

Artigo

Caracterização e Utilização de Óleo Residual de Pequi (*Caryocar brasiliense*) na Produção de Biocombustíveis Líquidos.

Souza, M. G. S.¹; Guimarães, M.G.¹; Macedo, J.L.¹; Rodrigues, J. P.^{2,3}; Ghesti, G. F.^{1,3*}

- 1 Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Instituto de Química, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil.
 - 2 Universidade de Brasília, Campus Gama, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil.
 - 3 Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal
- * Correspondence: ghesti.grace@gmail.com

Received: 08/04/2019; Accepted: 10/12/2019; Published: 16/02/2020

Resumo: O biodiesel é o biocombustível mais utilizado por vários países devido a ser uma fonte renovável, biodegradável e se fundamenta num tripé: ambiente, social e energia. Assim, algumas indústrias estão realizando programas internos para reciclagem dos seus resíduos para reduzir gastos operacionais, gerar um novo subproduto para a indústria, além de controlar a poluição. A associação Empório do Cerrado coleta de 30-50 ton./ano de fruto de pequi (*Caryocar brasiliense*), sendo seu principal subproduto o caroço de pequi o qual não apresenta aplicação industrial e para aumentar a competitividade deste subproduto foi estudado a produção de biocombustíveis líquidos por meio de duas rotas: reação de esterificação e craqueamento/pirólise tomando como base a sua composição. Ou seja, apresentou 92,29% de ácidos graxos insaturados e 7,71% representam ácidos graxos saturados, além do índice de acidez (12,2 mg KOH/g) óleo e saponificação (391,78 ácido oleico g.(100g)⁻¹). Assim, foi feita a reação de esterificação, obtendo-se um valor de conversão de 91% e com o intuito de eliminar os problemas descritos da catálise homogênea básica tradicional. Já no craqueamento utilizou-se 4% (m/m) de catalisador heterogêneo, tais como: CeO₂, CoO, NiO e zeólita HUSY. Os produtos obtidos foram submetidos à análise de índice de acidez, CG/EM, IV, eficiência mássica e análise elementar de CHNO. Os catalisadores CoO e NiO foram os que apresentaram maior rendimento mássico e o CoO foi o que apresentou maior redução de acidez, sendo, portanto, a melhor opção dentre as opções estudadas.

Palavras- Chave: Craqueamento termocatalítico, Biodiesel, Resíduo agroindustrial, bioenergia.

Characterization and Use of Pequi (*Caryocar brasiliense*) Waste Oil in Liquid Biofuels Production.

Abstract: Biodiesel is the biofuel most used by many countries because it is a renewable source, biodegradable and based on a tripod: environment, social and energy. Thus, some industries are conducting internal programs to recycle their waste to reduce operating expenses, generate a new by-product for the industry, and control pollution. The Cerrado Emporium Association collects 30-50 ton./year of pequi fruit. (*Caryocar brasiliense*), being its main byproduct the pequi stone which has no industrial application and to increase the competitiveness of this byproduct was studied the production of liquid biofuels through two routes: esterification reaction and cracking / pyrolysis based on its composition. That is, it presented 92.29% of unsaturated fatty acids and 7.71% represented saturated fatty acids, besides the acidity index (12.2 mg KOH / g) oil and saponification (391.78 g. oleic acid (100g)⁻¹). Thus, the esterification reaction was performed, obtaining a conversion value of 91% and in order to eliminate the described problems of traditional basic homogeneous catalysis. In cracking, 4% (w/w) of heterogeneous catalyst was used, such

as: CeO₂, CoO, NiO and HUSY zeolite. The obtained products were submitted to acidity index, GC/MS, IR, mass efficiency and CHNO elemental analysis. The CoO and NiO catalysts presented the highest mass yield and CoO showed the highest acidity reduction, being therefore the best option among the studied options.

Keywords: Thermocatalytic cracking, Biodiesel, Agroindustrial waste, bioenergy.

1. Introdução

Em razão da perspectiva de escassez das fontes energéticas de origem fóssil, o aumento do preço e a preocupação com o meio ambiente, a utilização de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontada como uma alternativa capaz de minimizar estes problemas RAMOS *et al.* (2011)e, ao mesmo tempo, apresentam potencial para suprir as necessidades do homem com um impacto menor no meio ambiente. PEREIRA e FERREIRA (2014)

Sendo assim, um dos biocombustíveis que mais tem sido utilizados/pesquisados por vários países é o biodiesel, que é uma fonte renovável e biodegradável PRADHAN (2008) e se alicerça num tripé: (1) ambiental (melhoria das condições climáticas por redução das emissões e utilização de gases de efeito estufa pela matéria-prima); (2) social (desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima); (3) energético (independência de fornecedores - consumidores produzindo sua própria energia). QUINTELLA (2009).

Na indústria de alimentos, a geração de resíduos com alto valor de (re)utilização não é empregado em função de não se aplicar uma tecnologia adequada, sendo que estes materiais podem ser convertidos em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários. LATFENBERG *et al.* (2003). Sendo assim, tratamentos para controlar a poluição na atmosfera, nas águas ou no solo devendo- se sofrer tratamento para serem enquadrados nos padrões estabelecidos na legislação ambiental (Lei nº 13.205 de 02/ago/2010 – Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)) as quais visam a minimização do impacto ambiental destes tipos de indústrias na região onde estão situadas e ainda agrega-se valor aos produtos do mercado. AQUARONE *et al.* (1990)

A associação Empório do Cerrado coleta de 30-50 ton./ano de fruto de pequi (*Caryocar brasiliense*). O intuito da associação é comercializar diversos produtos derivados do respectivo fruto. A comercialização desses produtos se dá por meio de uma Cooperativa Mista de Agricultores Familiares, Extrativistas, Pescadores, Vazanteiros e Guias Turísticos do Cerrado denominada de COOPCERRADO, cuja função principal é a distribuição por todo Brasil da marca Empório do Cerrado. EMPÓRIO DO CERRADO (2005)

Uma das tentativas de aumentar a competitividade da produção envolvendo o uso de matérias-primas de baixo custo, como o caroço do pequi em função de sua composição, as quais são consideradas de "baixa qualidade" devido ao alto (e variável) conteúdo de ácidos graxos livres (AGL's) é a produção de ésteres por meio da reação de esterificação. DABDOUB *et al.* (2009) e assim aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do biodiesel e eliminar os problemas descritos da catálise homogênea básica tradicional, o desenvolvimento de novos catalisadores ácidos para a produção de biodiesel tem sido proposto, principalmente catalisadores heterogêneos, os quais proporcionam processos mais ambientalmente amigáveis.

Além da rota de esterificação/transesterificação, destaca-se o craqueamento ou pirólise termocatalítico, que produz bio-óleo LIMA *et al.* (2004). Em um estudo feito por ADEBANJO *et al.* (2005), é mostrado que, apenas com destilação dos produtos obtidos pelo craqueamento térmico, sem utilizar catalisador, o biocombustível produzido satisfaz os parâmetros exigidos para o diesel de petróleo, sem necessidade de alterações químicas. Outros estudos também comprovaram a capacidade desse combustível para uso em substituição aos combustíveis fósseis FRÉTY *et al.* (2011); LUZ *et al.* (2011). Assim, o bio-óleo tem mostrado potencial para aplicações em motores a diesel e turbinas de gás, o que configura uma vantagem na prática do método. Porém, geram compostos oxigenados em sua composição e a baixa razão hidrogênio/carbono os quais contribuem significativamente no aumento do índice de acidez do produto formado, o que resulta em dificuldades tecnológicas por demonstrarem baixo desempenho QUIRINO (2006). Em razão disso, torna-se necessário e indispensável o uso de catalisadores para que novas rotas tecnológicas sejam possíveis e garantam, ao final do processo, a diminuição da acidez das substâncias formadas.

As zeólitas, no processo de craqueamento, são os catalisadores ácidos mais utilizados devido às suas características apropriadas: além de possuírem elevadas área superficial, capacidade de adsorção e apresentarem uma forma estrutural que permite a criação de sítios ácidos ativos, sua estrutura tetraédrica forma redes tridimensionais diversas, acarretando a geração de sistemas porosos cujos tamanhos variam de acordo com a rede cristalina da zeólita. Resulta-se disso, um aumento de seletividade se comparados a outros catalisadores CORMA (1992); GUISET e RIBEIRO (2004); GIANETTO (1990).

Artigos diversos já foram publicados demonstrando a sua efetividade nesse processo, como o uso da ZSM-5, zeólita β, MCM-41 e Y na conversão do óleo de palma SANG (2003); TAMUNAIDU *et al.* (2007), do óleo de girassol ZHAO *et al.* (2015), do óleo de canola BAYAT *et al.* (2016), além de outros catalisadores ácidos, como a sílica, sílica-alumina, γ-alumina IDEM *et al.* (1997), óxido de cério. ALBANEZ *et al.* (1996).

O objetivo deste trabalho consiste em caracterizar o óleo do caroço de pequi *in natura* para posterior extração de material graxo por diferentes solventes. Logo após, o material extraído será submetido a reações para obtenção de biodiesel (esterificação) e craqueamento (térmico e catalítico utilizando CeO₂, CoO, NiO e zeólita HUSY) em diferentes condições operacionais sempre visando processos mais limpos propondo uma nova rota tecnológica de produção de biodiesel para o subproduto estudado, o caroço de pequi.

2. Materiais e métodos

2.1. Origem da biomassa estudada

O experimento foi realizado com o caroço de pequi resultante do extrativismo de frutos, de um plantio localizado no estado de Goiás, região Centro-oeste, Brasil pertencente à Rede de Comercialização Solidária de Agricultores Familiares e Extrativistas do Cerrado Empório do Cerrado (2005).

Os resíduos florestais moídos foram classificados em duas granulometrias por meio de um agitador de peneiras, marca Betel com peneiras de 40 ABNT/ASTM (40 Mesh) para obtenção de partículas com maior granulometria e de 60 ABNT/ASTM (60 Mesh) para a obtenção de partículas com granulometria mais fina. O agitador foi programado durante o tempo de 20 minutos e vibrações de 7 rpm.

2.2. Caracterização do material graxo do pequi e do bio-óleo

O teor de extrativos foi determinado conforme as diretivas TAPPI 204 om-8845 da Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (*Technical association of the pulp and paper industry*), com adaptações.

A análise de acidez foi realizada em *triplicata* e baseada nos procedimentos descritos pela metodologia oficial da Sociedade Americana de Oleoquímica (*American Oil Chemists' Society*, AOCs Ca 5a-40) tanto para o material graxo como para os produtos do processo de craqueamento, tendo sido utilizado o NaOH como elemento titulante. GUIMARAES (2015)

Para o índice de saponificação foi utilizado o método (Cd 3-25).

2.2. Preparação dos catalisadores

Primeiramente, a zeólita NH₄USY (Zeolist@) foi submetida ao tratamento térmico em mufla a 550°C (taxa de crescimento de 10°C por minuto) por 8 horas a fim de obter HUSY. O Ni(NO₃)₂ (Aldrich) foi calcinado a 400°C para a obtenção do NiO; o C₄H₆CoO₄.4H₂O (Aldrich) foi calcinado a 400°C para obter o CoO; e, por fim, o CeO₂ (Merck) foi calcinado a 300 °C.

2.3. Reação de Craqueamento

As reações de craqueamento do material graxo de caroço de pequi foram feitas com e sem a presença do catalisador sintetizado. O material graxo de caroço de pequi (aproximadamente 50g) foi adicionado no balão e aquecido por uma manta térmica. A temperatura de craqueamento foi monitorada por um termopar em contato com o meio reacional. As reações foram interrompidas após a observação de não haver mais material graxo no balão. A razão mássica de catalisador/sebo utilizada nas reações foi de 2:50. Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando os materiais preparados conforme mencionado acima, CoO, CeO₂, NiO e Zeólita HUSY.

Após cada reação, o produto líquido foi separado por decantação de sua fração aquosa, sendo isoladas suas respectivas frações orgânicas líquidas (craqueado).

O material graxo foi fracionado por destilação simples em escala de bancada. Para cada reação de craqueamento, após certo intervalo de tempo em aquecimento contínuo (de 30 a 50 minutos), houve a liberação de gás que foram destilados, evidenciando a formação de produtos e, com isso, o início do craqueamento. Esses gases foram condensados e armazenados ao final do processo.

Todas as reações apresentaram produtos em fase líquida, os quais foram separados. AS alíquotas foram coletadas e pesadas a fim de avaliar o balanço de massa do processo.

O balanço de massa foi calculado conforme Prado (2009), de acordo com a Equação 1:

$$X (\%m/m) = \frac{OS (g) - Cq (g)}{OS (g)} \cdot 100, \quad (1)$$

em que X é o percentual de conversão em produtos líquidos e gasosos, OS é a massa de material graxo e Cq é a soma das massas de coque e catalisador.

As curvas de DTA foram obtidas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments) usando ar sintético (99,999 %) como gás de purga (10 ml/min).

Para determinar a composição química do material graxo de pequi foi utilizado o método da cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massa (CG-EM). Sendo realizada em um equipamento Shimadzu GC-17^a, com um detector de massa acoplado e coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONAM50- 042). A corrida cromatográfica

foi feita com uma taxa de aquecimento de 10°C/min a temperatura entre 80°C e 180°C. A identificação foi feita com a biblioteca do software do equipamento (Wiley Library CLASS- 5000) que possui 95% de similaridade.

Os espectros de infravermelho com Transformada de Fourier (IV) foram obtidos em um espectrofotômetro VARIAN 640-IV. As medidas foram realizadas usando-se pastilhas de KBr e leituras de frequência entre 400 e 4000 cm⁻¹ para os catalisadores e o método de Reflectância Total Atenuada (ATR) e leituras de frequência entre 600 e 4000 cm⁻¹ para os bio-óleos (16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹).

2.4 Reação de esterificação

As reações de esterificação foram realizadas em mini-reatores de 5 mL contendo 1 g de material graxo extraído conforme diretivas TAPPI 204 om-88, sob agitação constante de 1000 rpm. A proporção molar utilizada foi de 1:6 entre o reagente lipídico (óleo de pequi) e o álcool utilizado (metanol/ etanol) e 10% (m/m) de catalisador (H₂SO₄). Após o tempo reacional, a mistura foi resfriada e rotaevaporada para a retirada do álcool em excesso e da água formada e adicionado MgSO₄ anidro. Em seguida, as amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN ¹H).

3. Resultados e Discussões

3.1. Teor de extratíveis

A extração do material graxo do caroço de pequi foi feita utilizando o método descrito e os resultados são apresentados na Tabela 1. O solvente que apresentou melhor rendimento de extração foi a mistura etanol: tolueno (25/75) (v/v), no qual se extraiu 40,7% (m/m) de material graxo. Ou seja, foram extraídos compostos solúveis nos dois solventes, porém como a fração apolar está em maior proporção, uma maior quantidade de hexano foi empregada a fim de aumentar o rendimento de extratíveis.

Tabela 1. Quantidade de material graxo extraído com solventes.

Solvente	Tempo de extração (horas)	Porcentagem de materiais graxos extraídos (% m/m)
Etanol	6	11,7
Hexano	6	34,6
Etanol: tolueno	6	40,7

3.2. Composição e índice de acidez do material graxo de caroço de pequi

Na Tabela 2 é mostrado a composição de AGL's do caroço de pequi determinado por CG- EM. A análise da composição de AGL's constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação GUIMARÃES (2015). O óleo extraído do caroço de pequi apresentou uma constituição de 92,29% de ácidos graxos insaturados (monoinsaturado: oleico; polinsaturado: linoleico), sendo 20,12% representado pelo ácido graxo polinsaturado linoléico e 72,17% pelo ácido graxo monoinsaturado oléico e 7,71% representam a composição de ácidos graxos saturados.

Tabela 2. Composição do óleo do caroço de pequi determinado por CG-EM.

Composição	%
Ácido oleico (18:0)	72,17
Ácido linoleico (C 18:2 cis/cis 9,12)	20,12
Ácido esteárico (C18:0)	4,27
Ácido palmítico (C16:0)	3,44
SATURADOS	92,29
INSATURADOS	7,71

Uma consequência importante para o perfil de ácidos graxos existente nesse óleo é que diz respeito à influência das propriedades físico-químicas do biocombustível derivado. Por exemplo, ésteres preparados com ácidos graxos insaturados apresentam-se com baixo número de cetano, formação de resíduos sólidos e sofrem mais facilmente os fenômenos da oxidação, degradação e polimerização GUIMARÃES (2015). Além disso, estão mais susceptíveis a reação de hidrólise por contaminação por água que os demais ésteres produzidos com ácidos graxos saturados.

O controle da acidez dos óleos vegetais é de fundamental importância, pois o excesso de AGL's pode ocasionar as reações de saponificação, reações concorrentes, que competem com a reação principal, a de transesterificação, quando o processo ocorre na presença de hidróxidos, ou seja, catálise básica. Para saber o melhor processo utilizado para converter o óleo em biodiesel, uma das técnicas fundamentais a se realizar é o índice de acidez e de saponificação. MELO (2014) SANTOS (2010)

Segundo a Tabela 3, pode-se observar que a polpa da macaúba, amêndoa da macaúba e caroço de pequi apresentam elevados índices de acidez e de saponificação comparado com as demais biomassas apresentadas. Isto se deve aos seus sítios oxidativos que advém das duplas ligações do AGL's que o constitui, gerando a formação de substâncias ácidas e que, conseqüentemente, apresentará menor eficiência de conversão na reação de transesterificação catalisada por base, além de ocasionar uma maior emulsificação entre ésteres e o glicerol, formando sabão e dificultando a separação. AMARAL (2007), MATOS (2011), ANGELUCCI *et al.* (1987)

Tabela 3. Índice de acidez e de saponificação do óleo do caroço de pequi e de outras biomassas para comparação

Biomassa	Índice de acidez (mg KOH/ g óleo)	Índice de saponificação (Ácido oléico g.(100g) ⁻¹)	Ref.
Soja	0,13	177,79	SILVA (2005)
Amêndoa da macaúba	59,9	308	AMARAL (2007)
Polpa da macaúba	12,8	211,8	AMARAL (2007)
Polpa do pequi	3,17	194,29	DEUS (2008)
Amêndoa do pequi	4,94	206,10	DEUS (2008)
Caroço do pequi	12,2	391,78	AUTORIA PRÓPRIA

Industrialmente, quando se observa um elevado teor de acidez e de saponificação, o processo de formação do biodiesel é realizado em duas fases: (i) esterificação inicial dos AGLs, usando catalisadores ácidos, e em seguida (ii) transesterificação adicional dos triacilgliceróis usando um catalisador alcalino. Este processo atua como alternativa para a correção da acidez da matéria- prima de baixo valor agregado, porém demanda tempo, custos, adição de mais operações unitárias no processo e gera-se mais resíduos para o descarte. MELO (2010), RIBEIRO e SERAVALLI (2004) Duas alternativas são mais utilizadas em produção a larga escala: a primeira é a realização de duas etapas reacionais de transesterificação, em que na primeira etapa, 95 a 98% dos triglicerídeos são transformados em monoalquil ésteres, e a glicerina pode ser fisicamente removida (decantação ou centrifugação) do sistema. Subseqüentemente, a fase que contém os ésteres e alguns intermediários ainda não reagidos, como mono e diglicerídeos, é submetida a uma segunda reação de transesterificação com quantidades menores de metanol e de metóxido de sódio (catalisador) do que aquelas usadas na primeira etapa, permitindo alcançar conversões de 99 a 100%; a segunda alternativa é a blenda desse material graxo com outras matérias primas que apresentem baixos índices de acidez a fim de diluir a acidez até que se atinja o valor definido como limite para a produção utilizando catálise básica. DABDOUB *et al.* (2009)

Em seu trabalho, SANTOS (2007) fez craqueamento com matérias primas que apresentam alto índice de acidez e foi observado que, ao se utilizar catalisadores (no caso, metais impregnados em alumina), a mudança mais significativa do craqueamento térmico para o termocatalítico estava na notável redução em teor de ácidos carboxílicos e, conseqüente, diminuição do índice de acidez, comprovando a importância da utilização de catalisador para aprimoramento do resultado experimental.

3.3. Reação de esterificação

A metodologia utilizada para a obtenção do biodiesel foi a reação de esterificação, pois conforme a caracterização do óleo, obtendo- se elevado índice de acidez e de saponificação não foi feita a transesterificação, pois houve grande formação de sabão, não sendo possível a separação dos produtos, obtendo- se a seguinte conversão dos ésteres, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Taxa de conversão dos ésteres pelo processo convencional de produção de biodiesel.

Álcool utilizado	Taxa de conversão (%)
Metanol	91 ± 2
Etanol	91 ± 2

Industrialmente, o álcool mais utilizado na produção do biodiesel até o momento, é o metanol. Porém, para o Brasil, a melhor rota seria a utilização do etanol, visto que este é um álcool menos tóxico e de fonte renovável, além de que o país é um grande produtor mundial e já possui a tecnologia necessária já desenvolvida e um mercado consolidado. SILVA FILHO (2010)

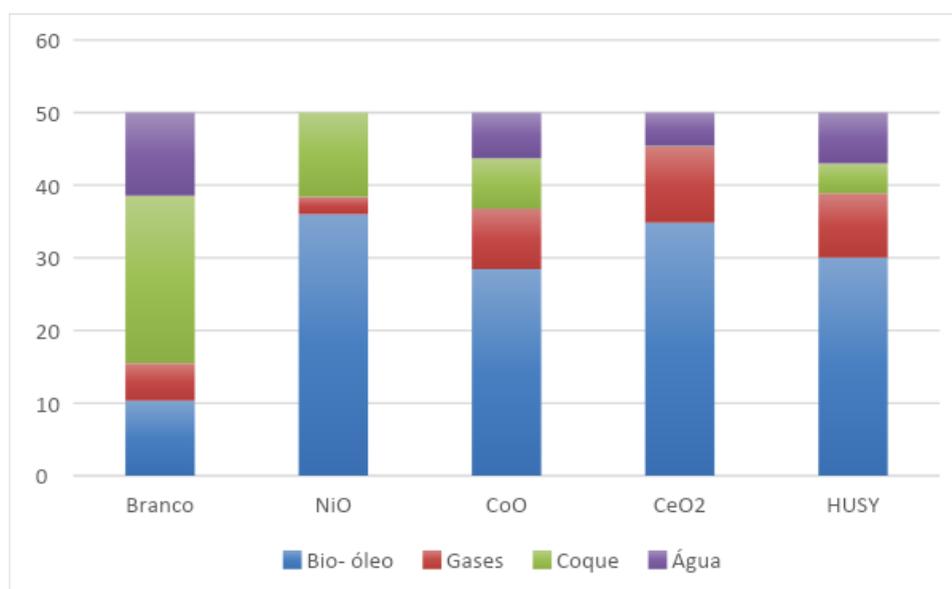
3.3. Craqueamento e/ou pirólise

As reações de craqueamento/pirólise foram realizadas em escala laboratorial e seus resultados encontram-se na Tabela 5. É observado o efeito do uso de catalisadores no rendimento da reação, uma vez que apresentaram eficiência de 3 a 4 vezes maior quando comparado à reação de craqueamento térmico. Além disso, foi observado uma redução da temperatura de início do craqueamento na presença de catalisadores ácidos, zeólita HUSY, porém com duração maior e rendimento mássico inferior.

Tabela 5. Resultados experimentais das reações de craqueamento térmico e termocatalítico.

Catalisador	Duração do craqueamento (min)	Temperatura inicial (°C)	Eficiência Mássica (%)
Branco	66	342	20,6
CeO ₂	32	345	69,5
CoO	37	342	73,5
NiO	21	349	71,8
Zeólita HUSY	40	278	60,0

Após o término da reação de craqueamento, foram realizados os devidos balanços de massa e observou-se que a taxa de conversão da matéria-prima em bio-óleo é de 3 a 3,5 vezes maior com os catalisadores, ao passo que a formação de coque é bem menos significativa, dado que mais material graxo foi convertido em biocombustível, como mostra a Figura 1.

**Figura 1.** Frações de produtos da reação de craqueamento utilizando os respectivos catalisadores.

O índice de acidez do óleo com o uso de cada catalisador e do branco, além da porcentagem de conversão, foram calculados e encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Índice de acidez dos produtos obtidos nas reações.

Catalisador	Índice de acidez (mg(NaOH).g(óleo) ⁻¹)
Branco	11,47
CeO ₂	10,03
CoO	5,78
NiO	9,30
HUSY	12,33

Comparando-se os dados informados na Tabela 6 com o índice de acidez do material graxo antes de ser pirolizado, o qual é de 12,2 mg(NaOH).g(óleo)⁻¹, nota-se a diminuição dos sítios oxidativos causada, sobretudo, pelo uso de catalisadores ácidos nas reações, porque estes interagem às funções oxigenadas no óleo e promovem a redução da força das ligações, o que atenua a energia necessária para quebrar ligações que envolvem grupos OH e C=O nas moléculas dos compostos oxigenados e, conseqüentemente, aumenta a formação de hidrocarbonetos de menor massa molecular. Com isso, a possibilidade de serem utilizados comercialmente sem terem efeitos danosos diminuiria em grandes proporções.

Para identificar os produtos da pirólise, procedeu-se à análise de cromatografia gasosa acoplada a um detector de espectrometria de massas (CG-EM). Foram encontrados mais de 100 espécies orgânicas, dentre as classes de compostos formados estão hidrocarbonetos, principalmente os de cadeia longa, como alcanos, alcenos e compostos orgânicos oxigenados, como ésteres, ácidos carboxílicos e alguns álcoois. As cinco amostras apresentam grande

quantidade de hidrocarbonetos, com estruturas químicas de cadeia variando de 10 a 20 carbonos, enquanto os ácidos graxos variam de 6 a 18 carbonos na cadeia, corroborando o que foi observado na análise por GC-FID.

A Figura 2 apresenta o espectro de IV dos bio-óleos com os catalisadores que apresentaram os melhores resultados. Pode-se observar uma grande similaridade entre as bandas, o que indica uma composição química bastante semelhante dos bio-óleos. A presença de uma banda forte em aproximadamente 1700 cm^{-1} indica a presença de compostos carbonilados e a banda próxima a 3000 cm^{-1} trata-se provavelmente do estiramento da ligação O-H. Esses fatos evidenciam a presença de ácidos carboxílicos nos bio-óleos gerados pelos craqueamentos catalíticos, corroborando os resultados obtidos por CG-EM.

No entanto, analisando os demais picos mais importantes, encontram-se também alguns álcoois e ácidos carboxílicos, conforme Figura 2, o que explica os altos valores de índice de acidez dos bio-óleos.

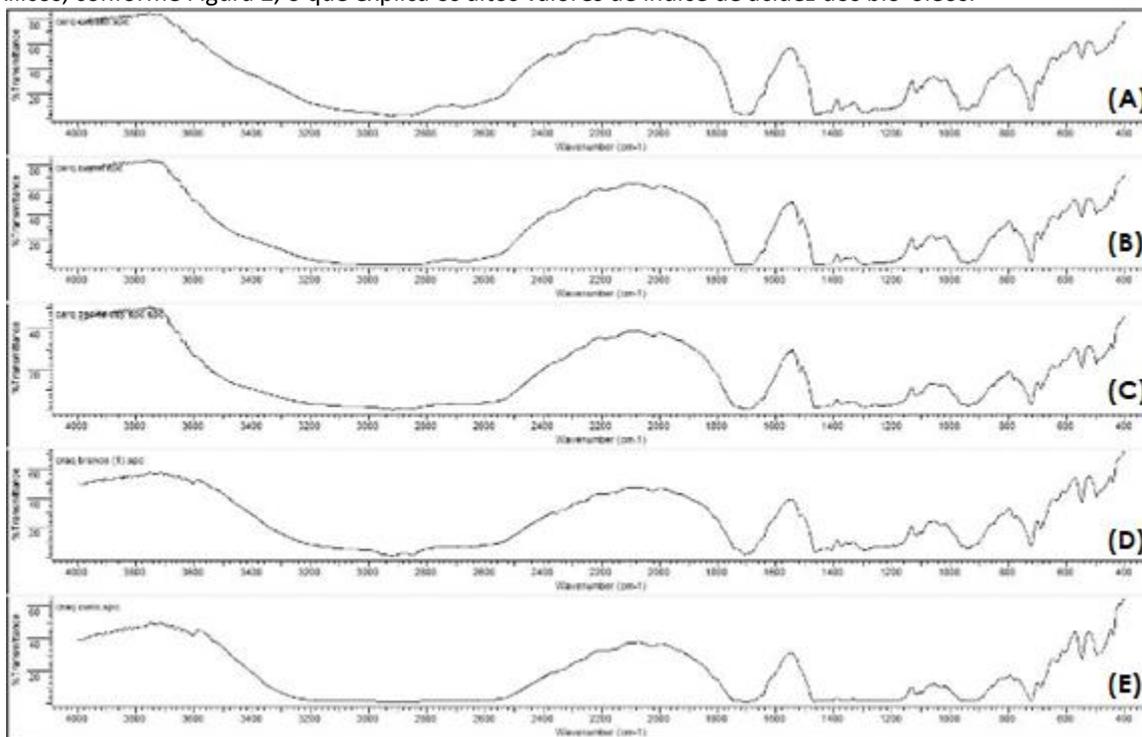


Figura 2. Espectros de infravermelho dos bio-óleos com os melhores catalisadores e sem catalisador. (A) Bio-óleo do craqueamento com CoO, (B) Bio-óleo do craqueamento com NiO, (C) Bio-óleo do craqueamento com HUSY, (D) Bio-óleo do craqueamento sem catalisador, (E) Bio-óleo do craqueamento com CeO_2 .

4. Conclusões

A produção de biocombustíveis ainda encontra barreiras, dentre elas a viabilidade técnica e econômica. Vale ressaltar que com este trabalho foi possível demonstrar que a utilização de resíduos derivados de óleos e gorduras vegetais para a produção de biocombustíveis é possível, porém requer investimento e capacitação de mão-de-obra para operar a nova planta proposta e análises relacionadas.

A produção de biocombustíveis pelas rotas estudadas, esterificação e craqueamento, apresentam potencial, se realizada com o uso de catalisadores ácidos, os quais são capazes de reduzir a acidez (craqueamento) e alta conversão (esterificação usando catálise homogênea) de biocombustível. O material graxo do pequi é produzido de um resíduo agroindustrial que apresenta composição para a produção de biocombustíveis líquidos e, acrescentado ao fato de ser um material residual de valor baixo, torna-se viável economicamente a realização de todo o processo

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPDF, FINATEC, DPI/CDT/UnB, CNPq e CAPES pelo suporte e apoio financeiro concedido para a execução do trabalho.

6. Referências

1. Ramos, L. P., da Silva, F. R., Mangrich, A. S., Cordeiro, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Rev. Virtual Quim.* **2011**, 3, 385-405. DOI: 10.5935/1984-6835.20110043.

2. Pereira, M. P., Ferreira, S. C. Produção de biodiesel: desafios e limitações no campo jurídico. *Revista de Extensão e Estudos Rurais* **2014**, 1, 157-182. DOI: <https://doi.org/10.36363/rever112011%25p>.
3. Pradhan, A., Shrestha, D. S., Gerpen, J. V., Duffield, J. The energy balance of soybean oil biodiesel production: a review of past studies. *Transactions of the ASAE (American Society of Agricultural Engineers)* 2008, 51, 185.
4. Quintella, C. M. A. L. T., Teixeira, L. S. G., Korn, M. D. G. A., Costa Neto, P. R. D., Torres, E. A., Castro, M. P., & Jesus, C. A. C. D. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Quim. Nova* **2009**, 32, 793-808.
5. Laufenberg, G., Kunz, B., Nystroem, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept;(B) practical implementations. *Bioresour. Technol.* **2003**, 87, 167-198.
6. Aquarone, E., Borzani, W., Lima, U.A. Biotecnologia: tópicos de microbiologia industrial. v.2. São Paulo: E. Blücher, 1990.
7. Empório do Cerrado 2019. <http://www.emporiodocerrado.org.br/pt-br/documentos/artigo-rede-um-novo-protagonismo-social.pdf> Acesso em 05 nov. 2019.
8. Dabdoub, M. J., Bronzel, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova* **2009**, 32, 776-792.
9. Lima, D. G.; Soares, V. C.; Ribeiro, E. B.; Carvalho, D. A.; Cardoso, É. C.; Rassi, F. C.; Mundim K. C.; Rubim J. C.; Suarez, P. A. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J Anal Appl Pyrol* **2004**, 71, 987-996. DOI: doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.008.
10. Adebajo, A. O., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N. Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat. *Energ fuel* **2005**, 19, 1735-1741. DOI: 10.1021/ef040091b
11. Fréty, R.; Rocha, M. D. G. C. D.; Brandão, S. T.; Pontes, L. A.; Padilha, J. F.; Borges, L. E.; Gonzalez, W. A. Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: alternative processes to transesterification. *J. Braz. Chem. Soc* **2011**, 22, 1206-1220. DOI: 10.1590/S0103-50532011000700003.
12. Luz Jr, G. E., Santos, A. G., Melo, A. C., Oliveira, R. M., Araujo, A. S., Fernandes Jr, V. J. Thermal catalytic cracking of buriti oil (*Mauritia flexuosa L.*) over LaSBA-15 mesoporous materials. *Fuel Process Technol* **2011**, 92, 2099-2104. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.06.018.
13. Quirino, R.L. *Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO2 e ZrO2 no craqueamento do óleo de soja*. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
14. Corma, A. [in] *Zeolite Microporous Solids: Synthesis Structure and Reactivity*, NATO ASI Series, 352, Kluwer Academic, Holanda, 1992.
15. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R. Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
16. Gianetto, G; Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Ed. Caracas, 1990.
17. Sang, O. Y. Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. *Energy Sources* **2003**, 25, 859-869. DOI: 10.1080/00908310390221309.
18. Tamunaidu, P.; Bhatia, S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies. *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 3593-3601. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.11.028.
19. Zhao, X.; Wei, L.; Julson, J.; Qiao, Q.; Dubey, A.; Anderson, G. Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel. *New Biotechnol* **2015**, 32, 300-312. DOI: 10.1016/j.nbt.2015.01.004
20. Bayat, A.; Sadrameli, S. M.; Towfighi, J. Production of green aromatics via catalytic cracking of Canola Oil Methyl Ester (CME) using HZSM-5 catalyst with different Si/Al ratios. *Fuel* **2016**, 180, 244-255. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.086
21. Idem, R. O., Katikaneni, S. P., & Bakhshi, N. N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Process Technol* **1997**, 51, 101-125. DOI: 10.1016/S0378-3820(96)01085-5.
22. Albanez, N. E. F. K. Obtenção de óxido de cério com alta área superficial específica. Tese de Mestrado, Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear, São Paulo, 1996.
23. TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996.
24. AOCS, American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. USA: AOCS , Ca 5a- 40 (2009); Cd 3-25 (2004).
25. Guimarães, M. G. *Produção de biocombustível líquido a partir de resíduo agroindustrial: caroço de pequi*. Monografia (Bacharelado em Química Tecnológica), Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
26. Prado, C. M. R. *Produção e Caracterização de Biocombustíveis por Craqueamento de Óleo Vegetais via Catálise com Bauxita*. Dissertação (Mestrado em Educação em Química), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.
27. Melo, M. A. M. F. *Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel*. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

28. Santos, D. Q. *Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e de soja: análise quimiométrica do processo e propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como combustível*. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
29. Amaral, F. P. *Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd. Ex Mart]*, Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2007.
30. Matos, P. R. R. *Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes*. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
31. Angelucci, E.; Carvalho, L. R.; Carvalho, N. R. P.; Figueiredo, B. I.; Mantovani, B. M. D.; Moraes, M. R. *Análise química de alimentos (Manual Técnico)*, Campinas, São Paulo, 1987.
32. Silva, C. L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2005.
33. Deus, T. N. *Extração e caracterização de óleo do pequi (Caryocar Brasiliensis Camb.) para o uso sustentável em formulações cosméticas óleo/água*. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra), Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2008.
34. Ribeiro, E. P.; Seravalli, E. A. G. *Química de alimentos*. São Paulo, SP, Edgard Blucher. 2004.
35. Santos, A. L. F. *Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal*. Dissertação de Mestrado. Brasília. 2007.
36. Silva Filho, J. B. *Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.