A reação de hidrocraqueamento foi realizada com 10 g de óleo vegetal e 0,5 g de catalisador a 340 °C, por 6 h e pressurizado com 30 bar de gás hidrogênio (H₂). O catalisador utilizado foi NiMoS₂/Al₂O₃ na forma de pellets, que foi cedido pela Petrobras. Porém, quando o catalisador é armazenado por longo tempo sem ser usado, necessita de um processo, anterior a reação de hidrocraqueamento, chamada de ressulfetação do catalisador.

Para a ressulfetação do catalisador, foi adicionado ao reator a massa de NiMoS₂/Al₂O₃, que será usada no hidrocraqueamento e 0,5 mL de sulfeto de carbono (CS₂), sendo essa etapa realizada a 400 °C, por 1 h e pressurizado com 30 bar de H₂. Após a ressulfetação, o reator foi resfriado e despressurizado, para a adição do óleo vegetal e realizada a reação de hidrocraqueamento.

Ao final da reação, adicionou sulfato de sódio anidro para remoção da água formada. Assim o produto misturado com o secante foi centrifugado para separação da fase sólida, composta pelo secante e água, e a líquida, a mistura de hidrocarbonetos.

4.5.3. CARVÃO VEGETAL

A pirólise foi realizada em um forno tubular de aço inox, com fluxo de gás hélio (He), representado na Figura 24. Os substratos utilizados foram o mesocarpo, o endocarpo e o endosperma residual da extração de óleo. O processo de pirólise foi realizado com rampa de aquecimento de 25 °C/min, com patamar de reação de 700 °C. Após atingir o patamar de 700 °C, a pirólise foi mantida por 3 h e por fim o resfriamento do forno tubular.



Figura 24. Forno Tubular.
Fonte: Do Autor.

4.6. CARACTERIZAÇÃO

As partes do coco babão utilizadas como matérias primas para extração, transesterificação, hidrocraqueamento e pirólise, e respectivos produtos, foram nomeados seguindo as abreviações da Tabela 2.

Tabela 2. Nomeação das amostras conforme siglas utilizadas.

Siglas	Amostra
ACB	Amêndoa do coco babão
BD	Biodiesel
BQ	Bioquerosene
CVM	Carvão vegetal do mesocarpo
CVE	Carvão vegetal do endocarpo
CVT	Carvão vegetal da Torta da extração
ECB	Endocarpo do coco babão
GCB	Gordura do coco babão
MCB	Mesocarpo do coco babão
TE	Torta da extração da amêndoa

Fonte: Do Autor.

Para cada matéria prima dos processos realizados, e para os produtos obtidos, foram realizadas análises das propriedades físico-químicas e das características químicas. A Tabela 3 apresenta as análises realizadas para cada tipo de amostra.

Tabela 3. Propriedades analisadas conforme amostras do coco babão.

Propriedades	Análises	MCB	ECB	ACB	TE	GCB	BD	BQ	CVM	CVE	CVT
Físico-químicas	Capacidade Calorífica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Cinzas	X	X	X	X				X	X	X
	Densidade					X	X	X			
	Estabilidade Oxidativa						X				
	Índice de Acidez					X	X	X			
	Viscosidade					X	X	X			
Químicas	Adsorção	X	X		X				X	X	X
	CDV					X					
	CGMS						X	X			
	DRX	X	X		X				X	X	X
	EDS	X	X		X				X	X	X
	IATF					X	X	X			
	CLAE					X	X				
	MEV	X	X		X				X	X	X
	RMN						X				
	TG	X	X	X	X						

Fonte: Do Autor.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS, BIODIESEL, CARVÃO VEGETAL E BIOQUEROSENE

4.7.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

As propriedades físico-químicas fornecem informações sobre as estruturas dos produtos obtidos, que possuem como influências o tamanho das cadeias carbônicas dos ácidos graxos e o grau de saturação. Os parâmetros analisados foram capacidade calorífica, corrosão ao cobre, densidade, destilação automática, entupimento de filtro a frio, estabilidade oxidativa, índice de acidez, índice de cetano, resíduo de carbono, ponto de fulgor, viscosidade e umidade.

4.7.1.1. CAPACIDADE CALORÍFICA

A capacidade calorífica ou poder calorífico está relacionada com a quantidade de energia armazenada na amostra, sendo liberada após a reação de combustão (ZUNIGA, 2011). A determinação consiste em fornecer energia elétrica ao material a ser analisado, com a finalidade de causar liberação da energia do material ao calorímetro, pela reação de combustão. Por isso, esse parâmetro físico-químico serve para analisar a possibilidade de substituição dos derivados de petróleo pelos materiais estudados (ASTM D240, 2007).

Os óleos e gorduras apresentam elevado poder calorífico, mas inferior quando comparado aos derivados de petróleo, como óleo diesel (MANGAS, 2015). Para determinação da capacidade calorífica, foi utilizado um calorímetro PARR 6725 (Figura 25), com o procedimento da norma ASTM D240 (2007).



Figura 25. Calorímetro.
Fonte: Do Autor.

Antes da determinação da capacidade calorífica, foi necessário um pré-tratamento nas amostras a serem analisadas. As amostras podem ser sólidas ou líquidas. No caso de uma amostra sólida, é necessário a secagem do material para retirar a umidade. Já em amostras líquidas, é importante a remoção de traços de solventes e de água, que podem estar presentes nos materiais. Após esse tratamento inicial, a determinação da capacidade calorífica foi realizada, com 25 mg de amostra e pressurizada com 30 bar de gás oxigênio (ASTM D240, 2007).

4.7.1.2. DENSIDADE

A densidade é compreendida pela razão da massa de amostra por determinada unidade de volume (NBR7148, 2001). O uso de biocombustíveis com valores de densidade diferente da recomendada pela ANP, entre 0,85 e 0,90 g cm⁻³, pode causar perda de desempenho, pois a alta densidade aumenta a quantidade de biocombustível na combustão, tornando-a incompleta (PINHO, 2017).

Já a densidade abaixo do recomendado pode diminuir a quantidade de biocombustíveis na combustão, causando perda de potência. Isso ocorre pois o combustível com densidade fora dos padrões dificulta a atomização nas câmaras de combustão, diminuindo a potência produzida (PINHO, 2017).

A medida de densidade foi realizada com o auxílio de um viscodensímetro Anton Paar SVM 3000 (Figura 26), seguindo a norma NBR 7148. Para a determinação da densidade foi utilizado 4 mL de amostra.



Figura 26. Viscodensímetro.
Fonte: Do Autor.

4.7.1.3. ESTABILIDADE OXIDATIVA

A estabilidade oxidativa analisa a reação do biocombustível quando exposto ao oxigênio, à luz e à umidade, pois os biocombustíveis possuem a tendência de oxidar nessas condições. Isso acontece geralmente quando os biocombustíveis apresentam instaurações nas suas moléculas, que são ligações instáveis. Assim, é necessário que os biocombustíveis tenham a maior estabilidade possível, visto que o excesso de oxidação

pode causar mudanças nas propriedades físico-químicas, atrapalhando a eficiência dos biocombustíveis (PINHO, 2017).

Para a determinação da estabilidade oxidativa, foi necessário 3,5 g de amostra (PINHO, 2017).

4.7.1.4. ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é realizado para determinação da quantidade de ácidos graxos livres que estão presentes nos óleos e gorduras e nos biocombustíveis. Os biocombustíveis que apresentam valores elevados de índice de acidez podem causar corrosão nos equipamentos.

A determinação do índice de acidez é feita por titulação ácido-base. O titulante usado foi hidróxido de potássio (KOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, padronizado com biftalato de potássio, seguindo a norma AOCS Cd3d63. A titulação foi realizada em triplicata, sendo pesado cerca de 1 g de amostra e, posteriormente, diluído com 10 g de solução de tolueno e isopropanol (1:1). Para determinação do ponto de viragem da titulação, foi utilizado o indicador fenolftaleína 1% em isopropanol.

4.7.1.5. VISCOSIDADE

A viscosidade é uma propriedade relacionada com a resistência do escoamento do biocombustível. Em vista disso, a viscosidade é a força de cisalhamento entre o contato do biocombustível com as superfícies de contato, câmara de combustão e pistão (ASTM D445, 2006). Então um valor alto de viscosidade, pode causar perda de potência do biocombustível, pois afeta a atomização dentro da câmara de combustão. Assim, atomização é a nebulização do biocombustível na câmara de combustão (PINHO, 2017).

Esse é um dos motivos dos óleos e gorduras não possuem boa eficiência ao serem usados na forma direta como combustíveis, na medida em que apresentam valores de viscosidades elevados. Por isso os óleos precisam ser transformados em biodiesel, que, mesmo apresentando valores de viscosidade acima da viscosidade do óleo diesel, são ótimos substituintes do combustível de derivado fóssil (ZUNIGA, 2011).

A viscosidade cinemática será estabelecida com o auxílio de um viscosímetro de Ubbelohde (Figura 27) e um Banho Termostático Digital modelo HVB-438 (Figura 28) conforme norma ASTM D445 (2006).

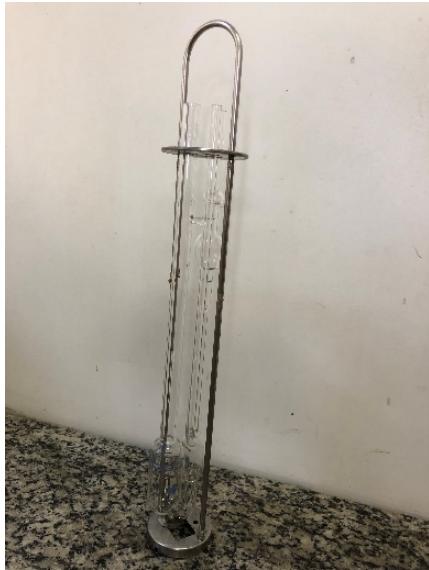


Figura 27. Viscosímetro de Ubbelohde.
Fonte: Do Autor.

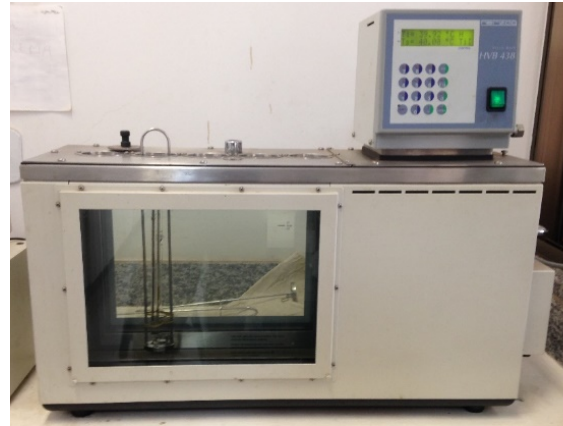


Figura 28. Viscosímetro.
Fonte: Do Autor.

4.7.1.6. UMIDADE

O teor de água nos biocombustíveis pode ser prejudicial para a combustão, além de favorecer a oxidação e a formação de depósitos enquanto o biocombustível estiver armazenado. Nos óleos e gorduras, a presença de água pode afetar a qualidade desses produtos e facilitar a propagação de micro-organismos enquanto estiverem armazenados (ASTM D6304, 2007).

4.7.1.7. CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA

A análise de Calorímetro Diferencial de Varredura (CDV) determina as transições de estado físico, assim sendo possível determinar o ponto de fusão do óleo e gordura. Para isso foi usado o equipamento da Shimadzu modelo CDV-60. O procedimento foi realizado com 6 mg de amostra, com variação da temperatura de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de Gás nitrogênio de $50\text{ mL}/\text{min}$.

4.7.2. PARÂMETROS QUÍMICOS

4.7.2.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

A análise de ^1H RMN foi realizada no equipamento da Varian de 300 MHz, na Central Analítica do Instituto Química da UnB, com o solvente clorofórmio deuterado (CDCl_3). Para realizar a análise, duas gotas das amostras foram adicionadas aos tubos de RMN de 5 mm de diâmetro e 0,4 mL de CDCl_3 .

4.7.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

As análises de Infravermelho Acoplado com Transformada de Fourier (IATF) foram feitas no equipamento da Shimadzu modelo IR-Prestige-21 acoplado com uma célula de Refletância Total Atenuada (RTA) da Pike Technologies. O equipamento tem resolução de 4 cm^{-1} , e foi feita a análise da região de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.7.2.3. TERMOGRAVIMETRIA

A degradação térmica da biomassa foi determinada pelo uso do TG da Shimadzu modelo TGA-60. O procedimento foi realizado com 10,0 mg de amostra, com variação da temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de gás nitrogênio de $50\text{ mL}/\text{min}$.

4.7.2.4. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE MASSA

A determinação da composição dos óleos e gorduras foram realizadas com a análise do biodiesel no Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massa (CGMS) da Shimadzu modelo GC-2010 Plus. O óleo vegetal não pode ser usado diretamente no equipamento por ter operação à altas temperaturas, o que pode causar impregnações ou polimerização do óleo na coluna.

O procedimento foi realizado com a injeção de $10\text{ }\mu\text{L}$ de amostra diluída em isopropanol (1:10) em uma coluna modelo Zebron Phase, com espessura de $0,5\text{ }\mu\text{m}$, diâmetro de $0,25\text{ mm}$ e comprimento de 50 m . A temperatura de injeção da amostra foi

de 280 °C, a temperatura da fonte de íons foi de 200 °C e temperatura de interface mantida a 280 °C. A temperatura da coluna variou de 30 °C a 280 °C, sendo que a análise foi dividida em três partes. Inicialmente foi mantida a coluna por 5 min a 60 °C. Posteriormente, a temperatura da coluna variou de 60 °C a 270 °C com rampa de aquecimento de 2 °C/min. E por fim a temperatura de 270 °C foi mantida por mais 5 min. Assim totalizando um tempo de análise de 115 min. O gás hélio foi usado como gás de arraste na coluna com a vazão de 0,95 ml/min.

4.7.2.5. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é realizada para determinar a conversão da reação de transesterificação, ou seja, qual a conversão dos óleos e gorduras em monoésteres, biodiesel. Para tal, a análise foi realizada no equipamento da Shimadzu modelo CTO-20^a com detector ultravioleta. O procedimento utilizado foi a injeção de 20 µL de amostra em fluxo de 1 mL/min de solvente na coluna Shim-Pack VP-ODS, durante a análise o forno foi mantido a 40 °C. A amostra analisada foi diluída no solvente usado na coluna, na proporção de 1:80 de amostra.

Durante a realização do procedimento foi mantido um fluxo de solvente gradiente de metanol e isopropanol/hexano (5:4, v/v). Para iniciar a análise o fluxo é composto de 100 % de metanol, logo que é iniciado o procedimento a vazão de isopropanol/hexano é aumentada gradativamente até 10 min de análise, quando atinge 50% de metanol e 50 % de isopropanol. Essa proporção de 50:50 (v/v) é mantida até 17 min de análise, quando a proporção de metanol começa a aumentar. Ao final da análise, 23 min, a proporção de metanol retorna a 100 % do fluxo de solvente.

4.7.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA AO SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA

O Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite que possamos visualizar estruturas que o olho humano não consegue enxergar, pois as imagens podem ser ampliadas em até 300.000 vezes. O procedimento consiste na incidência de feixe de elétrons sobre a amostra a ser analisada, sendo a amostra colocada em um ambiente com vácuo. A análise de MEV foi realizado em um microscópio da Joel modelo JSM-7100F.

O Sistema de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV permite que seja realizada a análise da composição da amostra, podendo ser criado mapas e perfis químicos das amostras para estudo das dispersões das partículas nas amostras. A análise de EDS foi realizada com o mesmo equipamento do MEV.

4.7.2.7. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO

A determinação da área superficial de carvões vegetais é importante para definir a qualidade do material e verificar a eficiência do processo de pirólise. Para isso, é realizado um procedimento baseado na adsorção e dessorção de gás nitrogênio (N₂) pela amostra relacionado a variação da pressão de gás. Esse equipamento gera gráficos, chamados de isotermas, dos quais é possível calcular propriedades da amostra. A referida análise foi realizada em um equipamento Quantachrome modelo Nova 2200e. Sendo que para a determinação da área superficial é baseado no método BET.

Antes de obter a determinação da área superficial, foi preciso realizar a secagem da amostra a ser analisada para a retirada de umidade do material.

4.7.2.8. DRIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para avaliar a cristalinidade dos carvões vegetais, para isso foi usado o difratômetro da Rigaku modelo Miniflex 300. O procedimento realizado foi a varredura do ângulo θ de 5° a 90°, com velocidade de análise de 1°/min.

Após a secagem da amostra, para a retirada de umidade do material, foi realizada a maceração, no intuito de se obter um material mais uniforme, e realizar a análise de DRX.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ÓLEOS E GORDURAS

5.1.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

O primeiro processo realizado na *Syagrus flexuosa* foi a separação do seu fruto em partes (mesocarpo, endocarpo e amêndoa) e a retirada de água. Durante a desidratação do fruto, foi determinado o teor de água presente nas amostras, segundo seu peso original e seco. Para isso, foi realizada a amostragem com dez grupos, de dez sementes em cada. Os frutos de cada grupo foram separados em mesocarpo, endocarpo e amêndoa. Em seguida, foram colocados para secar. A Tabela 4 mostra os teores de água do fruto, para a determinação da umidade do endocarpo, mesocarpo, amêndoa e fruto completo.

Tabela 4. Peso das amostras conforme teor de água no coco babão e suas partes.

Amostra	Mesocarpo		Endocarpo		Amêndoa		Fruto Completo	
	Original (g)	Seco (g)	Original (g)	Seco (g)	Original (g)	Seco (g)	Original (g)	Seco (g)
1	78,28	27,81	43,18	33,78	5,68	5,56	127,13	65,24
2	68,57	29,00	46,30	39,10	7,44	7,20	122,32	75,29
3	60,22	29,11	56,01	45,54	7,44	7,22	123,66	81,88
4	45,09	24,57	38,66	32,34	4,85	4,73	88,59	61,64
5	64,19	34,67	36,57	29,89	4,65	4,56	105,40	69,11
6	58,12	25,56	52,89	42,06	7,38	7,24	118,40	74,86
7	54,46	27,63	44,12	35,60	4,76	4,72	103,34	67,94
8	106,04	31,21	47,32	34,65	4,32	4,28	157,68	70,13
9	99,42	27,59	49,70	34,84	5,25	5,14	154,37	67,56
10	122,79	38,56	51,72	39,86	5,02	4,92	179,53	83,35

Fonte: Do Autor.

Com a desidratação do fruto, foi possível determinar a composição de cada parte do fruto, que pode ser analisado na Tabela 5.

Tabela 5. Proporção das massas conforme partes do coco babão.

Fruto	Original		Seco	
	Massa (g)	Porcentagem (%)	Massa (g)	Porcentagem (%)
Mesocarpo	7,57	59,14	2,96	41,24
Endocarpo	4,66	36,43	3,68	51,28
Amêndoa	0,56	4,43	0,53	7,48
Total	12,80	100	7,17	100,00

Fonte: Do Autor.

O peso médio de cada fruto tem por volta de $12,80 \pm 2,65$ g antes da secagem e $7,17 \pm 0,67$ g após. Assim é possível perceber que o coco babão apresenta aproximadamente 44 % de umidade. Ao analisar as partes em separado, observou que o mesocarpo do coco babão é a parte com a maior quantidade de água do fruto, cerca de 82 % de toda água presente. E a amêndoa do coco babão é a que apresenta menores teores de umidade.

Em relação ao peso de cada parte do fruto, foi possível observar que o mesocarpo corresponde a cerca de 41,2 % do peso total do fruto, o endocarpo 51,3 % e a amêndoa 7,5 %, em base seca.

5.1.2. EXTRAÇÃO

O material extraído da amêndoa do coco babão permaneceu em estado sólido, em temperatura ambiente, mesmo após sua purificação, como pode ser visto na Figura 29. Assim, a predominância de ácidos graxos saturados é indicada, sendo chamada de gordura da amêndoa do coco babão (GCB). Por outro lado, com a extração do mesocarpo de coco babão obteve-se um produto no estado líquido, a temperatura ambiente, chamado de óleo do mesocarpo do coco babão (OCB), como pode ser visto na Figura 30. Esse aspecto líquido informa que as cadeias dos ácidos graxos do OCB possuem insaturações.



Figura 29. Gordura da amêndoa do coco babão.
Fonte: Do Autor.



Figura 30. Óleo do mesocarpo do coco babão.
Fonte: Do Autor.

Na análise quantitativa foi possível determinar os teores de materiais oleoso extraídos das amostras, realizada em 3 extratores Soxhlet de capacidade de 100 mL de solvente. Em cada extrator foi pesado cerca de 50 g de amêndoa moída, e para determinar

o teor de material oleoso, foi realizado a pesagem da torta residual ao fim da extração, que resultou na massa de 68. Assim foi possível calcular a porcentagem em relação ao peso inicial da amostra.

Para o GCB, o rendimento foi expressivo, cerca de 45 %, em base seca de massa e de óleo, em relação a massa de amêndoa. Enquanto o OCB, para qual foi realizado o mesmo processo de quantificação, obteve extração com baixo rendimento, cerca de 3 %, em base seca, em relação a massa de mesocarpo extraída. Dessa forma, o mesocarpo do coco babão não se mostrou rentável para extração de óleo para produção de biodiesel, justificando a escolha do mesocarpo para ser tratada termicamente.

5.1.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS

A caracterização da gordura iniciou com a determinação das seguintes propriedades físico-químicas: densidade, poder calorífico, temperatura de fusão e viscosidade cinemática, que podem ser observadas na Tabela 6. Segundo a NBR 7148, o método de determinação da densidade deve realizar as análises com a temperatura de 20 °C, porém houve uma adaptação para a temperatura de 40 °C, uma vez que, por se tratar de gordura, a GCB apresenta aparência sólida em temperatura ambiente. A temperatura de fusão foi determinada pela realização do CDV, que possibilitou a análise calorimétrica exploratória diferencial do GCB.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas da gordura da amêndoa do coco babão

Propriedades físico-químicas	GCB	NORMAS
Densidade 40 °C (g cm⁻³)	0,8945	ASTM D445
Temperatura de fusão (°C)	27,2	-
Poder calorífico (MJ/Kg)	55,2	ASTM D240
Viscosidade cinemática 40 °C (cST)	30,1	NBR 7148

Fonte: Do Autor.

Na Tabela 7 pode ser comparado os valores determinados das propriedades físico-químicas do GCB com outras fontes oleaginosas encontradas na literatura.

Tabela 7. Propriedades físico-químicas de outras fontes oleaginosas.

Amostra	Densidade 40 °C (g.cm⁻³)	Poder calorífico (MJ/Kg)	Temperatura de fusão (°C)	Viscosidade cinemática 40 °C (cST)
GCB	0,8945	55,2	27,2	30,1
Andiroba	0,9147**	37,56	38	38,4
Dendê	0,9180	-	31	39,6
Munguba	0,915*	40,9	53,3	13,28*

Fonte: Adaptado de Mangas (2015), LINCOLN (2018), IHA (2010), SILVA (2005) e VASCONCELOS (2010).

* Análise realizada a 60 °C

** Análise realizada a 20 °C

Ao analisar os dados das propriedades físico-químicas do GCB, é possível verificar que o valor da viscosidade cinemática, 30,1 cST, está menor que as gorduras de andiroba e dendê. Em relação a gordura de Munguba, não se pode comparar com o valor da viscosidade, pois foi determinado a 60 °C. O valor destoante entre a viscosidade da GCB e das outras gorduras pode estar relacionado com o tamanho das cadeias carbônicas dos ácidos graxos dos triacilglicerídeos, que para a GCB devem ser menores que em relação as outras fontes oleaginosas. Pode ser analisado também que o valor da densidade, 0,8945 g cm⁻³, é menor que as gorduras apresentadas na Tabela 7. Esse valor de densidade baixo pode ser explicado pela presença de cadeias carbônicas curtas e saturadas nos ácidos graxos.

O índice de acidez também foi determinado, sendo encontrado o valor de 3,81 mg KOH/ g. Isso indica que não há muita quantidade de ácidos graxos livres, o que significa a escolha da reação de transesterificação como método de produção, dispensando a etapa de esterificação antes.

Sobre a composição química do GCB, as análises de IATF e CLAE foram realizadas. Na Figura 31 está representado o espectro do IATF.

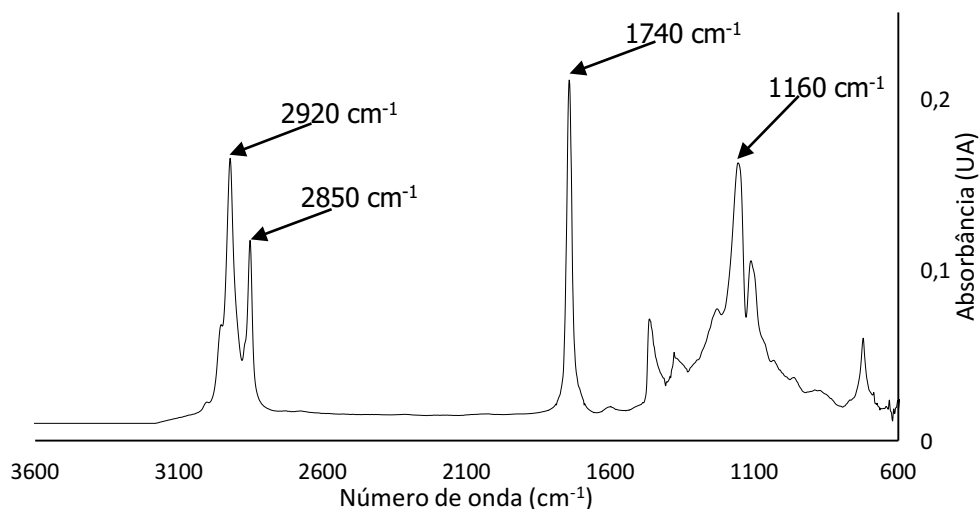


Figura 31. IATF da gordura da amêndoa do coco babão.
Fonte: Do Autor.

Pela análise do espectro de IATF do GCB apresentado na Figura 31, é possível observar a presença da banda característica do estiramento da ligação C=O dos grupos carboxílicos dos ésteres em 1740 cm^{-1} . Também pode ser observada a banda de 1160 cm^{-1} , que é a banda característica do estiramento da ligação C-O presente nos ésteres. As bandas de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} mostram as ligações C-H saturadas, dos ácidos graxos, enquanto a pequena banda acima de 3000 cm^{-1} é relacionada com C-H de duplas ligações.

A determinação do teor de ácidos graxos livre, monoglicérides, diacilglicérides e triacilglicérides foi realizada a partir da análise de CLAE da GCB, que pode ser observado na Figura 32, relacionando as áreas dos sinais característicos de cada componente. Dessa forma, o GCB possui 9,6 % de ácidos graxos livres e monoglicérides, 26,7 % de diacilglicérides e 63,7 % de triacilglicérides.

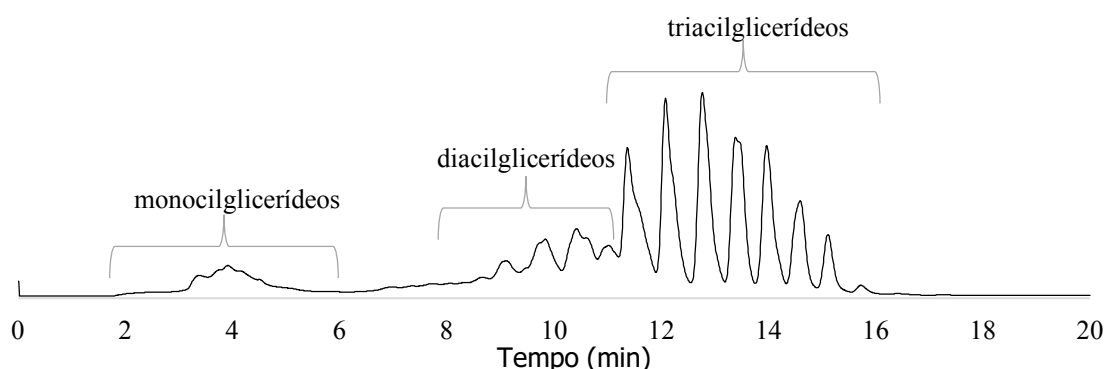


Figura 32. Cromatograma de CLAE da GCB.
Fonte: Do Autor.

A composição dos ácidos graxos da GCB foi determinada pela análise de CGMS, com o cromatograma apresentado na Figura 33. Com a biblioteca do Nist do CGMS, foi possível quantificar os ácidos graxos da GCB, que estão apresentados na Tabela 8. É possível constatar que 56,2 % da GCB são compostas por ácidos graxos saturados e 53,8 % dos ácidos graxos são de cadeias com 16 carbonos ou menos, confirmando o aspecto de gordura verificado pelo ponto de fusão acima de 25 °C.

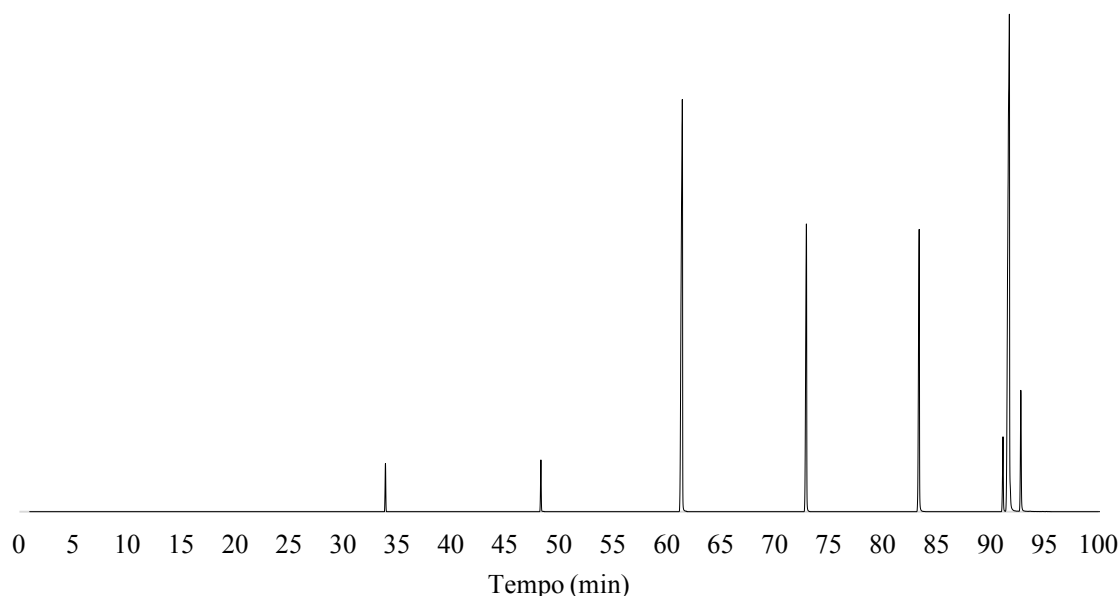


Figura 33. Cromatograma da composição da GCB.
Fonte: Do Autor.

Tabela 8. Composição de ácidos graxos da GCB.

Ácido Graxo	%
Ácido Caprílico(C8:0)	1,3
Ácido Cáprico (C10:0)	1,4
Ácido Láurico (C12:0)	25,6
Ácido Mirístico (C14:0)	13,1
Ácido Palmítico (C16:0)	12,4
Ácido Esteárico (C18:0)	2,4
Ácido Oléico (C18:1)	39,1
Ácido Linoléico (C18:2)	4,7

Fonte: Do Autor.

Comparando o perfil de ácidos graxos com outras fontes oleaginosas, conforme Tabela 9, pode-se verificar que o GCB, em relação as cadeias saturadas, é semelhante aos óleos de coco (*Cocos nucifera L.*) e de babaçu (*Orbignya oleifera*), que apresentam, majoritariamente, ácidos graxos saturados. Dessa forma, podem ser aplicados na produção de biocombustíveis, como biodiesel. Porém, de acordo com o produto

majoritário específico, o GCB tem o ácido oléico em maior quantidade, que é semelhante ao óleo de andiroba (*Carapa guianensis Aubl.*), que apresentam características para produção de diesel renovável e biodiesel.

Tabela 9. Composição de ácidos graxos de outras fontes oleaginosas.

Ácido Graxo	Andiroba (<i>Carapa guianensis Aubl.</i>)	Coco (<i>Cocos nucifera L.</i>)	Babaçu (<i>Orbignya oleifera</i>)
Ácido Caprílico(C8:0)	-	4,7	4,7
Ácido Cáprico (C10:0)	-	4,1	5,2
Ácido Láurico (C12:0)	-	40,8	45,0
Ácido Mirístico (C14:0)	-	20,3	17,0
Ácido Palmítico (C16:0)	25,8	12,3	9,7
Ácido Palmitoléico (C16:1)	0,8	-	-
Ácido Esteárico (C18:0)	9,1	-	11,4
Ácido Oléico (C18:1)	52,7	9,9	7,0
Ácido Linoléico (C18:2)	8,3	3,6	-
Ácido Linolênico (C18:3)	0,2	-	-
Outros	3,1	4,3	-

Fonte: Adaptado de CORREIA (2014), MACHADO (2006) e SILVIA (2005).

5.2. BIOCOMBUSTÍVEL

5.2.1. ÉSTERES METÍLICOS

Como foi comentado durante a caracterização do óleo, o método de produção de ésteres metílicos foi a reação de transesterificação alcalina dos triacilglicerídeos, devido à baixa quantidade de ácidos graxos livres no GCB. A reação de transesterificação foi catalisada por KOH e realizada em excesso de metanol, deslocando o equilíbrio da reação para formação dos ésteres. A reação foi realizada duas vezes consecutivas, com a utilização da mistura contendo os monoésteres obtidos pela primeira reação como substrato da segunda reação. A mistura de ésteres metílicos da gordura do coco babão (BD) foi obtida e purificada, o BD pode ser visto na Figura 34.



Figura 34. Biodiesel da GCB.
Fonte: Do Autor.

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS

A conversão da GCB em BD foi determinado pela análise de CLAE, conforme cromatograma na Figura 35. A conversão foi determinada com a comparação das áreas dos sinais característicos de cada componente. A composição do BD produzido é 3,6 % de ácidos graxos livres e monocilglicerídeos, 1,7 % de diacilglicerídeos, 2,7 % de triacilglicerídeos e 92 % de monoésteres, determinada a partir do cromatograma de CLAE. Dessa maneira, a reação de transesterificação foi considerada efetiva, por ter convertido 92 % da gordura em monoésteres.

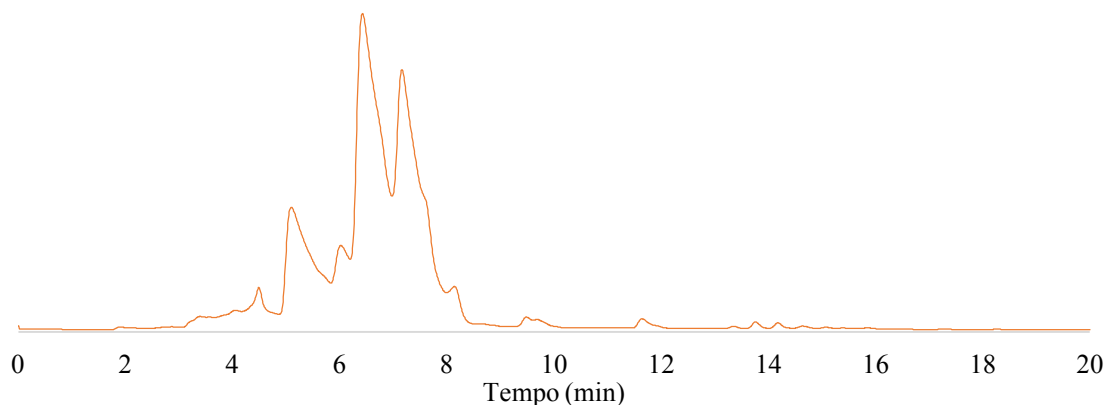


Figura 35. Cromatograma de CLAE do BD.
Fonte: Do Autor.

A comparação entre o cromatograma de CLAE da GCB e do BD é mostrada na Figura 36, onde pode ser observada a diminuição das bandas dos monocilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, respectivamente, nos seguintes intervalos de 2 a 5 min, 9 a 11 min e 11 a 20 min. Além do surgimento das bandas características dos monoésteres para a amostras BD no intervalo de 5 a 9 min.

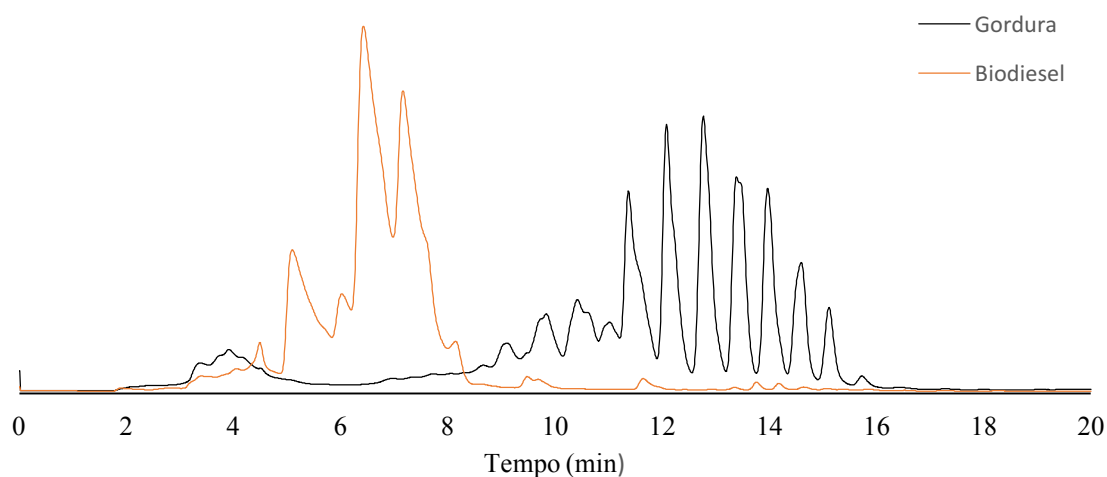


Figura 36. Comparação dos cromatogramas de CLAE do GCB (azul) e BD (laranja).
Fonte: Do Autor.

Para a caracterização dos ésteres metílicos, foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas: densidade, índice de acidez e viscosidade cinemática, cujos resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Propriedades físico-químicas do BD, conforme parâmetros da ANP.

Propriedades físico-químicas	BD	Biodiesel ANP	NORMAS
Densidade 40 °C (g.cm ⁻³)	0,8550	0,850 – 0,900	ASTM D445
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,23	0 – 0,5	AOCS CD 3d-63
Viscosidade cinemática 40 °C (cST)	3,1	3,00 – 6,00	NBR 7148
Poder calorífico (MJ/Kg)	45,8	–	ASTM D240

Fonte: Do Autor

Analisando as propriedades físico químicas do BD, nota-se que os valores estão dentro dos intervalos especificados pela ANP. Dessa forma, o BD apresenta comportamento aceitável para ser configurado como Biodiesel.

Pelo espectro de RMN ^1H , mostrado na Figura 37, é possível observar que o pico dos hidrogênios internos da glicerina não está presente no espectro, entre 4,4 e 4,1 ppm. Assim, pode ser concluído que a reação de transesterificação apresentou total conversão dos triacilglicerídeos em monoésteres. Além de, em 3,67 ppm, apresentar o pico característico dos hidrogênios da metila dos ésteres.

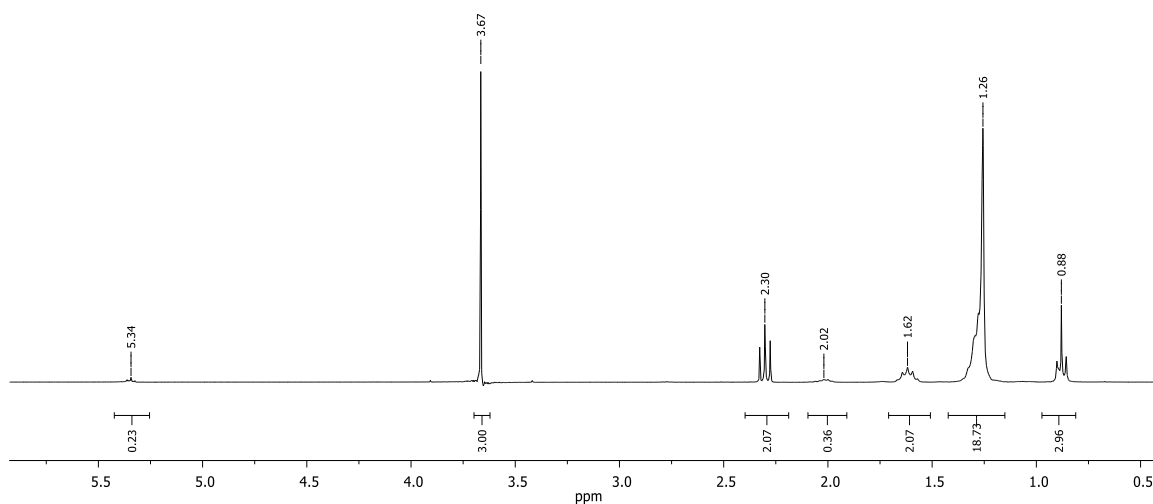


Figura 37. RMN ^1H do Biodiesel de GCB.
Fonte: Do Autor.

No espectro de RMN ^{13}C , na Figura 38, pode ser observado o pico característico dos grupos carboxílicos ($\text{C}=\text{O}$) em 50 ppm. Em 130 ppm, surge o pico das ligações insaturadas do carbono. A região de 10 a 50 ppm é característica das ligações sp^3 do carbono, mas não pode ser relacionado com ramificações no carbono pela grande quantidade de picos nessa região.

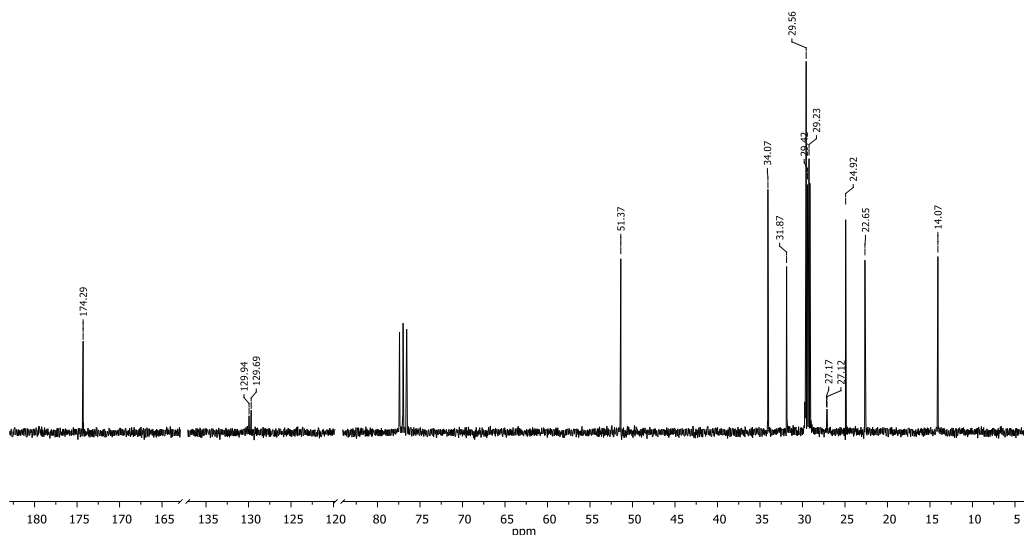


Figura 38. RMN ^{13}C do Biodiesel de GCB.
Fonte: Do Autor.

A Figura 39 apresenta os espectros de IATF do GCB, em preto, e do BD, em vermelho. Nas análises desses espectros, não é possível a verificação do surgimento ou desaparecimento de alguma banda característica. Ou seja, o BD manteve as bandas características discutidas para o espectro de infravermelho do GCB, na Figura 31.

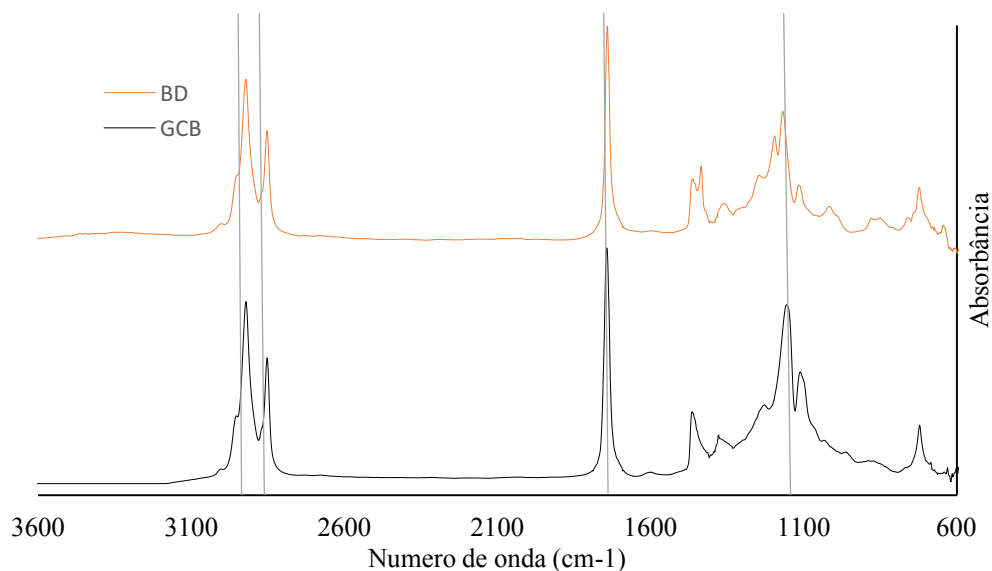


Figura 39. IATF da gordura do coco babão (preto) e do Biodiesel de GCB (Laranja).
Fonte: Do Autor.

A estabilidade oxidativa, ou tempo de indução, foi determinada pela análise de Rancimat, que para o BD encontrou o tempo de 19,87 h. Assim verificando um elevado tempo de indução, que representa uma boa resistência a oxidação.

5.2.3. OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE E DIESEL RENOVÁVEL

A reação de hidrocraqueamento apresentou um rendimento de cerca de 75 %, pois das 10 g de GCB utilizada, ao início da reação, foi obtido aproximadamente 7,5 g de hidrocarbonetos.

5.2.4. CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCARBONETO

Para a caracterização do hidrocarboneto, foram determinadas as seguintes propriedades físico-químicas: densidade, índice de acidez e viscosidade cinemática, que podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11. Propriedades físico-químicas do hidrocraqueado.

Propriedades físico-químicas	Hidrocraqueado	Óleo Diesel (ANP)	NORMAS
Densidade 40 °C (g.cm ⁻³)	0,7513	0,815 – 0,850*	ASTM D445
Índice de acidez (MG KOH/G ÓLEO)	0,9	2,00 – 4,50	AOCS CD 3d-63
Viscosidade cinemática 40 °C (cST)	2,32	–	NBR 7148

Fonte: Do Autor.
* Valores à 20 °C

A composição dos hidrocarbonetos obtidos foi determinada pela análise de CGMS, com cromatograma apresentado na Figura 40, e a composição está apresentada na Tabela 12.

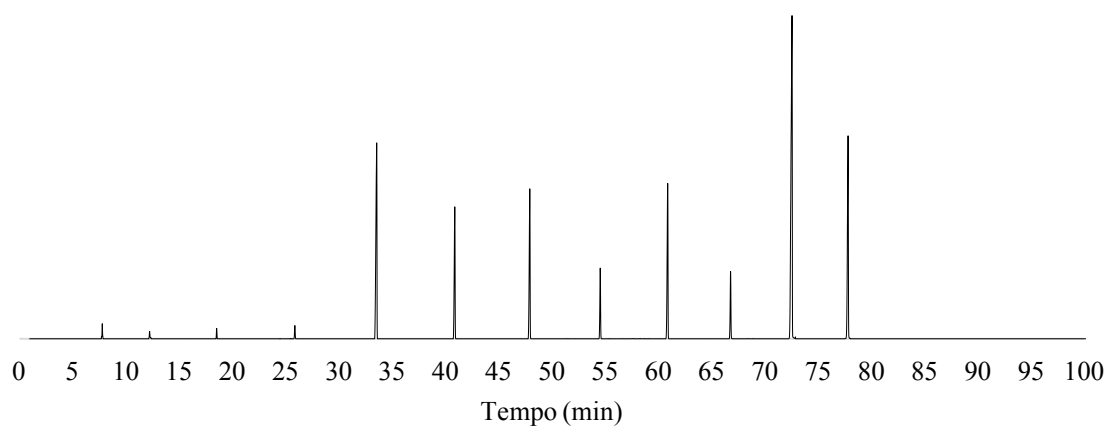


Figura 40. Cromatograma da composição dos hidrocarbonetos.
Fonte: Do Autor.

Tabela 12. Composição de hidrocarbonetos obtidos por hidrocraqueamento GCB.

Ácido Graxo	%
C ₇ H ₁₆	0,4
C ₈ H ₁₈	-
C ₉ H ₂₀	0,5
C ₁₀ H ₂₂	0,7
C ₁₁ H ₂₄	16,1
C ₁₂ H ₂₆	8,6
C ₁₃ H ₂₈	9,7
C ₁₄ H ₃₀	3,8
C ₁₅ H ₃₂	10,3
C ₁₆ H ₃₄	3,8
C ₁₇ H ₃₆	31
C ₁₈ H ₃₈	14,3
C ₁₉ H ₄₀	0,5
C ₂₀ H ₄₂	0,3

Fonte: Do Autor

Pela análise de IATF foi possível verificar que os picos característicos dos ésteres dos ácidos graxos da GCB desapareceram na amostra do hidrocraqueado, como pode ser observado na Figura 41. A ausência dos picos das ligações C=O, em 1740 cm^{-1} , e C-O, em 1160 cm^{-1} , dos ésteres era esperado, pois assim pode ser confirmada a total conversão dos triacilglicerídeos em hidrocarbonetos. É observado também o desaparecimento do sinal das duplas ligações em torno de 3000 cm^{-1} , que resultado do processo de hidrocraqueamento. Além de o espectro do BQ ter mantido os picos característicos das ligações saturadas, entre 2800 e 3000 cm^{-1} .

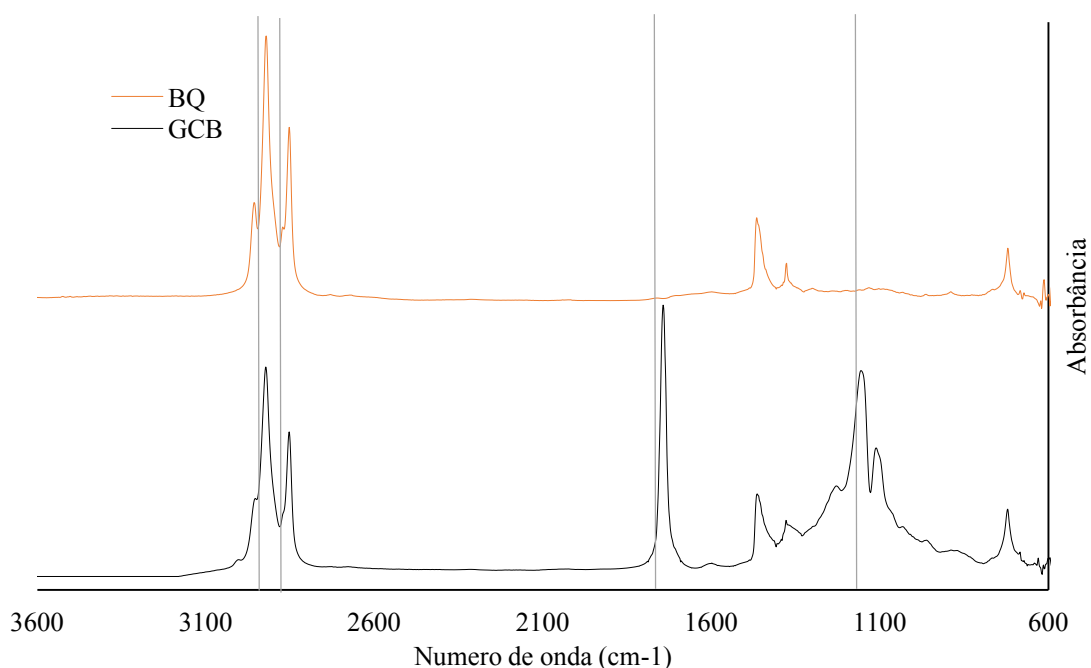


Figura 41. Espectro de IATF do BQ.

Fonte: Do Autor.

Com a composição dos hidrocarbonetos pode-se afirmar que o produto obtido possui maior similaridade com o diesel renovável do que com o bioquerosene, pois a amostra apresenta hidrocarbonetos sem ramificações. Assim sendo um produto com potencial substituto ao óleo diesel de petróleo. Já para ser considerado similar ao combustível de aviação, ou bioquerosene, seria necessário a presença ramificações nos hidrocarbonetos, que são necessários para o combustível ter ponto de fusão baixo, menor que $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para ter a finalidade de ser uma opção a combustível de aviação seria necessário a realização de uma reação de isomerização, para que assim seja formado as ramificações nos hidrocarbonetos.

5.3. CARVÃO VEGETAL

5.3.1. OBTENÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

O fruto do coco babão foi separado em três partes principais, mesocarpo, endocarpo e amêndoa. A amêndoa foi a parte que apresentou maior quantidade de produto oleoso em proporção, usado na produção de biodiesel e dos hidrocraqueados. No entanto o mesocarpo, o endocarpo e a torta residual da amêndoa, após a extração do óleo, foram aproveitados na perspectiva de avaliar o potencial energético do fruto. Assim foi realizado a pirólise desses três substratos, para assim ter um produto melhor energeticamente, o carvão vegetal.

Para a confirmação do ganho energético dos carvões vegetais foi determinado o poder calorífico do mesocarpo, endocarpo e da torta de amêndoa. A Tabela 13 apresenta a capacidade calorífica das biomassas.

Tabela 13. Poder calorífico do mesocarpo, endocarpo e torta da amêndoa.

Amostra	Poder calorífico (MJ/Kg)
Mesocarpo	14,3
Endocarpo	17,6
Torta de amêndoa	6,7

Fonte: Do Autor.

Comparando o valor do poder calorífico das partes do coco babão com outras biomassas, conforme Tabela 14, é possível observar que o endocarpo e mesocarpo apresentam poder calorífico semelhante ao valor referente ao *Eucalyptus grandis* e próximo ao do bagaço de cana-de-açúcar. Enquanto o valor de poder calorífico da torta de amêndoa possui valor a baixo das outras biomassas.

Tabela 14. Poder calorífico de outras biomassas

Biomassa	Poder calorífico (MJ/Kg)
Bagaço cana-de-açúcar	19,3
<i>Eucalyptus grandis</i>	17,9

Fonte: Adaptado LIZCANO (2015) e MUZEL, et al. (2014)

A temperatura de 700 °C para a reação de pirólise foi decidida após as análises termogravimétricas do mesocarpo, endocarpo e torta da amêndoa, que podem ser vistos na Figura 42. Nas três análises realizadas, podem ser observadas que as curvas de

degradações ocorreram até no máximo a 500 °C, portanto optou-se por elevar até a temperatura de 700 °C para ter a certeza da degradação da maioria dos materiais.

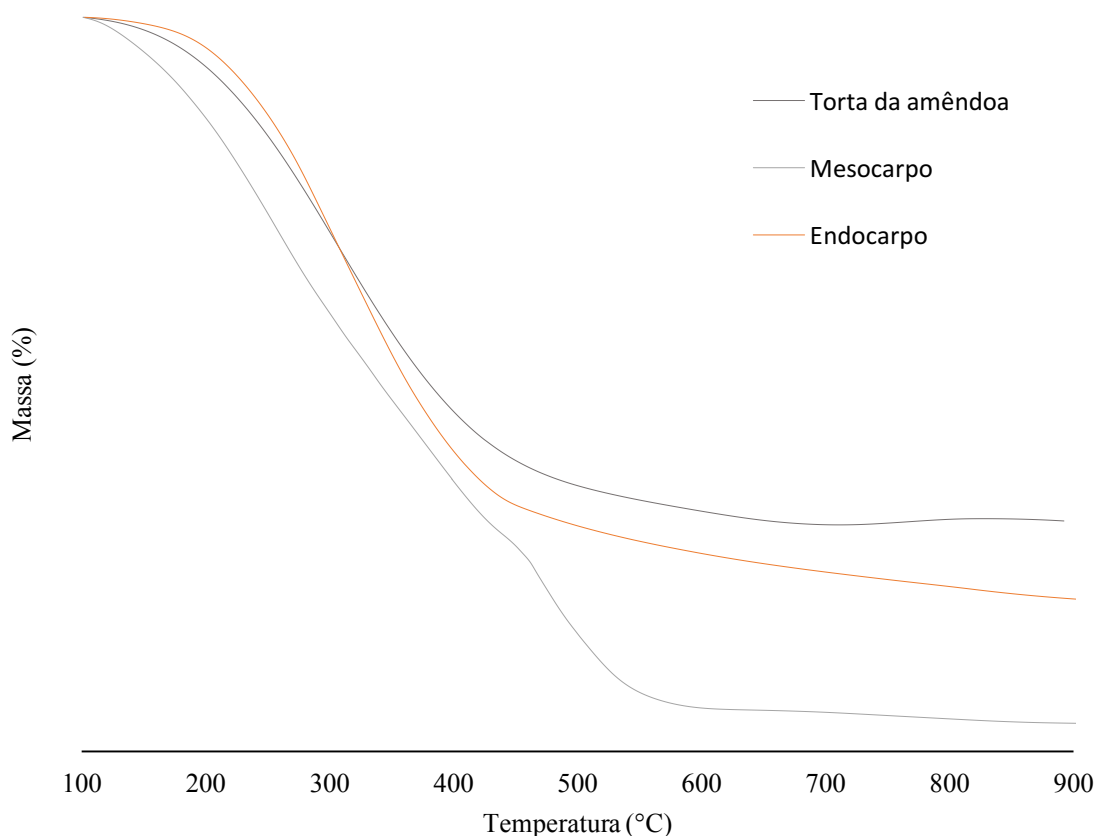


Figura 42. Análise termogravimétrica do mesocarpo, endocarpo e torta da amêndoa.
Fonte: Do Autor.

O teor de cinzas foi determinado para o mesocarpo, endocarpo e torta da amêndoa, pois teores elevados de cinzas prejudicam a potência energética do carvão vegetal. A Tabela 15 apresenta os valores dos teores de cinzas das biomassas, que são baixos e possibilitaram a produção de carvões vegetais.

Tabela 15. Teor de cinzas do mesocarpo, endocarpo e torta de amêndoa.

Amostra	Teor de cinza (%)
Mesocarpo	11,7
Endocarpo	2,5
Torta de amêndoa	13,7

Fonte: Do Autor.

5.3.2. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

5.3.2.1. CARVÃO VEGETAL DO MESOCARPO

As mudanças da estrutura do mesocarpo do coco babão, consequência do processo de pirólise, pode ser observada nas imagens de análise do MEV, na Figura 43. A Figura 43 compara as imagens do MEV do mesocarpo e do CVM, sendo que o mesocarpo é a parte fibrosa do fruto *in natura* e o CVM foi o carvão vegetal produzido a partir do mesocarpo. As imagens (A), (C) e (E) são do mesocarpo, com aproximação de x650, x2000 e x10000, respectivamente, e as imagens (B), (D) e (F) são do CVM, com aproximação de x650, x2000 e x10000, respectivamente. Com o tratamento térmico, é perceptível que a estrutura microscópica do CVM sofreu mudanças significativas em relação ao mesocarpo, como a compactação das fibras, tornando as mais homogêneas. Porém não pode ser analisado o surgimento de poros pelo MEV, pois os poros estão na escala nanométrica, enquanto as imagens do MEV são na escala micrométrica.

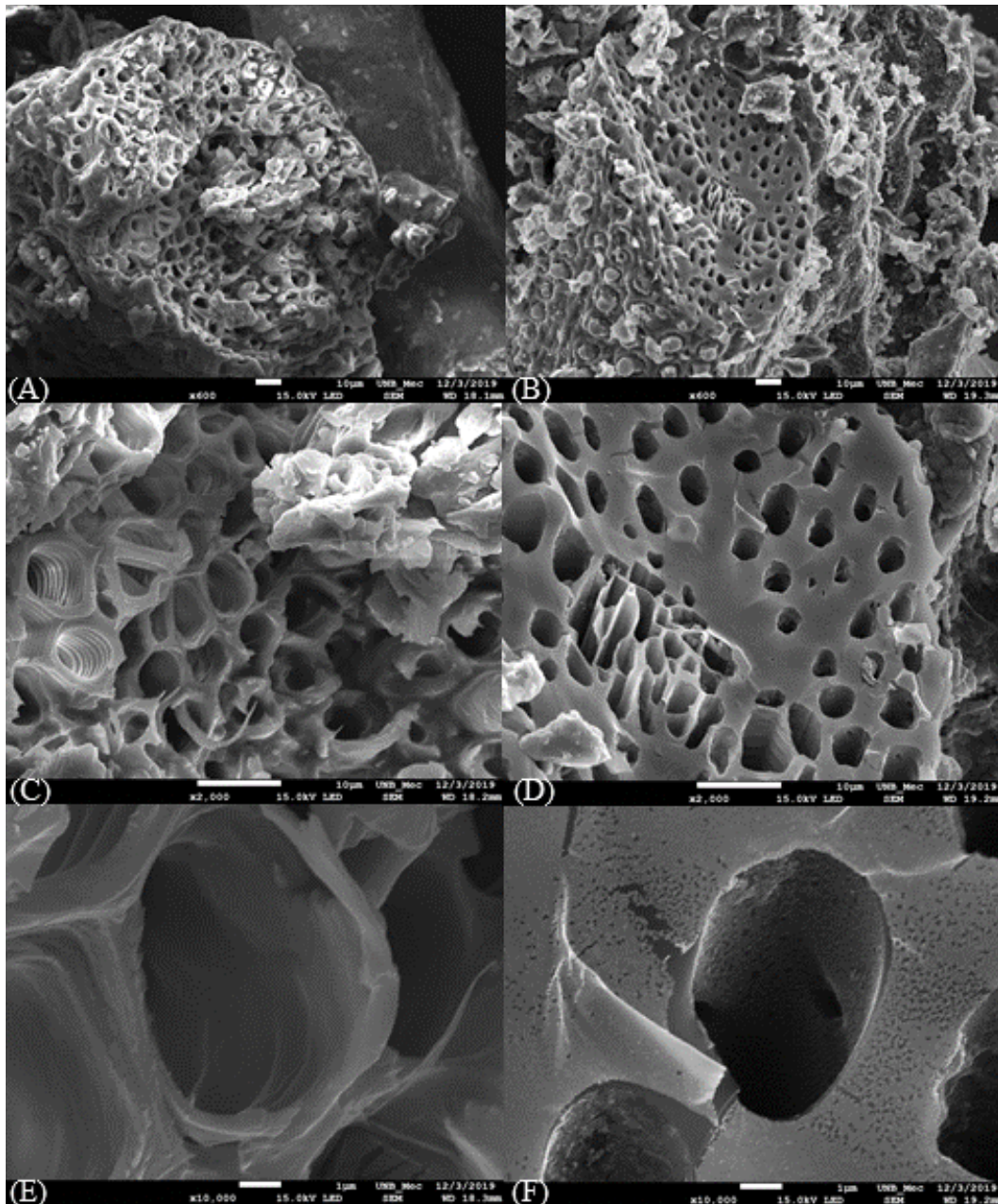


Figura 43. Imagens do MEV do mesocarpo e do CVM. (A) mesocarpo do MEV com x600, (B) CVM do MEV com x600, (C) mesocarpo do MEV com x2000, (D) CVM do MEV com x2000, (E) mesocarpo do MEV com x10000, (F) CVM do MEV com x10000.

Fonte: Do Autor.

A determinação da composição dos elementos do mesocarpo e CVM foi obtida pela análise de EDS, o que permite a comparação da composição de carbonos antes da pirólise e após o tratamento térmico. A Tabela 16 mostra a proporção de elementos no mesocarpo e no CVM, na qual é possível verificar a eficiência do processo de pirólise. Refere-se à eficiência, pois a composição de carbonos aumenta do mesocarpo para o CVM e a composição de oxigênio diminui, confirmando a eliminação de oxigenados durante a pirólise.

Tabela 16. Composição elementar do mesocarpo e CVM.

Elementos	Mesocarpo (%)	CVM (%)
Carbono	69,99	77,80
Oxigênio	24,34	16,55
Potássio	4,52	4,86

Fonte: Do Autor.

A análise de EDS também permitiu a construção de mapas para analisar a distribuição dos elementos nas amostras analisadas. Para a construção do mapa, foi determinada a cor vermelha para os átomos de carbono e a cor verde para os átomos de oxigênio. A Figura 44 mostra o mapa para o mesocarpo, onde pode ser analisado que os átomos de carbono estão formando centros de alta concentração, ou seja, os átomos de carbonos estão com distribuição heterogênea. Enquanto os átomos de oxigênios estão distribuídos mais uniformemente.

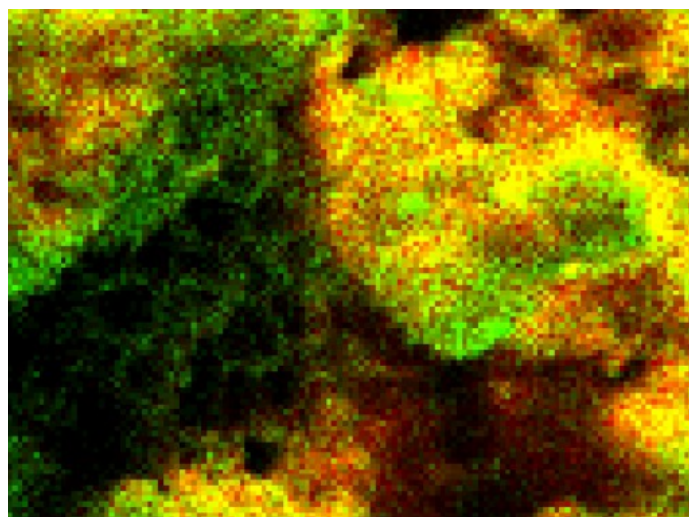


Figura 44. Mapa da distribuição dos elementos no mesocarpo.

Na Figura 45, é possível analisar o mapa para o CVM de acordo com a distribuição mais homogênea dos átomos de carbonos em relação ao mesocarpo. Por outro lado, os átomos de oxigênios estão mais concentrados, que pode estar relacionado ao resíduo de oxigênio da reação de pirólise, concentrados em regiões específicas da amostra.

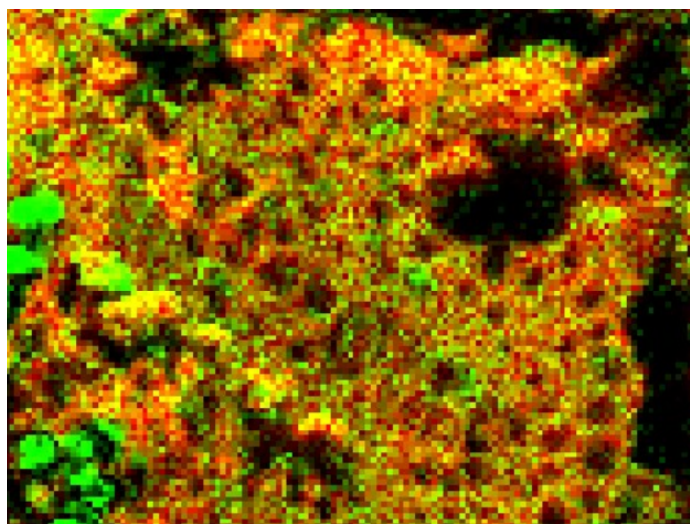


Figura 45. Mapa da distribuição dos elementos no CVM.

Fonte: Do Autor.

Nota-se um aumento significativo no ganho do potencial energético do CVM em relação ao mesocarpo, a partir da comparação do poder calorífico das duas amostras. O mesocarpo apresenta capacidade calorífica de 14,3 MJ/Kg e, ao ser transformado em CVM, a capacidade calorífica passou a ser de 51,6 MJ/Kg, ou seja, o poder calorífico foi mais que triplicado com o tratamento térmico do mesocarpo. E esse aumento da capacidade calorífica pode ser explicado pela eliminação de grupos oxigenados durante a pirólise, como foi observado pela análise de EDS.

Além do ganho energético, outro fator importante para os carvões vegetais, é a determinação da área superficial. A análise de adsorção e dessorção de gás nitrogênio do CVM foi realizada e encontrado área superficial de 4,990 m²/g. Sendo que a área superficial do CVM, diminuiu em relação ao mesocarpo, como pode ser analisado na Tabela 17. A diminuição da área superficial é explicada pela degradação da celulose durante a pirólise, causando a compactação e homogeneidade do mesocarpo ao ser transformado em carvão vegetal, conforme imagens do MEV, na Figura 43. Como o CVM é um material compacto e homogêneo, sua área superficial será baixa, uma vez que a área superficial esta inversamente relacionada a compactação da amostra, mas que pode ser aumentada com a ativação do carvão vegetal.

Tabela 17. Área superficial do mesocarpo e CVM.

Amostra	Área superficial (m ² /g)
Mesocarpo	6,622
CVM	4,990

Fonte: Do Autor.

A análise de DRX para o mesocarpo e o CVM serviu de compreensão da cristalinidade das amostras. Na Figura 46, o difratograma do mesocarpo mostra uma amostra lignocelulósica com aspecto cristalino, com pico característico da celulose em torno de $2\theta = 23^\circ$, sendo a celulose a parte lignocelulósica com estrutura cristalina. Já para o difratograma do CVM, é perceptível que há perda da cristalinidade, explicado pela degradação da celulose em até 350°C , sendo que a pirólise foi realizada a 700°C . Ou seja, o CVM é um material amorfo, que apresenta baixa cristalinidade. Além disso, é possível verificar o pico do plano de difração (002) característico do carbono grafite em torno de 2θ igual 25° e o pico do plano de difração (101) em 2θ igual a 42° . Outro pico importante no difratograma é entorno de 2θ entre 27° e 30° , que é relacionado a presença do potássio no mesocarpo, como foi também determinado na análise de EDS, Tabela 16.

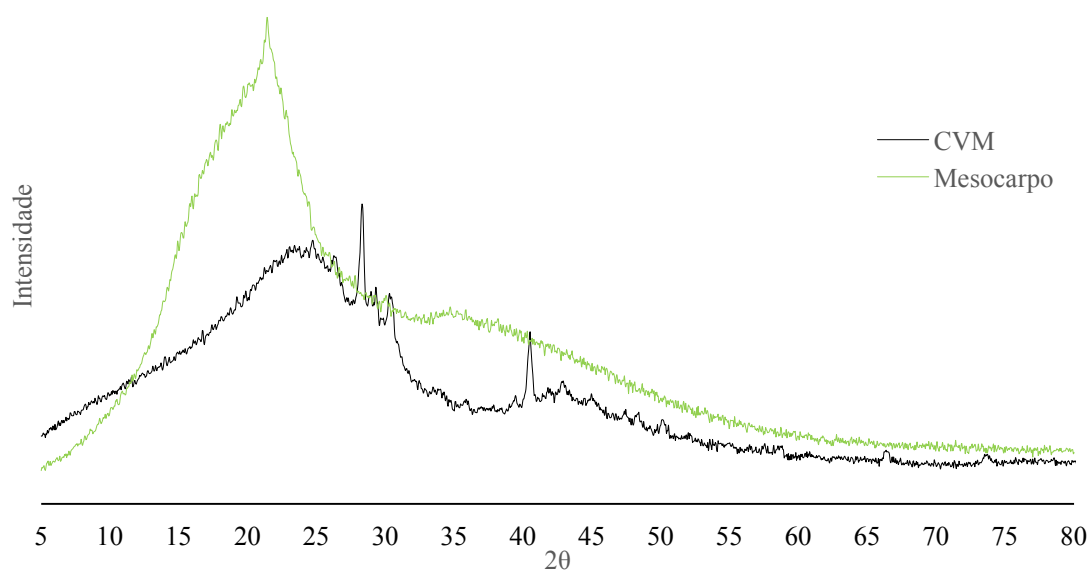


Figura 46. Difratograma de raio-X do mesocarpo e CVM.
Fonte: Do Autor.

5.3.2.2. CARVÃO VEGETAL DO ENDOCARPO

A análise do MEV do endocarpo e do CVE possibilitou a verificação das mudanças da estrutura das amostras em relação ao efeito do processo de pirólise do endocarpo, pois durante o processo de carbonização, o material formado apresentou estrutura mais homogênea em relação ao endocarpo. Na Figura 47, as imagens (A), (C) e (E) são do endocarpo e as imagens (B), (D) e (F) são do CVE, com aproximação de $\times 650$, $\times 2000$ e $\times 10000$, respectivamente. Com o tratamento térmico foi observado a compactação e o desordenamento da estrutura em relação ao endocarpo.

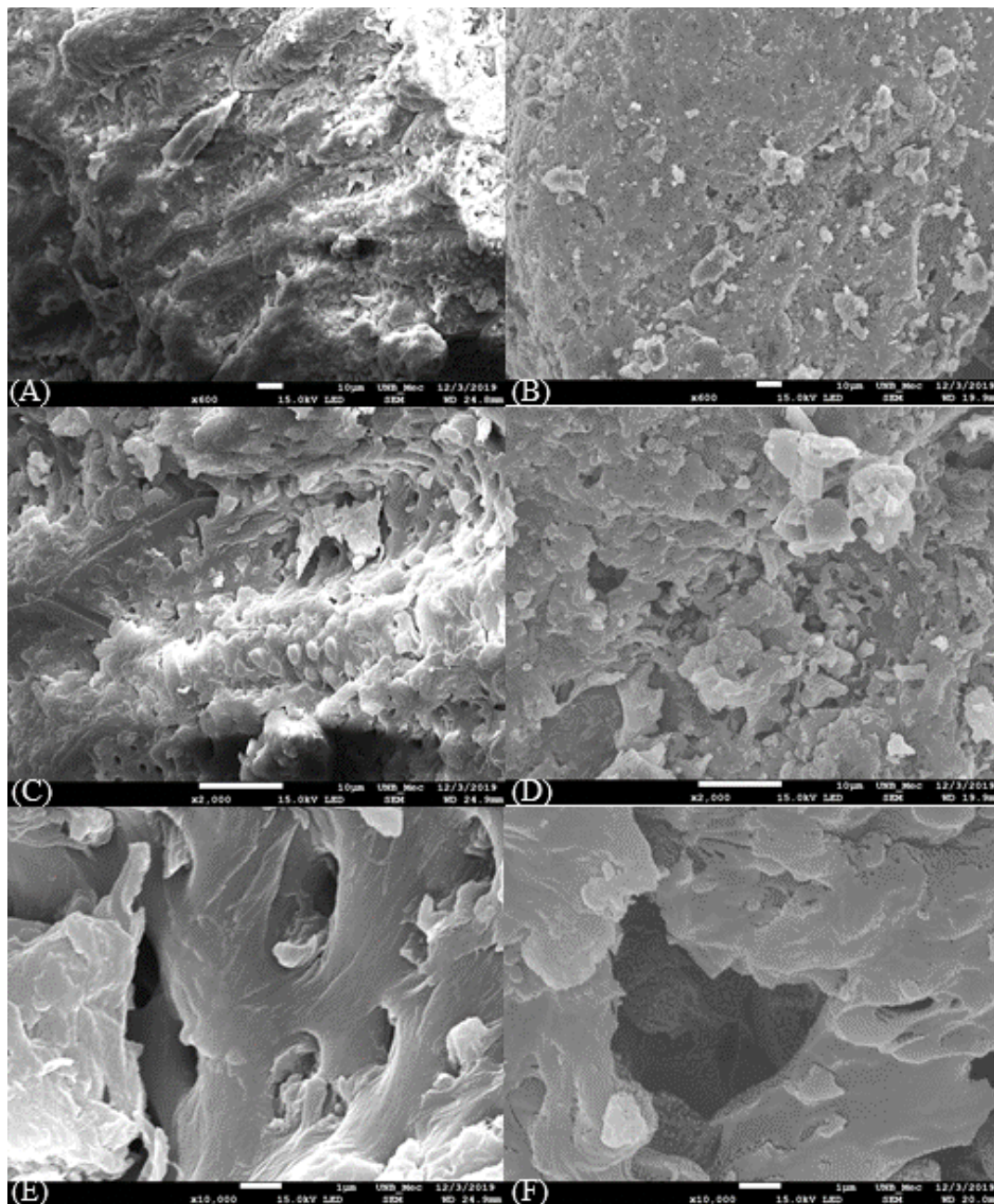


Figura 47. Imagens do MEV do endocarpo e do CVE. (A) endocarpo do MEV com x600, (B) CVE do MEV com x600, (C) endocarpo do MEV com x2000, (D) CVE do MEV com x2000, (E) endocarpo do MEV com x10000, (F) CVE do MEV com x10000.

Fonte: Do Autor.

Igualmente como feito para o CVM, foi determinada a composição elementar do endocarpo e do CVE, representada na Tabela 18. Nota-se que houve eficiência do processo de pirólise, como para o CVM, pois observa-se um aumento da proporção de átomos de carbono, pela eliminação dos grupos oxigenados no produto gasosa da pirólise.

Tabela 18. Composição elementar do endocarpo e CVE.

Elementos	Endocarpo (%)	CVE (%)
Carbono	66,70	87,46
Oxigênio	33,14	10,36
Potássio	0,16	2,18

Fonte: Do Autor.

A presença de potássio está relacionada ao teor de cinzas das matérias primas, conforme Tabela 18, sendo que o endocarpo foi a parte do coco babão que apresentou menor teor de cinzas e também menor proporção de potássio.

Os mapas das distribuições dos átomos nas amostras de endocarpo e CVE também foram feitos, conforme Figuras 48 e 49. Os pontos vermelhos representam carbono e os verdes oxigênio. Para o endocarpo, a distribuição homogênea pode ser tanto de átomos de carbono quanto de átomos de oxigênio (Figura 48). Enquanto para o CVE (Figura 49) pode ser observado regiões de concentrações de átomos de carbono, fato relacionado pela eliminação de grupos oxigenados, intensificando as concentrações de carbonos.

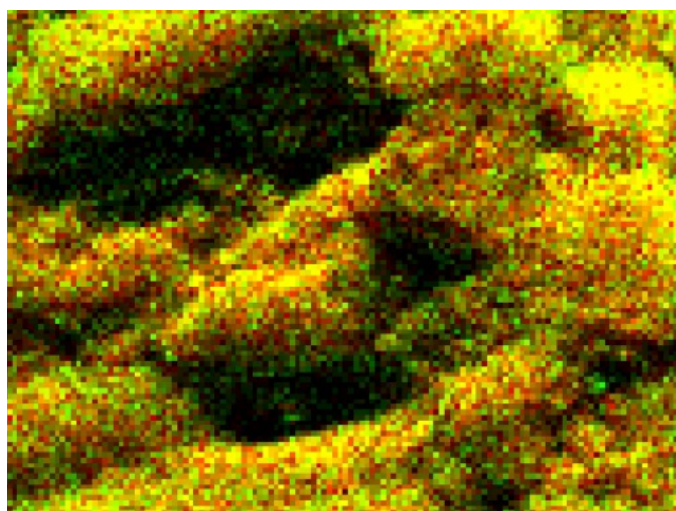


Figura 48. Mapa de distribuição dos elementos no endocarpo.
Fonte: Do Autor.

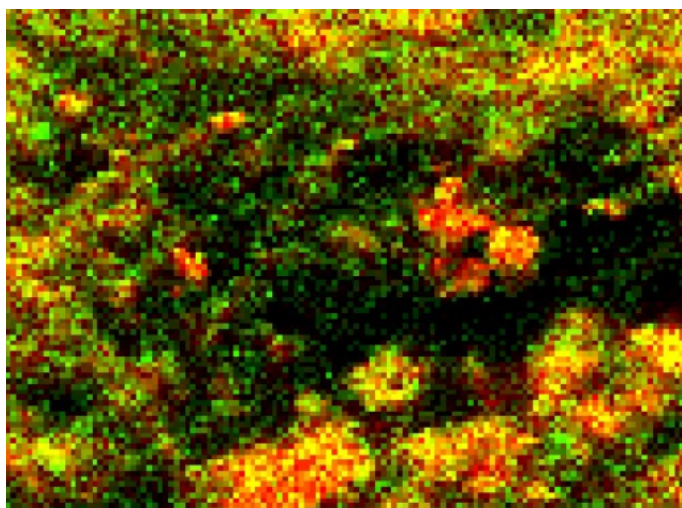


Figura 49. Mapa de distribuição dos elementos no CVE.
Fonte: Do Autor.

Para avaliar o aumento energético do CVE em relação ao endocarpo, os valores de suas capacidades caloríficas foram comparados. O endocarpo inicialmente apresentava 17,6 MJ/Kg de poder calorífico, e quando foi transformado em CVE aumentou para 54,2 MJ/Kg. Ou seja, com o processo de pirólise a capacidade calorífica do CVE mais que triplicou em relação ao endocarpo. Da mesma forma ocorreu com o mesocarpo e o CVM. Assim ficou comprovada a eliminação dos grupos oxigenados durante a pirólise, juntamente com o aumento da proporção de carbono no CVE.

A área superficial do endocarpo e do CVE foram determinadas pela adsorção e dessorção de gás nitrogênio, onde ficou constatado o aumento da área superficial do CVE em relação ao endocarpo, mostradas na Tabela 19. Esse aumento de área superficial está relacionado ao composto, em sua maioria, de lignina, como foi constatado com a análise de TG, que não permite alterações significativas durante o processo de pirólise.

Tabela 19. Área superficial do endocarpo e do CVE.

Amostra	Área superficial (m ² /g)
Endocarpo	86,120
CVE	105,592

Fonte: Do Autor.

Com a análise de DRX, foi confirmado o desaparecimento do pico característico da celulose cristalina em torno de $2\theta = 23^\circ$, mesmo o endocarpo sendo constituído basicamente por lignina, o difratograma do endocarpo apresentou pico referente à celulose, como pode ser analisado na Figura 50. Também foram analisados os picos característicos dos carbonos grafites, em torno de $2\theta = 25^\circ$ e 42° dos planos de difração

(002) e (101), respectivamente, presentes no CVM, o que mostrou o aspecto da amostra do carvão vegetal. Os picos do potássio não foram possíveis de visualização no difratograma do CVE, que pode ser explicado pelo difratograma ser característico de material amorfo.

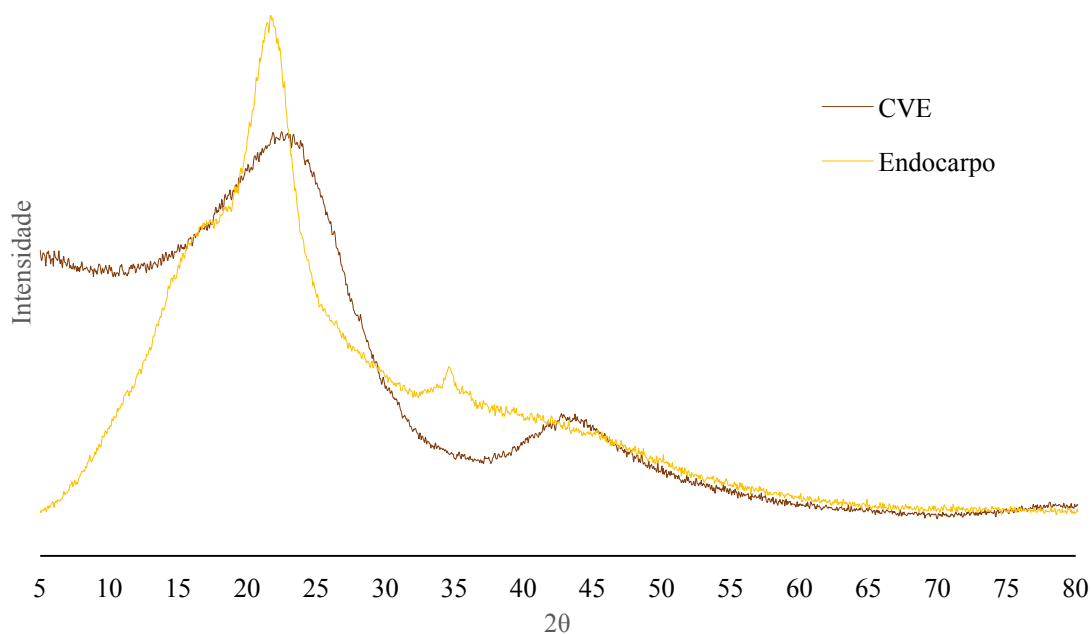


Figura 50. Difratograma de raio-X do endocarpo e CVE.
Fonte: Do Autor.

5.3.2.3. CARVÃO VEGETAL DA TORTA

A torta da amêndoa é um resíduo do processo de extração do óleo, sendo um produto sem valor agregado. Dessa forma, a produção de carvão vegetal, a partir do uso da torta como matéria prima, é uma maneira de aproveitar um resíduo, transformando-o em um produto com valor agregado.

O CVT foi analisado em um MEV com o objetivo de visualizar as mudanças estruturais realizadas na torta pelo processo de pirólise (Figura 51). Porém, para o CVT, não foi possível analisar a microscopia acima de x1000 de aproximação, pois a composição da torta é sensível ao feixe de elétrons do equipamento. Dessa forma, ao incidir o feixe, a amostra começa a degradar rapidamente, dificultando a captura de imagens. Mesmo assim, foi possível analisar as mudanças nas estruturas da torta, ao ser transformada em CVT, causando a desorganização e a compactação da estrutura da torta da amêndoa, imagens (A), (C) e (E), quando transformadas em CVT, imagens (B), (D) e (F).

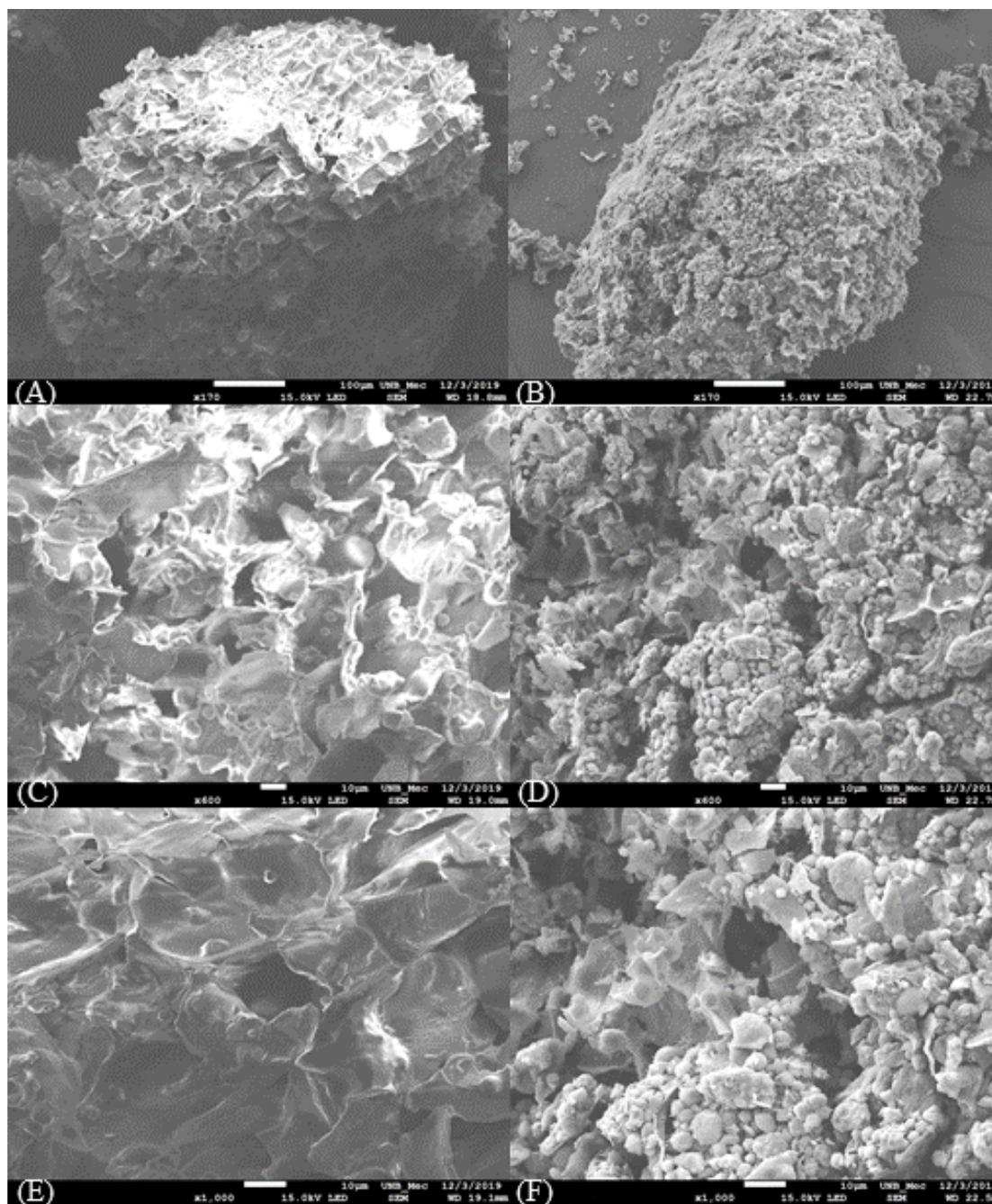


Figura 51. Imagens do MEV da torta e do CVT. (A) amêndoa do MEV com x170, (B) CVT do MEV com x170, (C) amêndoa do MEV com x600, (D) CVE do MEV com x600, (E) amêndoa do MEV com x1000, (F) CVT do MEV com x1000

Fonte: Do Autor.

A análise de EDS foi realizada para a torta e o CVT com a finalidade de determinar a composição elementar das amostras. Na Tabela 20 é possível verificar o aumento da proporção de átomos de carbono e a diminuição do teor de oxigênio, assim demonstrando a efetividade do tratamento térmico.

Tabela 20. Composição elementar da torta e CVT.

Elementos	Torta	CVE
Carbono (%)	58,68	80,26
Oxigênio (%)	40,33	15,67
Potássio (%)	0,99	4,07

Fonte: Do Autor.

Analisando os mapas de distribuição dos elementos gerados pelo EDS, representados nas Figuras 52 e 53, conclui-se que os carbonos e os oxigênios estão distribuídos de forma homogênea pela torta da amêndoa. Já para a amostra de CVT, é perceptível áreas de maiores concentrações tanto de carbono quanto de oxigênio, causado pela eliminação dos grupos oxigenados na pirólise.

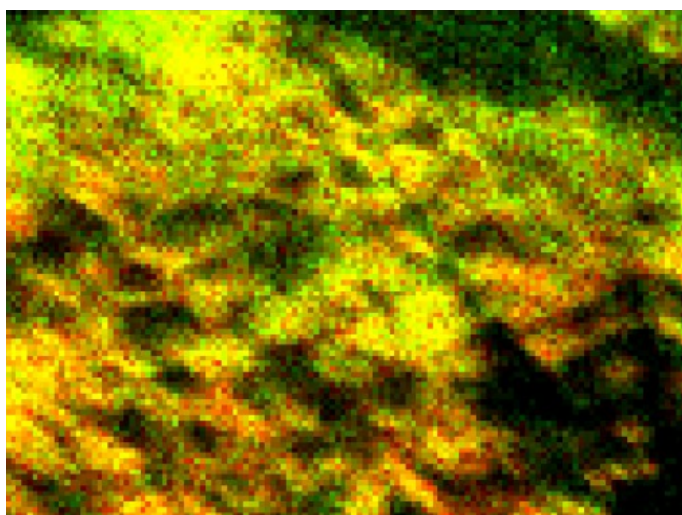


Figura 52. Mapa de distribuição dos elementos na torta de amêndoa.
Fonte: Do Autor.

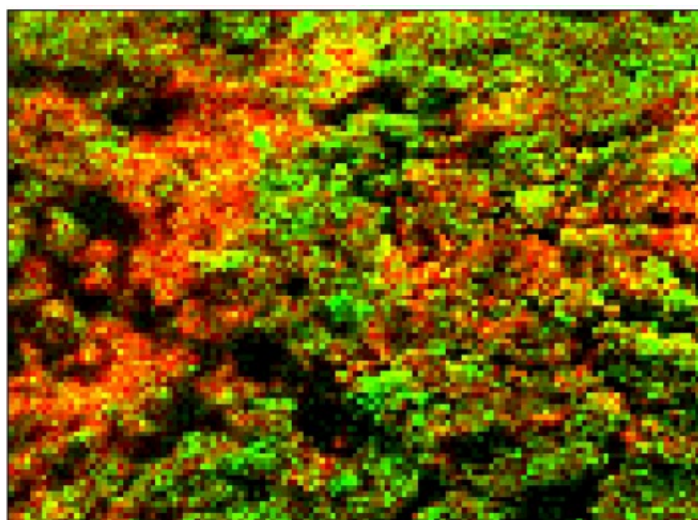


Figura 53. Mapa de distribuição dos elementos no CVT.
Fonte: Do Autor.

A análise de adsorção e dessorção de gás nitrogênio possibilitou a determinação da área superficial da torta de amêndoa e do CVT. Verifica-se que a área superficial diminuiu do material lignocelulósica para o carvão vegetal, segundo a Tabela 21. Isso pode ser explicado pela compactação da estrutura da torta de amêndoa durante o processo de pirólise, que ocorreu pela degradação da celulose e hemicelulose da torta. A compactação e a homogeneidade do CVT também foram analisadas conforme imagens do MEV, na Figura 51.

Tabela 21. Área superficial da torta da amêndoa e CVT.

Amostra	Área superficial (m²/g)
Torta da amêndoa	1456,844
CVT	2,185

Fonte: Do Autor.

O DRX possibilitou a observação do desaparecimento do pico característico da celulose da torta de amêndoa, em torno de 2θ igual a 23° , apresentando um difratograma de um material cristalino (Figura 54). Também é perceptível o surgimento dos picos característicos do carbono grafite, em torno de 2θ igual a 25° e 42° , no difratograma do CVT. O difratograma do CVT mostra ser um material menos cristalino que a torta da amêndoa, por apresentar picos com bases maiores. Assim, a análise de DRX confirma a degradação da celulose durante o tratamento térmico da torta da amêndoa, exposta a temperatura de 700°C , que teve a celulose e a hemicelulose degradadas. O pico característico do potássio pode ser observado em 2θ entre 27° e 30° , que corrobora com a análise de EDS, verificando a presença de pequenas quantidades de potássio na torta da amêndoa e CVT.

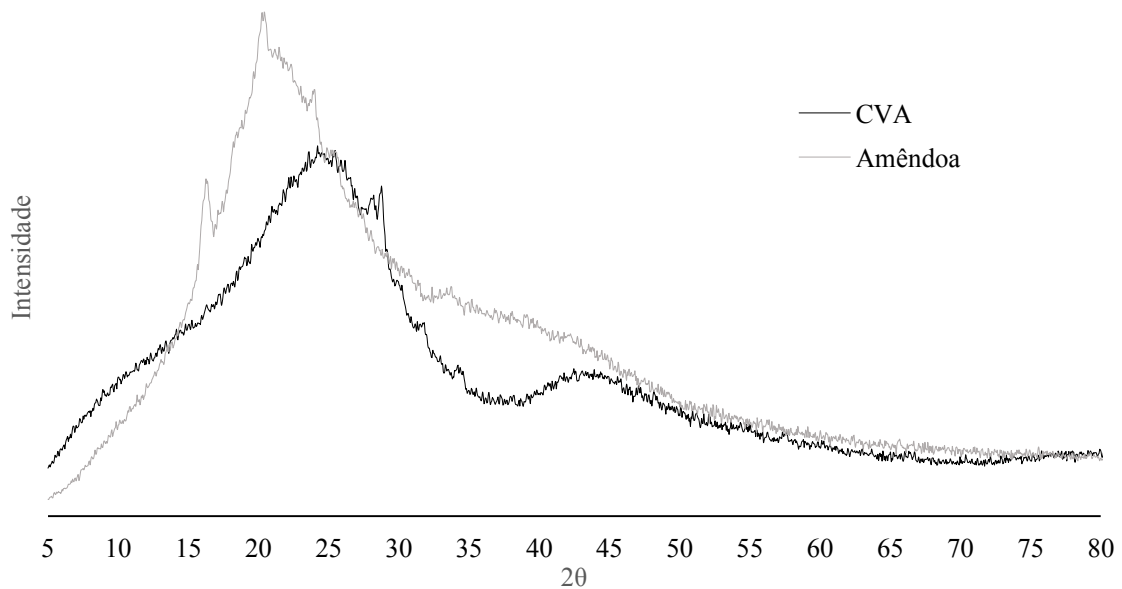


Figura 54. Difratograma de raio-X da torta de amêndoa e CVT.
Foto: Do Autor.

5.4. BALANÇO ENERGÉTICO DO COCO BABÃO

A partir das análises do fruto da *Syagrus flexuosa* e dos produtos obtidos, foi possível criar um balanço energético sobre os usos do fruto do coco babão, principalmente pelas análises de capacidade calorífica, esquematizado na Figura 55.

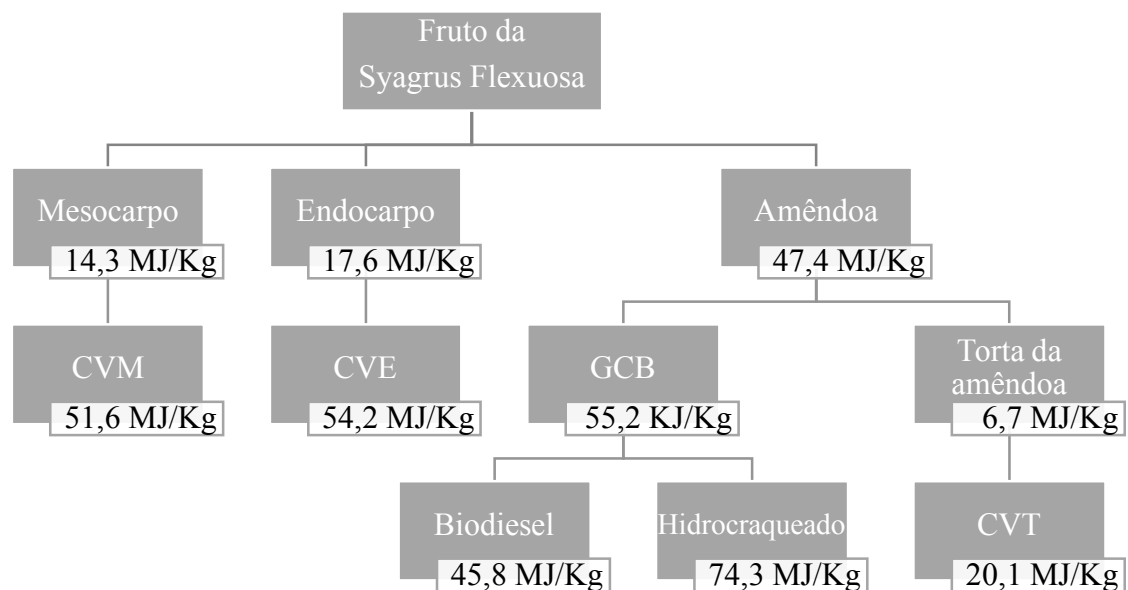


Figura 55. Balanço energético da Syagrus flexuosa.
Fonte: Do Autor.

Pelo balanço energético é possível analisar que no início o fruto apresentava 79,3 MJ/Kg de capacidade calorífica, sendo 14,3 MJ/Kg a capacidade calorífica do mesocarpo, 17,6 MJ/Kg do endocarpo e 47,4 MJ/Kg da amêndoa. Após a transformação do mesocarpo em carvão vegetal, CVM, foi observado o ganho energético, com 51,6 MJ/Kg de poder calorífico do CVM poder calorífico. O mesmo foi observado para a transformação do endocarpo em CVE, que apresentou 54,2 MJ/Kg de poder calorífico.

A amêndoa inicialmente foi usada para extrair a GCB, e com esse processo foi obtido também a torta de resíduo da extração. A GCB apresentou 55,2 MJ/Kg de poder calorífico, enquanto a torta da amêndoa apresentou 34,1 MJ/Kg. Assim, pode-se já perceber o aumento energético dos produtos obtidos em relação a amêndoa. A GCB foi usada para produzir biodiesel e hidrocarbonetos. O biodiesel obtido por transesterificação apresentou 45,8 MJ/Kg de capacidade calorífica e os hidrocarbonetos formados por hidrocraqueamento apresentaram 74,3 MJ/Kg de capacidade calorífica. Portanto, o processo de hidrocraqueamento elevou o potencial energético em relação a GCB. E por fim, a torta da amêndoa foi transformada em CVT, que apresentou um acréscimo energético, de 6,7 MJ/Kg para 20,1 MJ/Kg.

Dessa forma, o ganho energético mínimo dos processos realizados consiste na pirólise do mesocarpo, endocarpo e torta da amêndoa e transesterificação do GCB, que mais que triplicou o poder calorífico para 92,4 MJ/Kg. Já para o ganho energético máximo, que consiste nas pirólises do mesocarpo, endocarpo e torta da amêndoa e hidrocraqueamento da GCB possui 120,9 MJ/Kg, tendo o potencial energético quase que triplicado.

6. CONCLUSÕES

Esse trabalho avaliou o potencial energético do fruto da *Syagrus flexuosa*, palmeira nativa do cerrado. A gordura extraída do fruto serviu de matéria prima para a produção de biodiesel e hidrocraqueados. O mesocarpo, endocarpo e torta de amêndoa, residual da extração da gordura, foram usados como substratos para produção de carvões vegetais.

A análise do teor de óleo do mesocarpo do coco babão, realizada com a extração do material oleaginoso, não atingiu rendimento desejado, cerca de 3%. Portanto, não foi possível o prosseguimento para a produção de biocombustíveis do OCB. Por outro lado, o rendimento de extração da gordura da amêndoa do coco babão mostrou valores satisfatórios para o trabalho, cerca de 45 %, possibilitando a produção de biodiesel, por reação de transesterificação homogênea com catalisador básico, e de hidrocraqueado, por hidrocraqueamento térmico.

O biodiesel do GCB foi produzido sem a necessidade da reação de esterificação, pois apresentou baixa quantidade de ácidos graxos livres na GCB. As análises químicas comprovaram a total conversão dos triacilglicerídeos em monoésteres metílicos e as propriedades físico químicas do BD demonstraram conformidade com as especificações da ANP para o biodiesel. Dessa maneira, o biodiesel produzido a partir da gordura da amêndoa do coco babão da *Syagrus flexuosa* se mostrou como uma fonte alternativa para combustível.

As análises físico-químicas do produto de hidrocraqueamento do GCB mostraram hidrocarbonetos passíveis de serem usados como diesel renovável, por causa das cadeias carbônicas lineares com tamanhos entre 12 e 22. Contudo, é possível também utilizá-los como bioquerosene, sendo necessário uma reação de isomerização para a formação de ramificações nos hidrocarbonetos, permitindo o uso como combustível de aviação.

A produção de carvão vegetal foi eficiente, uma vez que evidenciou um ganho energético. Ou seja, o mesocarpo, o endocarpo e a torta de amêndoa foram transformados em carvões vegetais com maiores poderes caloríficos por meio da pirólise. Pelas análises químicas, foi possível verificar a degradação da celulose e da hemicelulose, além da formação de carbono grafite.

Dessa forma, os objetivos desse trabalho foram alcançados, com a obtenção do carvão vegetal e melhoramento da capacidade calorífica da *Syagrus flexuosa*. Os combustíveis renováveis, biodiesel e diesel renovável atenderam as especificidades da

ANP, representando fontes alternativas para a substituição dos combustíveis derivados de petróleo. Além da produção dos biocombustíveis, foi possível a transformação do mesocarpo, endocarpo e torta de amêndoa, que se apresentavam como matérias primas residuais e sem destinação para biocombustíveis, em carvões vegetais. Sendo assim, houve a avaliação do potencial energético da palmeira nativa do cerrado, *Syagrus flexuosa*.

7. PESPECTIVAS FUTURAS

Indica-se estudos futuros para a aplicação dos carvões vegetais produzidos, com as respectivas ativações químicas ou físicas. Além disso, na sequência é sugerido o estudo da reação de isomerização dos hidrocarbonetos obtidos no intuito de se obter uma mistura que pode ser usada como aditivo ou substituinte total ao querosene de aviação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A. R. D.; PRADO, A. G. S.; FARIA, E, A.; E SILVA, G. C.; ARAÚJO, W. C.; DE OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A. de M.; DE OLIVEIRA, J. D. Extração, síntese e caracterização de biodiesel produzido a partir de óleo de crambe (*Crambe abyssinica*). **50º Congresso Brasileiro de Química**. 2010.

ALVES, M. B.; RODRIGUES, J. P.; SATOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabiliza-los. **Química Nova**, V. 32, n. 3, p. 768-775. 2009.

ALVIM, A. M.; SALLET, C. L. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Economia & Tecnologia**, v. 25, ano 07. 2001.

ANDRADE, A. A. **Diesel de cana-de-açúcar: uma nova proposta energética**. Dissertação (mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins. 2015.

AOCS – Official Methods and Recommended Practices of the AOCS – Cd 3d-63 – **Acid Value od fats and Oils**. 7th edition.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 86 – 07 – **Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2005.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 93 – 02a – **Standard test method for flash point by pensky-martens closed cup tester**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2002.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 5340 – 98 – **Standard test method for airport pavement condition index surveys**. In: Annual Book of ASTM Standards, 1998.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 6371 – 99 – **Standard test method for cold filter plugging point od diesel and heating fuels**. In: Annual Book of ASTM Standards, 1999.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 130 – 12 – **Standard test method for corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2012.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 189 – 06 – **Standard test method for conradson carbon residue of petroleum products**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2006.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 240 – 02 – **Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2007.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 445 – 06 – **Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2006.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D 6304 – 07 – **Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils and additives by coulometric karl fischer titration**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2007.

BARCELLOS, A. L.; BORTOLINI, J. G.; CARVALHO, N. L. Biocombustíveis: uma opção para o desenvolvimento sustentável. **Revista Gestão E Desenvolvimento Em Contexto**. Edição especial, p. 32-50, 2017.

BASTOS, Valéria Delgado. Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.

BOCKISCH, Michael. **Fats and Oils Handbook**. Hamburg, Germany: AOCS PRESS, 1998.

BRITO, Y. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. P. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73. 2013.

BSY, Brazilian Soybean Yearbook. **Anuário Brasileiro da Soja**. 2019.

CARVALHO, G. F.; DURIGAN, M. F. B.; SILVA, J. de L. Métodos para extração de óleo das sementes da *Theobroma grandiflorum* como oportunidade a agroindústria familiar. **Revista Ambiente: Gestão e Desenvolvimento**, v. 11, n. 1. 2008.

CASELI, F. T. R.; SANTOS, F. F. P. dos; LIMA, A. A. da S.; VIEGAS, R. A.; MOTA, F. A. da S. Pirólise da biomassa lignocelulósica: uma revisão. **Revista Geintec**. 2015.

COELHO, K.; COUTO, M. G.; REALPE, C.; BORSCHIVER, S. **Prospecção tecnológica de combustível renovável para aviação: estudo de caso do diesel verde.** Cad. Prospec. 2017.

COLEN, A. G. N.; TEIXEIRA, L. F.; NUNES, A. P.; VIEIRA, G. E. G. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, v. 15, n. 24, p. 105-212. 2014

CORREIA, Iara Michelle Silva. **Extração e pirólise do óleo de girassol (*Helianthus annus L.*) visando a produção de biocombustíveis.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade federal do Rio Grande no Norte, 2009.

CORREIA, I. M. S.; ARAÚJO, G. S.; PAULO, J. B. A.; SOUZA, E. M. B. D. de. Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de Girassol (*Helianthuns annuus L.*) e Coco (*Cocos nucifera L.*) produzidos no Nordeste brasileiro. **Scientia Plena**. V. 10, N. 03. 2014.

COSTA, Daniel Anisio do Nascimento. **Estudo do processo de extração do óleo da macaúba (*Acrocomia Intumescens*).** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Alagoas. 2016

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2018:** Ano base 2017. Rio de Janeiro: EPE, 2018

FARIAS, Leonel Marques. SELLITTO, Miguel Afonso. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, jan./jun. 2011.

FONSECA, Noyala Souza Cerqueira. **Obtenção de bioquerosene por Pirólise rápida catalítica de biomassa de microalgas.** 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Industrial). Universidade federal da Bahia. 2019.

FORTALEZA, A. P.; FILHO, J. J. P do N.; CERETTA, R. P. da S.; BARROS, D. de S.; SILVA, S. S. da. Biomassa de espécies florestais para produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**. V. 29, N. 3, P. 1436 – 1451, 2019.

FRIGO, E. P.; LINS, M. A; CUNHA, F. S. da; FRIGO, K. D. de; SCHNEIDER, L. T.; BONASSA, G. Bioquerosene; panorama da produção e utilização no Brasil. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. 2014.

GOULA, M. A.; PAPAGERIDIS, K. N; CHARISIOUN, N. D.; DOUVARTZIDES, S. L. **Green diesel: Biomass feedstocks, production technologies, catalutic research,**

fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines. *Energies*. 2019.

HANNA, M. A.; MA, F. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p, 1-15. 1999.

HIN, T. Y.; YARMO, M. A.; HISHAM, M. W. M.; ISAHAK, W, N. R. W. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Elsevier**. 2012

HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C.; MANDARINO, J. M. G. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 2^a ed. – Londrina: **Embrapa Soja**, 2015.

IHA, Osvaldo Kojiro. **Estudo de oleaginosas alternativas e de catalisadores heterogêneos na produção de ácidos graxos, ésteres metílicos e hidrocarbonetos.** 2015. 71 f. Tese (Doutorado em Química)–Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

JUNIOR, E. J. de S. P. **A evolução da indústria do biodiesel no Brasil. Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico.** V. 1, cap. 01, p. 13-40. 2016.

KNEALE, B.; LI, Q.; LAPPAS, A.; MICHAILOF, C.; STETSAS, T. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 21, p. 3317-3325. 2011

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O Biocombustível no Brasil. **Novos Estudos**, p. 15-21, jul. 2007.

LIZCANO, J. V. **Poder calorífico, energia e cinzas da biomassa de cana-de-açúcar irrigada por gotejamento, para diferentes variedades, lâminas e processos de maturação.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba – SP, 2015.

LOPES, C. L.; FERNANDES, D. M.; LEME, G. R. Utilização da pirólise para o tratamento de resíduos no Brasil. **Resíduos sólidos e recursos hídricos.** 8^o Fórum Internacional de resíduos Sólidos. 2017.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres.** V. 53, N. 308, P. 463 – 470. 2006.

- MAIA, C. M. B de F. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. **IX Encontro Brasileiro Substâncias Húmicas**. 2011.
- MANGAS, Maria Beatriz Pereira. **Desenvolvimento de Processos para a Produção de Biocombustíveis pela Alcoólise e Craqueamento Térmico do Óleo de Sterculia striata**. 2015. 165 f. Tese (Doutorado em Química)–Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- MAPA, 2015. **Portaria MAPA Nº 75** de 05 de março de 2015.
- MASIERO, Gilmar; LOPES, Heloisa. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v. 51, n. 2, p. 60-79, 2008.
- MAMEDE, Marisa de Araújo. **Aspectos da Ecologia reprodutiva de *Syagrus flexuosa* Mart. Becc.: sucesso reprodutivo e persistência em áreas de cerrado na região do DF**. 2008. Tese (Doutorado em ecologia)-Universidade de Brasília. 2008.
- MARTINI, D. dos S. **Polímeros derivados do biodiesel do óleo de linhaça: obtenção e propriedades físico-químicas**. 2010. Tese (Doutorado em Química) – Universidade federal do Rio Grande do Sul. 2010
- MARQUES, M. V.; KUNZ, J. D.; SANTOS, V. O. B. do; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M.; ONGARATTO, D. P.; OLIVEIRA, D. M. de. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**. V. 16, n. 5. P. 734-737. 2013.
- MARTINS, Renata Corrêa. **A Família Arecaceae (Palmae) No Estado De Goiás: Florística E Etnobotânica**. 2012. 316 f. Tese (Doutorado em Botânica)–Universidade de Brasília, Brasília, 2012.
- MME. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2019.
- MOREIRA, D. C. Uso de óleos vegetais puros como combustíveis para motores diesel. **Rev. Inter. Univ. Fed. Tocantins**, v. 2, n. 2, p. 240-251. 2016.
- MUZEL, S. D.; OLIVEIRA, K. A. de; HANSTED, F. A. S.; PRATES, G. A.; GOVEIA, D. Poder calorífico da madeira de *Eucaalyptus grandis* e da *Hevea brasiliensis*. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**. V. 8, P. 166 – 172, 2014.

NBR7148 – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Petróleo e produtos de petróleo – Determinação de massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro**. NBR 7148. 2001.

NOVAK, L. H. **Avaliação consequential do ciclo de vida: inventário do uso solo para produção prevista de biodiesel no Brasil em 2030**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) -Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2013.

OLIVEIRA, Lincoln Pinheiro de. **Estudo de oleaginosas alternativas para a produção de Biodiesel e Bio-óleo**. 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica)–Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

PEREIRA, Cleonice Maria Bastos. **Extração e caracterização do óleo da amêndoa do fruto da amendoeira (terminalia catappa linn) visando seu uso na produção do biodiesel**. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Energia da Biomassa)–Universidade Federal de Alagoas, Rio Lago, 2016.

PINHO, Ana Paula Santos de; SOUZA, Aline Francisca. Extração e Caracterização do Óleo de Coco (Cocos nucifera L.). **Perspectivas online: biol. & saúde**, Campos dos Goytacazes, v. 26, n. 6, p. 9-18, 2018.

PINHO, D. M. M. Lodo de esgoto da ETE Samambaia e Chlorella sp. Como matérias primas para produção de biodiesel. 2017. Tese (Doutorado em química) – Universidade de Brasília. 2017.

PIRES, C. M. P.; PAFFARINI, J.; CELLA, J. R. G. **Direito, Democracia e Sustentabilidade**: programa de pós-graduação stricto sensu em Direito da Faculdade Meridional. Erechim: Editora Deviant, 2017.

PLN – **Plano Nacional de Logística. Relatório** Executivo 2018.

PL N° 506. **Projeto de Lei do Senado N° 506**. 2013.

Portaria N. 13. **Departamento Nacional de Combustíveis**. 1994.

Portaria N. 75. **Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. 2015.

QUINTELLA, C. M.; TORRES, E. A.; ROCHA, A. M. Biodiesel na república popular da China: mapeamento de artigos e patentes. **Congresso Brasileiro de Prospecção tecnológica**. 2013.

RAMOS, Luiz Pereira Ramos et al. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, Edição nº 31, p. 28-37, jul./dez. 2003.

RIBEIRO, Eduardo Sousa et al. Máquina a Vapor: Obra da Engenharia Mecânica e o Contributo do Carvão. In: FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. **O Papel da Engenharia Mecânica nas Energias Não Renováveis**. 2015

ROWE, T. B.; RUDALL, P. J.; COLBERT, M. W.; MAISANO, J. A.; STUPPY, W. H. Three-dimensional analysis of plant structure using high-resolution X-ray computed tomography. **Thends inPlant Science**, v. 8, n.1, p. 2-6. 2003.

RUBENICH, F. Etanol: EPA reafirma compromisso por E15 no verão dos Estados Unidos. **Safras e Mercado**.< <http://www2.safras.com.br/etanol-epa-reafirma-compromisso-por-e15-no-verao-dos-estados-unidos/> > acesso

SACHS, Ignacy. Os biocombustíveis estão chegando à maturidade. *Democracia Viva*, n.29, p. 26-31. 2005.

SANTANA, C. S. A.; REIS, M. de M.; GUIMARÃES, A. C. R.; COSTA. K. A. Estudo do processo de lixiviação controlada da escória da aciaria em extrator soxhlet visando emprego em pavimentos. **Revista Matéria**, v. 22, n. 02. 2017.

SANTOS, W. L. P. dos; SUAREZ, P. A. Z.; OLIVEIRA, F. C. C. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 3-8. 2008.

SARI, E. **Green diesel production via catalytic hydrogenation/decarboxylation of triglycerides and fatty acids of vegetable oil and brown grease**. Dissertação (doutorado em Engenharia química). Wayne State University. 2013.

SILVA, Alson David Rodrigues da. **Extração e caracterização do óleo das sementes do fruto da graviola (*Annona muricata L.*)**. 2017. Dissertação (mestrado em Energia da Biomassa) -Universidade Federal de Alagoas, 2017.

SILVA, C. L. M. da. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas. 2005

SILVEIRA, A. J. da M. **Viabilidade técnica da pirólise da biomassa do coco: produção de bio-óleo, biocarvão e biogás**. Dissertação (mestrado em Energia da Biomassa). Universidade Federal de Alagoas. 2018.

SIMAS, Julyana Pereira. **Biocombustíveis e produção de alimentos: Uma análise das controvérsias científicas e sociais.** 2010. Dissertação (mestrado em Energia). Universidade Federal do ABC. 2010.

SOARES, I. P.; SCHULTZ, E. L.; COSTA, G. A da; SAMPAIO, B. L.; SANTOS, V. C. dos. **Uso de catalisadores multifuncionais à base de Ni e Mo para a produção de diesel verde pelo processo de hidroximetilação a partir de materiais residuais da produção de biodiesel.** IV Encontro de Pesquisa e Inovação da Embrapa Agroenergia: Anais. 2014.

STEELE, P. H.; PITTMAN JR., C. U.; MOHAN, D. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, V. 20, n. 3, p. 848-889. 2006.

SUAREZ, P. **Metanol ou etanol: algumas considerações.** Biodieselbr.com, acesso em 01/12/2019 às 12:37.

SUAREZ, P. A. Z.; MELO, V. M. As formulações de tintas expressivas através da história. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 1, p. 2-12. 2012.

SUAREZ, P. A. Z.; MELO, V. M.; MARTINS, G. B. C. Processos térmicos em óleos e gordura. *Rev. Virtual Química*, v. 5, n. 1, p. 16-25. 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; PINHO, D. M. M. Do óleo de amendoim ao biodiesel – Histórico e política brasileira para o uso energético de óleos e gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 39-51. 2017.

SUAREZ, P. Z. A.; RAMALHO, H. F. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15. 2013.

SUAREZ, P. Z. A.; REZENDE, M. J. C.; PINTO, A. C.; MARQUES, W. F.; SANTOS, V. M. L. dos; OLIVEIRA, R. S.; PINHO, D. M. M. Evaluating the potential of biodiesel production through microalgae farming in photobioreactor and high rate ponds from wastewater treatment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2429-2437. 2017.

SYAGRUS in **Flora do Brasil 2020 em construção.** Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB15737>>. Acesso em: 24 Mai. 2019

TORRI, Isadora Dalla Vecchia. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de Eucalyptus sp.(hardwood) e Picea abies (softwood) utilizando as**

técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. 2013. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

VALE, A. T. do; MENDES, R. M.; AMORIM, M. R. S.; DANTAS, V. F de D. Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas*). **Cernes**. V. 17, N. 2, P. 267 – 273, 2011.

VASCONCELOS, B. E. C. **Avaliação das características físicas, químicas e nutricionais dos óleos do tucumã (*Astrocaryum aculeatum* e *Astrocaryum vulgare*) obtidos com CO₂ pressurizado.** Dissertação (mestrado em Ciências e Tecnologia da Alimentos). Universidade Federal do Pará. 2010.

VIEIRA JÚNIOR, Francisco Tauvânio. **Síntese e caracterização de um novo co-amorfo de clorpropamida com a trometamina.** 2017. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)–Universidade Federal do Maranhão, 2017.

ZUNIGA, Abraham Damian Giraldo et al. Revisão: propriedade físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, Curitiba, v. 21, p. 55-72, jan./dez. 2011.

YING, X.; TIJUN, W.; JIE, C.; QI, Z. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**. 2006.

WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; SUAREZ, P. A. Z. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3. 2007.