

JONAS OLIVEIRA VINHAL

**ESTUDO DA PIRÓLISE DO ÓLEO E DA  
AMÊNDOA DE BABAÇU (*Orbignya phalerata*)**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Agroquímica, para obtenção do  
título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2011

JONAS OLIVEIRA VINHAL

**ESTUDO DA PIRÓLISE DO ÓLEO E DA  
AMÊNDOA DE BABAÇU (*Orbignya phalerata*)**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Agroquímica, para obtenção do  
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 18 de Fevereiro de 2011.

---

Prof<sup>a</sup>. Maria Eliana L. R. de Queiroz

---

Prof. José Walkimar de M. Carneiro

---

Prof. Luiz Cláudio de A. Barbosa  
(Coorientador)

---

Prof. Antônio Jacinto Demuner  
(Coorientador)

---

Prof. Cláudio Ferreira Lima  
(Orientador)

“O *Homo sapiens* que não é  
capaz de criticar sua sapiência,  
não é digno de ser sapiens.”

Augusto Cury

*A Deus.*

*Aos meus pais Maurício e Terezinha.*

*Aos meus irmãos Carla e Thiago.*

*Aos meus amigos.*

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela sabedoria e força nos difíceis e nos bons momentos.

À minha mãe pelo amor de ser.

Ao meu pai pelo exemplo de pessoa e profissional.

Aos meus irmãos pela vida compartilhada.

Ao professor Dr. Cláudio Ferreira Lima, pela orientação e pela confiança no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Dr. Antônio Jacinto Demuner pela contribuição no trabalho.

Aos professores Dra. Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro, pelas sugestões e críticas apresentadas.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química em especial, pela oportunidade intelectual e o suporte oferecido.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro para a realização do trabalho.

Aos colegas e amigos da graduação em Química e da Pós-Graduação em Agroquímica, por toda ajuda, paciência e amizade.

Ao José Luis pela ajuda prestada.

Às famílias de Luz e Viçosa pelo amor dado.

À Kete pelo companheirismo e apoio.

Aos moradores e amigos Daniel, David, Diego e Farley da querida República Picorocó, pela amizade durante a caminhada em Viçosa.

A Laís, Lili e Mabel pela amizade.

A todos os meus amigos, onde quer que estejam, pela ajuda vinda das formas mais distintas.

Enfim, a todos que contribuíram e torceram pela obtenção dessa vitória.

## BIOGRAFIA

JONAS OLIVEIRA VINHAL, filho de Maurício Vinhal Neto e Terezinha Elias de Oliveira Vinhal, nasceu em 16 de maio de 1986 na cidade de Luz, Minas Gerais.

Em dezembro de 2003 formou-se no ensino médio pela Escola Estadual Comendador Zico Tobias em Luz.

Em março de 2005 iniciou o Curso de Química na Universidade Federal de Viçosa, onde obteve os graus de Licenciatura e Bacharelado em julho de 2009.

Em agosto de 2009 deu início ao Curso de Pós-Graduação em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação para a obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2011.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE APÊNDICES.....	xii
LISTA DE ACRÔNIMOS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
INTRODUÇÃO.....	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1. Palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .....	4
1.1. Classificação e localização.....	4
1.2. Características.....	5
2. Fruto da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .....	5
3. Amêndoa: aspectos gerais.....	7
3.1. Características e propriedades.....	7
3.2. Composição química.....	8
3.3. Utilidade e aplicações.....	8
4. Óleo: aspectos gerais.....	9
4.1. Características e propriedades.....	9
4.2. Composição química.....	10
4.3. Utilidade e aplicações.....	11
5. Pirólise analítica.....	12
5.1. Aspectos fundamentais.....	12
5.2. Pirólise do óleo.....	15

6. Análise por pirólise analítica.....	17
<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
1. Amostragem.....	18
2. Preparo das amostras.....	18
2.1. Óleo.....	18
2.2. Amêndoa.....	18
3. Análise por Pi-CG/EM.....	18
4. Identificação dos produtos de pirólise.....	19
5. Resumo das atividades realizadas.....	20
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>21</b>
1. Análise do óleo.....	21
1.1. Temperatura.....	21
1.2. Produtos de pirólise.....	23
1.3. Ácidos graxos.....	30
2. Análise da amêndoa.....	30
2.1. Temperatura.....	30
2.2. Produtos de pirólise.....	32
2.3. Ácidos graxos.....	38
<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>42</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>49</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Foto típica de um babaçual.	<b>4</b>
<b>Figura 2</b>	Ocorrência de babaçuais no Brasil.	<b>5</b>
<b>Figura 3</b>	Cortes transversal e longitudinal, e os componentes do coco de babaçu.	<b>6</b>
<b>Figura 4</b>	Produção em toneladas de amêndoas de babaçu em todo Brasil, na região Nordeste e no Estado do Maranhão.	<b>7</b>
<b>Figura 5</b>	Esquema das principais reações elementares envolvidas no processo de pirólise de compostos orgânicos.	<b>12</b>
<b>Figura 6</b>	Sistema Pi-CG/EM utilizando pirolisador de microforno equipado com cromatógrafo a gás e espectrômetro de massas.	<b>13</b>
<b>Figura 7</b>	Pirolisador de microforno acoplado na porta de injeção de um cromatógrafo a gás.	<b>14</b>
<b>Figura 8</b>	Proposta de fragmentação de triacilglicerídeos saturados por pirólise.	<b>16</b>
<b>Figura 9</b>	Resumo das atividades de preparo e análise das amostras.	<b>20</b>
<b>Figura 10</b>	Pirogramas do óleo a 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C.	<b>21</b>
<b>Figura 11</b>	Pirograma do óleo na temperatura de pirólise de 650 °C.	<b>23</b>
<b>Figura 12</b>	Formação da ciclohexanona a partir do radical triacilglicerídeo do ácido dodecanóico.	<b>26</b>
<b>Figura 13</b>	Fragmentação da ciclohexanona.	<b>27</b>
<b>Figura 14</b>	Picos base dos fragmentos obtidos do EM dos ésteres identificados na pirólise do óleo na temperatura de 650 °C.	<b>28</b>
<b>Figura 15</b>	Rearranjo de McLafferty em ácidos carboxílicos.	<b>29</b>

<b>Figura 16</b>	Abundância relativa dos compostos por funções orgânicas do óleo pirolisado na temperatura de 650 °C.	<b>29</b>
<b>Figura 17</b>	Pirogramas da amêndoa a 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C.	<b>31</b>
<b>Figura 18</b>	Pirograma da amêndoa na temperatura de pirólise de 650 °C.	<b>32</b>
<b>Figura 19</b>	Fragmento <i>m/z</i> 70 presente no EM do aldeído $\alpha$ -ciclopropilmetanal na pirólise da amêndoa à 650 °C.	<b>36</b>
<b>Figura 20</b>	Fragmentos <i>m/z</i> 59 e 72 presentes no EM das amidas na pirólise da amêndoa à 650 °C.	<b>37</b>
<b>Figura 21</b>	Fragmentos <i>m/z</i> 60 e 73 presentes no EM dos ácidos carboxílicos na pirólise da amêndoa à 650 °C.	<b>37</b>
<b>Figura 22</b>	Abundância relativa dos compostos por funções orgânicas da amêndoa pirolisada na temperatura de 650 °C.	<b>38</b>
<b>Figura 23</b>	Pirogramas a 400, 450, 500 e 550 °C do óleo da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>50</b>
<b>Figura 24</b>	Pirogramas a 600, 650 e 700 °C do óleo da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>51</b>
<b>Figura 25</b>	Pirogramas a 400, 450, 500 e 550 °C da amêndoa da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>52</b>
<b>Figura 26</b>	Pirogramas a 600, 650 e 700 °C da amêndoa da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>53</b>
<b>Figura 27</b>	Espectro de Massas de alguns alcanos e alquenos gerados da pirólise do óleo da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>54</b>
<b>Figura 28</b>	Espectro de Massas de algumas cetonas cíclicas, aldeídos e ésteres gerados da pirólise do óleo da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>55</b>
<b>Figura 29</b>	Espectro de Massas de alguns ácidos carboxílicos do óleo da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>56</b>

<b>Figura 30</b>	Espectro de Massas de alguns alcanos e alquenos gerados da pirólise da amêndoa da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>57</b>
<b>Figura 31</b>	Espectro de Massas de algumas cetonas, aldeídos e alcoóis gerados da pirólise da amêndoa da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>58</b>
<b>Figura 32</b>	Espectro de Massas de algumas amidas e ésteres gerados da pirólise da amêndoa da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>59</b>
<b>Figura 33</b>	Espectro de Massas de alguns ácidos carboxílicos da amêndoa da palmácea <i>Orbignya phalerata</i> .	<b>60</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Constituição da torta da amêndoa de babaçu	<b>8</b>
<b>Tabela 2</b>	Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu	<b>9</b>
<b>Tabela 3</b>	Composição química do óleo de babaçu por diferentes autores	<b>10</b>
<b>Tabela 4</b>	Produtos de pirólise observados no pirograma do óleo à 650 °C	<b>24</b>
<b>Tabela 5</b>	Produtos de pirólise observados no pirograma da amêndoa à 650 °C	<b>33</b>
<b>Tabela 6</b>	Ácidos graxos identificados na amêndoa nas diferentes temperaturas	<b>39</b>
<b>Tabela 7</b>	Composição química do óleo por diferentes autores e por este trabalho	<b>40</b>

## LISTA DE APÊNDICES

<b>Apêndice A</b>	Pirogramas à 400, 450, 500 e 550 °C do óleo de babaçu.	<b>50</b>
<b>Apêndice B</b>	Pirogramas à 600, 650 e 700 °C do óleo de babaçu.	<b>51</b>
<b>Apêndice C</b>	Pirogramas à 400, 450, 500 e 550 °C da amêndoa de babaçu.	<b>52</b>
<b>Apêndice D</b>	Pirogramas à 600, 650 e 700 °C da amêndoa de babaçu.	<b>53</b>
<b>Apêndice E</b>	Espectro de Massas de alcanos e alquenos - Óleo	<b>54</b>
<b>Apêndice F</b>	Espectro de Massas de cetonas, aldeídos e ésteres - Óleo	<b>55</b>
<b>Apêndice G</b>	Espectro de Massas de ácidos carboxílicos - Óleo	<b>56</b>
<b>Apêndice H</b>	Espectro de Massas de alcanos e alquenos - Amêndoa	<b>57</b>
<b>Apêndice I</b>	Espectro de Massas de cetonas, aldeídos e alcoóis - Amêndoa	<b>58</b>
<b>Apêndice J</b>	Espectro de Massas de amidas e ésteres - Amêndoa	<b>59</b>
<b>Apêndice K</b>	Espectro de Massas de ácidos carboxílicos - Amêndoa	<b>60</b>

## LISTA DE ACRÔNIMOS

<b>CaO</b>	Óxido de cálcio
<b>eV</b>	Elétron volts
<b>g</b>	Gramma
<b>ha</b>	Hectare
<b>He</b>	Hélio
<b>kg</b>	Quilograma
<b>KOH</b>	Hidróxido de potássio
<b>m</b>	Metro
<b>mEq</b>	Miliequivalentes
<b>mg</b>	Miligramma
<b>MM</b>	Massa molecular
<b>NI</b>	Não identificado
<b>Pi-CG/EM</b>	Pirólise associada à cromatografia em fase gasosa e à espectrometria de massas
<b>s</b>	Segundo
<b>t</b>	Tonelada
<b>t<sub>R</sub></b>	Tempo de retenção
<b>u.m.a.</b>	Unidade de massa atômica
<b>µg</b>	Microgramma
<b>µm</b>	Micrometro

## RESUMO

VINHAL, Jonas Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2011. **Estudo da pirólise do óleo e da amêndoa de babaçu (*Orbignya phalerata*)**. Orientador: Cláudio Ferreira Lima. Coorientadores: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Antônio Jacinto Demuner.

Este trabalho teve o objetivo de identificar os produtos de pirólise, analisar os ácidos graxos e propor mecanismos de fragmentação dos constituintes da amêndoa e do óleo de babaçu. O óleo da amêndoa não refinado e extraído de forma artesanal foi adquirido no mercado municipal de Imperatriz-MA, e a amêndoa do coco de babaçu foi coletada na zona rural da mesma cidade. Ambos foram estudados nas temperaturas de pirólise de 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C. Com a pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e associada à espectrometria de massas foi possível explicar a fragmentação dos compostos de acordo com os produtos de pirólise obtidos e analisar os ácidos graxos presentes nas amostras. Os pirogramas do óleo e da amêndoa apresentaram características semelhantes devido ao alto teor de óleo na amêndoa, o que mostra que a extração não altera significativamente a composição do óleo. Os produtos gerados na pirólise do óleo são constituídos basicamente de alcanos, alquenos, cetonas cíclicas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos. Nas amêndoas, além destes, foram identificados também aldeídos, cetonas e alcoóis derivados de carboidratos, como o levoglucosan. Foram observadas também amidas derivadas dos rearranjos de fragmentos dos ácidos graxos e triacilglicerídeos que compõem o óleo e grupos amino provenientes das proteínas presentes na torta da amêndoa. A análise do óleo de babaçu não apresentou bons resultados devido à ausência de alguns ácidos graxos presentes na composição original do óleo. Entretanto, a análise das amêndoas apresentou bons resultados tanto na identificação dos produtos de pirólise, quanto na análise dos ácidos graxos.

## ABSTRACT

VINHAL, Jonas Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2011. **Pyrolysis study of the oil and the kernel of babassu (*Orbignya phalerata*)**. Adviser: Cláudio Ferreira Lima. Co-Advisers: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa and Antônio Jacinto Demuner.

This study aimed to identify the pyrolysis products, to analyze fatty acids and propose mechanisms for fragmentation of the constituents of kernel and babassu oil. The kernel oil unrefined and extracted by handmade was acquired at the municipal market of Imperatriz-MA, and kernel of babassu coconut was collected in the rural areas of the same city. Both were studied in the pyrolysis temperatures of 400, 450, 500, 550, 600, 650 and 700 °C. With the pyrolysis linked with gas chromatography coupled to mass spectrometry was possible to explain the fragmentation of compounds in accordance with the pyrolysis products obtained and analyze fatty acids present in the samples. The pirograms of oil and kernels had similar characteristics due to high oil content in the kernel, wich shows that the extraction does not change significantly the composition of the oil. The products generated in the pyrolysis of the oil are composed primarily of alkanes, alkenes, cyclic ketones, aldehydes, esters and carboxylic acids. In the kernel, beside these, were also observed aldehydes, ketones and alcohols derived from carbohydrates, such as levoglucosan. Were observed amides derived from the rearrangements of the fragments of fatty acids and triacylglycerides presents in oil and amino groups from proteins presents in kernel pie. The analysis of babassu oil not produce good results due to the absence of some fatty acids present in the original composition of the oil. However, analysis of the kernels showed good results in the identification of pyrolysis products, as in analysis of fatty acids.

## INTRODUÇÃO

A palmácea do babaçu (*Orbignya phalerata*) é encontrada na forma de um conjunto de palmeiras predominantemente em áreas de ocorrência natural, sendo regiões planas em sua maioria, e em alguns casos, em pequenas colinas e elevações.

O babaçu é encontrado predominantemente no Brasil e em menor quantidade na Bolívia, Suriname e Colômbia (PINHEIRO, 2000; TEIXEIRA, 2008). No Brasil, os estados com maior concentração de palmeiras são Maranhão, Tocantins e Piauí. Podem ser encontradas também em menores concentrações nos estados do Ceará, Bahia, Pará, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso e Amazonas (AMARAL FILHO, 1990; ZYLBERSZTAJN *et al.*, 2000).

O fruto do babaçu é dividido em quatro partes: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoas. O epicarpo e endocarpo são utilizados pelas famílias de baixa renda para produção de artesanatos em geral. O epicarpo é utilizado ainda na indústria para fabricar chapas de madeira aglomerada e o endocarpo é destinado quase que totalmente à produção de carvão (CASTRO E SILVA *et al.*, 1986; LIMA *et al.*, 2006).

O mesocarpo possui aplicação direta como suplemento alimentar devido ao alto teor de fibras. Estudos mostraram bons resultados com fins terapêuticos em testes com ratos, tais como cicatrização cutânea, efeitos antitrombótico, antiinflamatório e antimicrobiano, podendo ser aplicado no combate a artrites, leucemia, reumatismo, úlceras, tumores, inflamações de útero e ovário, tratamento de constipação, colite e obesidade (AMORIM *et al.*, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2007; CAETANO *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2001).

A amêndoa possui grande potencial energético e serve de matéria prima em diversos ramos da indústria química pelo alto teor de óleo (TEIXEIRA, 2008). Os segmentos de maior demanda do óleo são de alimentos, cosméticos, petroquímico e química fina. A torta da amêndoa é aplicada como suplemento para diferentes tipos de animais (ALBUQUERQUE *et al.*, 2009; SILVA, 2006). Em 2009 foram produzidas 109.299 toneladas de amêndoas no Brasil. O Maranhão foi o estado com maior contribuição, apresentando uma produção de 102.777 toneladas, valor correspondente a aproximadamente 94% do total (IBGE, 2009).

O óleo da amêndoa é composto de diferentes ácidos graxos, sendo em sua maioria saturados e apresentando entre 6 e 18 átomos de carbono em suas cadeias. O ácido láurico (C12:0) é o principal componente e corresponde a aproximadamente 45% dos ácidos graxos livres presentes no óleo.

Para a caracterização de óleos vegetais geralmente é feita uma derivatização, ou modificação química submetendo o óleo a uma transesterificação seguida de análise por cromatografia em fase gasosa (MACHADO *et al.*, 2006; SANTOS, 2008).

Para a análise de óleos vegetais através da pirólise foram realizados diversos estudos. A técnica foi aplicada durante e após a segunda guerra mundial em análises de óleos vegetais como método alternativo para obtenção de combustível (CHANG e WAN, 1947; HSU *et al.*, 1950). Mais recentemente, o óleo de macaúba foi analisado em sua forma natural com o objetivo de se identificar os produtos formados e verificar fatores interferentes na pirólise analítica, como tempo e atmosfera da pirólise (FORTES e BAUGH, 1999 e 2004). O óleo de babaçu foi pirolisado na presença de CaO como catalisador, e em outro estudo, com hidrogenação do óleo na ausência de catalisador (ALENCAR *et al.*, 1983).

O processo da pirólise fundamenta-se em uma degradação química pelo fornecimento de energia térmica em atmosfera ausente de O<sub>2</sub>. Esse tipo de reação leva à formação de radicais que reagem entre si produzindo moléculas menores que as inicialmente presentes, ou seja, em relação às substâncias presentes na composição original da amostra (UDEN, 1995; WAMPLER, 1995). Durante a pirólise é formada uma mistura complexa de moléculas e utilizada geralmente a cromatografia em fase gasosa na separação destas (WANG, 1999).

A pirólise associada à cromatografia em fase gasosa e à espectrometria de massas (Pi-CG/EM) se tornou uma ferramenta analítica importante que pode ser empregada em análises qualitativas e quantitativas, uma poderosa ferramenta para identificação e caracterização de diversos tipos de amostras (SILVÉRIO *et al.*, 2008; WAMPLER, 1999).

As análises envolvendo óleos vegetais de diferentes culturas de oleaginosas possibilitaram o desenvolvimento da técnica para este tipo de amostra e o surgimento de novas perspectivas e propostas de mecanismos de

fragmentação, bem como a obtenção de produtos combustíveis (ALENCAR *et al.*, 1983; FORTES e BAUGH, 1999 e 2004; LIMA *et al.*, 2004).

Apesar da pequena quantidade de pesquisas, a pirólise de óleos vegetais apresenta grande potencial devido à diversidade e importância dos produtos gerados na pirólise, principalmente na área de combustíveis (MAHER e BRESSLER, 2007).

O objetivo desse trabalho foi identificar os produtos formados na pirólise do óleo e da amêndoa de babaçu, analisar os ácidos graxos identificados nas temperaturas de pirólise entre 400 e 700 °C e propor mecanismos de fragmentação dos constituintes do óleo e da amêndoa a partir dos compostos formados.

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1. Palmácea *Orbignya phalerata*

### 1.1. Classificação e localização

A palmeira de babaçu é classificada genericamente como *Orbignya oleifera* segundo alguns botânicos, e como *Orbignya speciosa*, *Orbignya martiana* ou *Orbignya phalerata* por outros cientistas. A classificação geral é dada pelo reino Plantae, divisão Magnoliophyta, classe Liliopsida, ordem Arecales, família Arecaceae, gênero *Orbignya* e espécie *phalerata*.

A palmácea é encontrada na forma de conjuntos de palmeiras denominados babaçuais presentes geralmente em áreas de ocorrência natural, sendo regiões planas em sua maioria (Figura 1), e em alguns casos em pequenas colinas e elevações.



**Figura 1.** Foto típica de um babaçal (Cortesia de Cláudio Ferreira Lima).

Os estados que possuem grandes concentrações de babaçuais estão nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. A maior concentração está localizada no Maranhão, Tocantins e Piauí. Podem ser encontradas também em menor proporção nos estados do Ceará, Bahia, Pará, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso e Amazonas, como apresentado na Figura 2 (AMARAL FILHO, 1990; ZYLBERSZTAJN *et al.*, 2000). Pode também ser encontrado, em menor quantidade na Bolívia, Suriname e Colômbia (PINHEIRO, 2000; TEIXEIRA, 2008).



**Figura 2.** Ocorrência de babaçuais no Brasil (AMARAL FILHO, 1990).

### **1.2. Características**

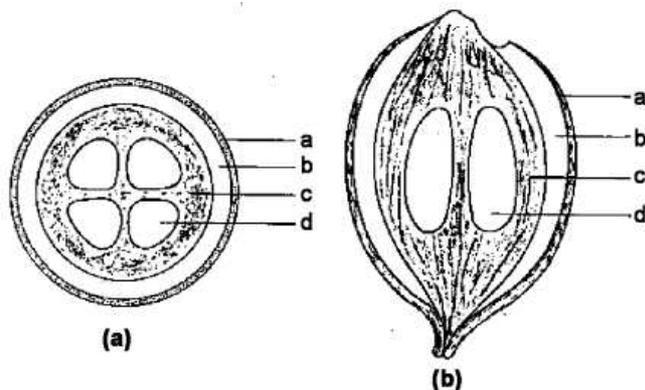
A palmeira de babaçu possui em média 20 m de altura e produz aproximadamente 2000 frutos por ano em cachos que podem ter entre 150 e 300 frutos. O diâmetro do estipe é de aproximadamente 41 cm, o comprimento das folhas pode chegar a 8 metros, a colheita pode ser feita ao longo dos 12 meses, com período de maior frutificação entre agosto e janeiro (MIRANDA *et al.*, 2007).

## **2. Fruto da palmácea *Orbignya phalerata***

O fruto (coco) de babaçu possui forma, tamanho e massa não muito bem definidos. Sua forma está entre oval e elipsoidal com superfície lisa e irregular, comprimento varia entre 8 e 15 cm e largura entre 5 e 7 cm (WILHELMS, 2007).

O fruto é resistente e difícil de ser quebrado. O machado é o objeto mais utilizado na quebra do coco para remoção das amêndoas, um processo trabalhoso e exaustivo feito por famílias de baixa renda (TEIXEIRA, 2008). Têm sido desenvolvidos estudos e máquinas para otimizar e melhorar a colheita e a quebra do coco (ALBIEIRO *et al.*, 2007; PORTO, 2004; SOLER *et al.*, 2007).

O coco é dividido em quatro partes que são classificadas como: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoas, como esquema da Figura 3.



**Figura 3.** Cortes transversal (a) e longitudinal (b) do coco de babaçu. Componentes: epicarpo - a, mesocarpo - b, endocarpo - c e amêndoa - d. (TEIXEIRA, 2008).

O epicarpo, ou casca, corresponde a aproximadamente 11% do peso seco do fruto e é formado basicamente por fibras de alta resistência (EMBRAPA, 1984). É geralmente utilizado na produção de artesanatos em geral, na fabricação de chapas de madeira aglomerada e como biomassa para produção de energia (ALMEIDA *et al.*, 2002; LIMA *et al.*, 2006).

O mesocarpo corresponde a aproximadamente 23% do fruto e é rico em carboidratos e sais minerais (EMBRAPA, 1984). Pesquisadores relataram atividade antiinflamatória do polissacarídeo MP1 presente no mesocarpo e pode ser aplicado no tratamento de doenças como artrites, leucemia, reumatismo, úlceras, tumores, inflamações de útero e ovário (SILVA *et al.*, 2001). Outros estudos evidenciaram eficácia no processo de cicatrização de feridas cutâneas em ratos e efeitos antitrombótico e antimicrobiano (AMORIM *et al.*, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2007; CAETANO *et al.*, 2002).

O endocarpo corresponde a aproximadamente 59% do fruto e pode ser utilizado em grande variedade de aplicações (EMBRAPA, 1984). Deste, podem ser obtidos gases combustíveis, condensáveis e carvão (ZYLBERSZTAJN *et al.*, 2000). O carvão é o principal destino do endocarpo pode gerar subprodutos como carvão ativado, coque e gases combustíveis (CASTRO E SILVA *et al.*, 1986; ZYLBERSZTAJN *et al.*, 2000). Os gases condensáveis geram ácido acético, acetona, metanol e alcatrão. Do alcatrão, são obtidos outros subprodutos como piche, fenol e ciposol (ZYLBERSZTAJN *et al.*, 2000).

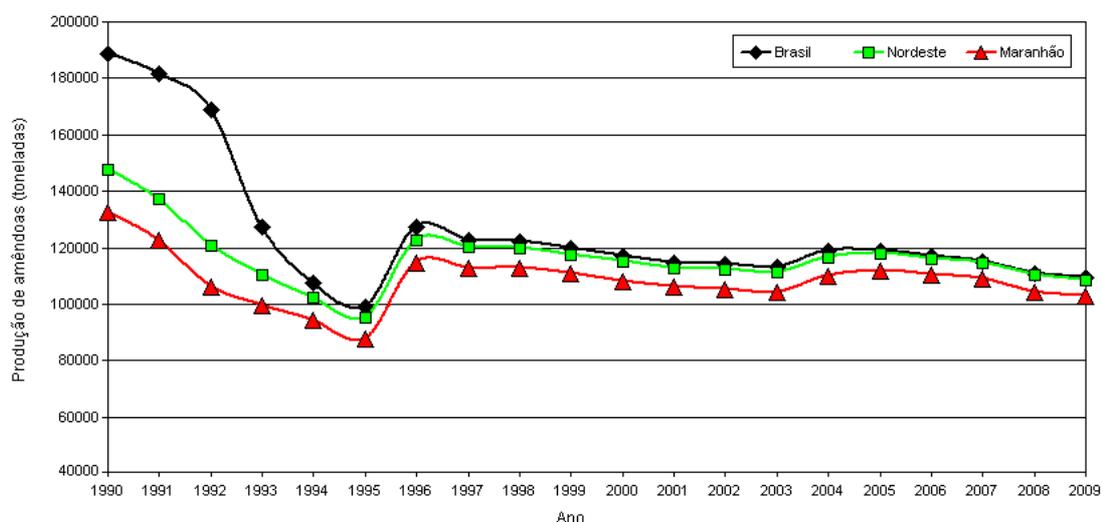
### 3. Amêndoa: aspectos gerais

#### 3.1. Características e propriedades

A amêndoa é revestida pelo endocarpo e corresponde a cerca de 7% do fruto (EMBRAPA, 1984). Dela se extrai um óleo que equivale a 65% do seu conteúdo e é rico em ácido láurico (LIMA *et al.*, 2007; MACHADO *et al.*, 2006). A parte restante da amêndoa (torta) apresenta altos teores de proteínas e carboidratos e é classificada por pesquisadores como um alimento protéico-energético (BENEDETTI e SPERS, 2006; MORRISON, 2006).

A demanda da área de cultivo das palmeiras de babaçu é de 8900 hectares (ha) para produzir 1000 toneladas (t) de óleo, o que leva a um rendimento de 0,1 a 0,3 t<sub>óleo</sub>/ha (BRASIL, 2006).

A produção de amêndoas no Brasil em 2009 chegou a 109.299 toneladas, sendo 102.777 produzidas no Maranhão com aproximadamente 94% da produção nacional, como representado na Figura 4 (IBGE, 2009).



**Figura 4.** Produção em toneladas de amêndoas de babaçu em todo Brasil, na região Nordeste e no Estado do Maranhão (IBGE, 2009).

Entre 1990 e 1995 houve uma forte queda na produção de amêndoas em todo Brasil, e após este período, houve um aumento da produção seguida de pequenas variações até 2009. Os autores não retrataram o motivo da queda, entretanto, relatos não científicos sugerem que essa queda se deu pela alta produção e o baixo custo do óleo da soja naquela época. Esse fator diminuiu a utilização do óleo de babaçu como fonte de alimento e matéria prima para confecção de sabões e produtos do gênero nas regiões produtoras.

### 3.2. Composição química

A amêndoa é composta de um óleo rico em ácido láurico e uma torta rica em carboidratos e proteínas. Somados, os teores de carboidrato e proteína da torta apresentam teor entre 90 e 95% do conteúdo total, além de outros constituintes em menor quantidade (Tabela 1).

**Tabela 1.** Constituição da torta da amêndoa de babaçu

Ingredientes	Torta da amêndoa de babaçu (%)			
	Valadares Filho <i>et al.</i> (2000/2001)	Rocha Júnior <i>et al.</i> (2003)	Silva (2006)	Albuquerque <i>et al.</i> (2009)
<b>Matéria seca</b>	92,8	-	92,4	90,24
<b>Matéria Orgânica</b>	93,82	95,45	-	-
<b>Proteína bruta</b>	20,62	16,48	14,97	17,30
<b>Fibra bruta</b>	-	-	-	25,93
<b>Matéria Mineral</b>	6,18	-	-	4,63
<b>Extrato Etéreo</b>	5,81	1,14	6,35	3,09
<b>Fibra em detergente neutro</b>	78,68	78,68	82,13	-
<b>Fibra em detergente ácido</b>	-	53,78	45,37	-
<b>Nutrientes digestíveis totais</b>	46,6	-	-	-
<b>Cálcio</b>	0,07	-	-	0,11
<b>Fósforo</b>	0,53	-	-	0,69
<b>Carboidratos não fibrosos</b>	-	1,83	1,83	-
<b>Carboidratos totais</b>	-	-	75,14	-
<b>Fibra em detergente neutro corrigida para cinzas e proteína</b>	-	68,88	-	-
<b>Lignina</b>	-	3,89	-	-

### 3.3. Utilidade e aplicações

O principal destino das amêndoas é a extração para obtenção do óleo. Esse pode ser aplicado com diversas finalidades no desenvolvimento de produtos em diferentes segmentos da indústria oleoquímica. Os exemplos mais encontrados na literatura são as indústrias de alimentos, cosméticos, combustíveis, além de sabões e produtos do gênero (ZYLBERSZTAJN *et al.*, 2000; TEIXEIRA, 2008).

A torta da amêndoa de babaçu é utilizada geralmente como suplemento alimentar em ração para bovinos, suínos e aves (ALBUQUERQUE *et al.*, 2009; DESER, 2007; SILVA, 2006).

## 4. Óleo: aspectos gerais

### 4.1. Características e propriedades

O óleo é composto de triacilglicerídeos e ácidos graxos livres e corresponde a aproximadamente 65% do conteúdo da amêndoa (LIMA *et al.*, 2007; MACHADO *et al.*, 2006).

A extração do óleo da amêndoa pode ser realizada de três formas. Na artesanal faz-se a torra das amêndoas em uma caldeira e posterior adição de água para extração do óleo na temperatura de ebulição da água. A extração com solventes é aplicada em níveis laboratoriais e nela faz-se a trituração da amêndoa e posterior extração com solventes apolares em aparelho soxhlet (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). A extração mecânica é a mais utilizada atualmente pelas indústrias e cooperativas, se dá através da prensa da amêndoa até a total extração do óleo.

O óleo é resistente a oxidações não-enzimáticas e sua temperatura de fusão varia de 24 a 26 °C (MACHADO *et al.*, 2006). Na Tabela 2 são apresentados alguns dados de propriedades físico-químicas do óleo determinados em diversos estudos.

**Tabela 2.** Propriedades físico-químicas do óleo de babaçu

Parâmetros	Machado <i>et al.</i> (2006)		Nascimento <i>et al.</i> (2009)	Padrões* Óleo babaçu
Temperatura de análise (°C)	28	34	-	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,092	0,096	0,530	≤ 0,3
Índice de peróxido (mEq/kg)	0,0	0,1	1,136	≤ 10
Índice de saponificação (mg KOH/g)	-	-	119,9	245-256
Matéria insaponificável (%)	-	-	0,200	≤ 12
Umidade e matéria volátil (%)	-	-	0,034	≤ 0,2
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	-	-	34,84	-
Massa específica a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	-	-	0,923	-
Densidade relativa 40 °C/25 °C	0,914	0,913	-	0,914 - 0,917
Índice de refração a 40 °C	1,4485	1,4505	-	1,448 - 1,451

\* Codex Alimentarius (2009).

Oliveira e colaboradores (1999) determinaram a acidez do óleo com índice de 0,1%, índice de peróxido de 0,8, índice de saponificação de 234,2 e índice de iodo com 20,1 g de iodo para 100 g de gordura. Santos (2008) determinou o índice de acidez com consumo de 0,04 mg de KOH para 1,0 g de óleo e índice de saponificação de 128,7. Lima e colaboradores (2007) obtiveram acidez de 0,505 mg de KOH para 1,0 g de óleo e índice de saponificação de 233,767. Este, semelhante ao obtido pela literatura (OLIVEIRA *et al.*, 1999; CODEX ALIMENTARIUS, 2009).

#### 4.2. Composição química

O óleo de babaçu é composto de triacilglicerídeos e diferentes ácidos graxos presentes livremente na amostra. A composição química do óleo foi determinada por diversos pesquisadores em diferentes épocas, como apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição química do óleo de babaçu por diferentes autores

Ácidos graxos	Contribuição (%)						
	Martin <i>et al.</i> (1979) <sup>c</sup>	Alencar <i>et al.</i> (1983)	White (1992) <sup>c</sup>	Rossel (1993) <sup>c</sup>	Machado <i>et al.</i> (2006) <sup>*</sup>	Lima <i>et al.</i> (2007)	
Hexanóico Capróico (C6:0)	-	-	0,4	-	0,04 <sup>a</sup>	0,06 <sup>b</sup>	-
Octanóico Caprílico (C8:0)	-	-	5,3	5,5	4,74 <sup>a</sup>	5,08 <sup>b</sup>	5,0
Decanóico Cáprico (C10:0)	-	5,0	5,9	5,5	5,17 <sup>a</sup>	5,37 <sup>b</sup>	6,0
Dodecanóico Láurico (C12:0)	44,0 - 47,0	48,5	44,2	43,0	44,96 <sup>a</sup>	44,13 <sup>b</sup>	44,0
Tetradecanóico Mirístico (C14:0)	15,0 - 18,0	20,0	15,8	16,0	16,91 <sup>a</sup>	16,02 <sup>b</sup>	17,0
Hexadecanóico Palmítico (C16:0)	6,0 - 9,0	11,0	8,6	9,0	9,7 <sup>a</sup>	10,49 <sup>b</sup>	8,0
Octadecanóico Esteárico (C18:0)	3,0 - 5,0	3,5	2,9	3,5	11,44 <sup>a</sup>	11,84 <sup>b</sup>	4,5
<i>cis</i> -Octadec-9-enóico <i>cis</i> -Oléico (C18:1)	12,0 - 16,0	10,0	15,1	15,0	3,17 <sup>a</sup>	0,48 <sup>b</sup>	14,0
<i>trans</i> -Octadec-9-enóico <i>trans</i> -Oléico (C18:1)	-	-	-	-	3,83 <sup>a</sup>	6,49 <sup>b</sup>	-
Octadec-9,12-enodióico Linoléico (C18:2)	1,0 - 2,0	-	1,7	2,6	-	-	2,0

<sup>\*</sup>Rendimento obtido de ésteres metílicos dos ácidos nas temperaturas de 28 °C <sup>a</sup> e 34 °C <sup>b</sup>.

<sup>c</sup>Dados dos autores Martin *et al.* (1979), White (1992) e Rossel (1993) contidos em Machado *et al.* (2006).

O óleo é rico em ácido Dodecanóico (C12:0) apresentando aproximadamente 45% do teor total de ácidos graxos presentes. Há divergência na literatura em relação ao teor dos ácidos Hexanóico (C6:0), Octanóico (C8:0) e Octadec-9,12-dienóico (C18:2). Alguns autores identificaram estes ácidos em pequena quantidade, enquanto outros não observaram sua presença.

#### **4.3. Utilidade e aplicações**

O óleo apresenta alta riqueza de ácido láurico e outros ácidos graxos, podendo ser utilizado em diversos tipos de indústria.

O ácido láurico tem propriedades farmacológicas e estudos de eficácia comprovada quando aplicado em dietas de pacientes infectados com o vírus HIV. Através de experimentos observou-se diminuição da carga viral em mães pós-parto e em recém-nascidos (LAURIC.ORG, 1999). No tratamento das mães e dos recém-nascidos foi ministrada uma dieta rica em ácidos láurico e cáprico, ambos presentes no óleo de babaçu.

A indústria de cosméticos, alimentícia e biocombustíveis são os principais destinos do óleo de babaçu. É também utilizado na fabricação de diversos produtos, tais como sabões, sabonetes, tintas, vernizes e cosméticos em geral, dentre outros (ZYLBERSZTAJN *et al.*, 2000). Na indústria alimentícia, óleos ricos em ácido láurico são largamente utilizados no preparo de gorduras utilizadas para fabricação de manteigas presentes em chocolates, margarinas, sorvetes e produtos do gênero (MACHADO *et al.*, 2006).

Do óleo bruto, podem ser obtidos o óleo refinado e a glicerina (ZYLBERSZTAJN *et al.*, 2000). O biodiesel de babaçu é também um produto do óleo que vem despertando interesse, diversos estudos mostraram sua utilização como fonte de energia alternativa (LIMA *et al.*, 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2009; REZENDE *et al.*, 2005; SANTOS, 2008).

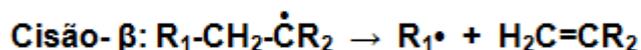
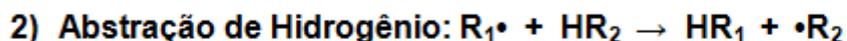
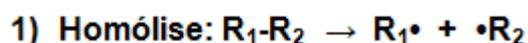
## 5. Pirólise analítica

### 5.1. Aspectos fundamentais

A pirólise analítica é uma técnica de caracterização de um determinado material na ausência de oxigênio por reações de quebra de ligações covalentes. São degradações químicas induzidas por energia térmica que resultam em um conjunto de pequenas espécies moleculares e são relacionadas à composição da amostra original (UDEN, 1995; WAMPLER, 1995).

A degradação química das moléculas durante a pirólise é proveniente da dissociação de uma ligação química, da produção de radicais e do rearranjo destes entre si. A formação dos radicais pode ocorrer de três formas distintas. Via eliminação de pequenas moléculas, cisão de cadeia (despolimerização) ou clivagem aleatória (WAMPLER, 1995).

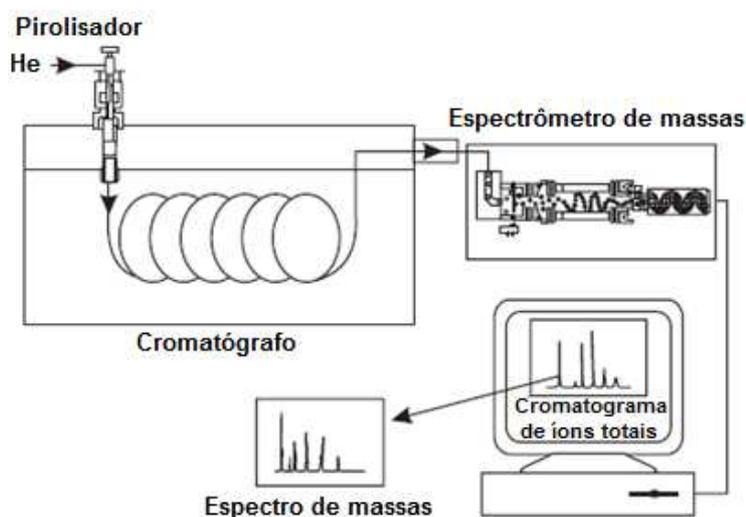
A formação dos radicais na pirólise de compostos orgânicos ocorre geralmente através da homólise. Já os processos de interconversão acontecem por meio da abstração de um átomo de hidrogênio ou pela cisão da ligação na posição  $\beta$  ao átomo com o elétron desemparelhado. A etapa final se dá através do consumo do radical pela combinação entre radicais ou desproporcionamento, como representado na Figura 5 (POUTSMA, 2000).



**Figura 5.** Esquema das principais reações elementares envolvidas no processo de pirólise de compostos orgânicos (POUTSMA, 2000).

As diversas fragmentações e rearranjos ocorridos na pirólise produzem uma mistura complexa de moléculas menores tornando necessária a utilização de outra(s) técnica(s) para separação e identificação dos produtos. A cromatografia gasosa é geralmente a técnica mais utilizada para a separação dessas moléculas (WANG, 1999). Para identificação dos produtos formados, a cromatografia gasosa é geralmente associada à espectrometria de massas nos modos de ionização química ou por impacto de elétrons (FORTES e BAUGH, 2004; NUNES *et al.*, 2010; SILVÉRIO *et al.*, 2008).

A união da pirólise, cromatografia gasosa e espectrometria de massas forma o sistema denominado Pi-CG/EM (Figura 6). O cromatograma obtido da análise de uma amostra pirolisada é denominado pirograma (UDEN, 1995).



**Figura 6.** Sistema Pi-CG/EM utilizando pirolisador de microforno equipado com cromatógrafo a gás e espectrômetro de massas (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

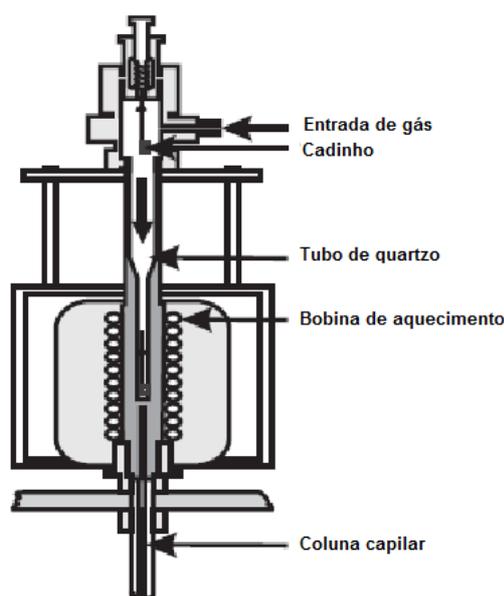
O tempo e a temperatura de pirólise na técnica Pi-CG/EM são parâmetros fundamentais para se ter uma boa reprodutibilidade das análises, uma vez que interferem nos mecanismos de fragmentação durante a pirólise (WAMPLER, 1995).

Os pirolisadores são classificados como de modo contínuo ou pulsado. Os de modo contínuo agrupam os de forno ou microforno e os de modo pulsado agrupam os de filamento ou metal ferromagnético (SILVÉRIO *et al.*, 2008; WANG, 1999). Há também um tipo de pirolisador pouco utilizado na análise de polímeros com sistema a laser (SILVÉRIO *et al.*, 2008). Os

pirolisadores mais comumente utilizados são o de Ponto de Curie e de microforno, e possuem diferentes mecanismos de funcionamento.

O pirolisador de Ponto de Curie funciona através de aquecimento do metal induzido por radiofrequência. A amostra é depositada na superfície do filamento com o ponto de Curie adequado e o metal é aquecido (SILVÉRIO *et al.*, 2008; WAMPLER, 1995). Os problemas dessa técnica são a escolha do metal em relação às características de cada amostra, e a mudança nas características térmicas do filamento devido ao uso excessivo ou à utilização de alguns tipos de reagentes (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

O pirolisador de microforno (Figura 7) é previamente aquecido na temperatura em que se deseja realizar a pirólise. Posteriormente, o cadinho de platina com a amostra (< 0,1 mg) é lançado no reator para ser realizada a pirólise (SILVÉRIO *et al.*, 2008; WAMPLER, 1995). Apesar da menor precisão deste em relação ao pirolisador de filamento, uma grande vantagem é o aquecimento não gradativo das amostras, fato que não causa mudanças na estrutura da amostra original (SILVÉRIO *et al.*, 2008).



**Figura 7.** Pirolisador de microforno acoplado na porta de injeção de um cromatógrafo a gás (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

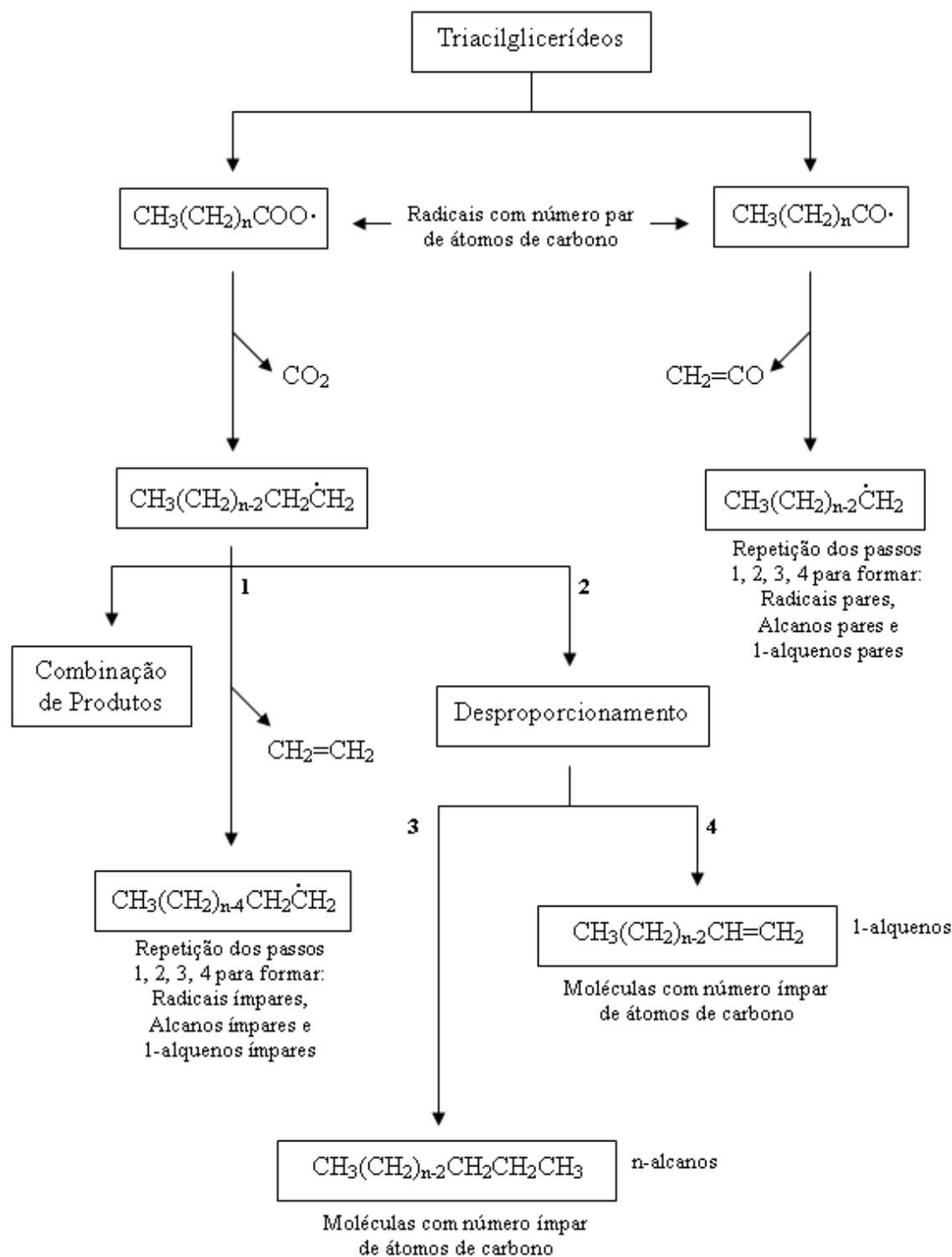
A reprodutibilidade é um dos problemas da técnica. O tamanho, a geometria e a contaminação das amostras são fatores fundamentais que podem interferir na obtenção dos resultados (WAMPLER *et al.*, 1987).

## 5.2. Pirólise do óleo

Estudos de caracterização e determinação da composição química do óleo de babaçu têm sido desenvolvidos por alguns pesquisadores (LIMA *et al.*, 2007; MACHADO *et al.*, 2006). Outros trabalhos apresentaram estudos relacionados à determinação e análise de propriedades físico-químicas do óleo (MACHADO *et al.*, 2006; NASCIMENTO *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 1999).

A pirólise do óleo de babaçu foi estudada em 1981 e em 1983 por Alencar e colaboradores (1983). Em 1981, realizaram estudos da pirólise do óleo na presença de CaO como catalisador obtendo uma mistura de cetonas metílicas de cadeias longas. Em 1983, realizaram estudos do óleo hidrogenado na ausência de catalisador em um reator de vidro, sendo observada a evolução de CO<sub>2</sub> durante o processo pela formação de CaCO<sub>3</sub>. Houve formação predominante (94,46%) de n-alcanos e 1-alquenos com número de átomos de carbono variando entre 6 e 15. Os pesquisadores, considerando os produtos obtidos da pirólise do óleo hidrogenado, propuseram mecanismos de fragmentação para os triacilglicerídeos saturados (Figura 8).

O ácido oléico também foi estudado por pirólise por apresentar uma insaturação na cadeia carbônica. Diferentemente dos outros ácidos graxos, na análise do ácido oléico, foi obtida uma mistura de ciclopentanos, ciclopentenos, ciclohexanos e ciclohexenos com cadeias laterais. As cadeias laterais possuíam estrutura linear, saturada e variando entre 1 e 9 átomos de carbono (ALENCAR *et al.*, 1983).



**Figura 8.** Proposta de fragmentação de triacilglicerídeos saturados por pirólise (Adaptado de ALENCAR *et al.*, 1983).

## 6. Análise por pirólise analítica

A identificação dos compostos gerados na pirólise analítica se dá pela comparação dos espectros de massas dos produtos de pirólise com dados da literatura, biblioteca eletrônica e/ou padrões. Posteriormente à identificação dos produtos e um levantamento bibliográfico sobre a composição e as características das amostras, estas podem ser quantificadas e/ou serem elaboradas propostas de mecanismos de fragmentação em relação à composição original da amostra.

As grandes vantagens da técnica Pi-CG/EM se consistem da variedade de aplicações, da facilidade de interpretação dos dados, do baixo custo em relação a outras técnicas e da possibilidade de análise direta de amostras, ou seja, sem o preparo destas (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

A diversidade da técnica permite sua utilização em diferentes tipos de amostras e classes bem distintas de compostos. Polímeros e macromoléculas são os principais alvos de estudo devido à formação de pequenas moléculas relacionadas com a composição original da amostra (SILVÉRIO *et al.*, 2008). Além destes, podem ser analisados: produtos da madeira, fontes de combustível, ciência forense, obras de arte, amostras geoquímicas e ambientais, amostras biológicas (bactérias, enzimas e esteróides), alimentos e produtos relacionados (SILVÉRIO *et al.*, 2008; WAMPLER, 1995).

# MATERIAIS E MÉTODOS

## 1. Amostragem

As amostras de coco foram coletadas no município de Imperatriz, e as amostras do óleo, extraído de forma artesanal, foram adquiridas no mercado municipal da cidade de Imperatriz (Latitude 5° 31' 32" Sul; Longitude 47° 26' 35" Oeste), Estado do Maranhão (MA), Brasil.

## 2. Preparo das amostras

### 2.1. Óleo

A amostra do óleo foi colocada em estufa a 32 °C e armazenada nessas condições até o momento da análise por Pi-CG/EM.

### 2.2. Amêndoa

O coco de babaçu foi quebrado com um machado, e as amêndoas foram separadas. Posteriormente à quebra, as amêndoas foram armazenadas em estufa à 32 °C até o momento das análises.

A amêndoa possui uma espécie de casca amarronzada e um interior branco. Foi removida a parte amarronzada das amêndoas, e a parte branca cortada em pequenos fragmentos. Os fragmentos foram misturados, homogeneizados e uma massa aproximada de 100 µg foi retirada para análise por Pi-CG/EM.

## 3. Análise por Pi-CG/EM

A pirólise das amostras foi realizada em duplicata em um pirolisador do tipo microforno da Shimadzu, modelo Pyr A-4 acoplado a um cromatógrafo a gás associado a um espectrômetro de massas (CG/EM) Shimadzu, modelo PQ5050A com modo de ionização por impacto de elétrons de 70 eV e faixa de varredura entre 40 e 800 u.m.a.

Cada análise foi realizada com a adição de aproximadamente 100 µg de amostra em um cadinho de platina, sendo posteriormente acoplado no interior do reator. Cada amostra foi submetida à pirólise nas temperaturas de 400, 450,

500, 550, 600, 650 e 700 °C por 10 segundos. Os produtos formados na pirólise foram carreados com He para o sistema CG/EM.

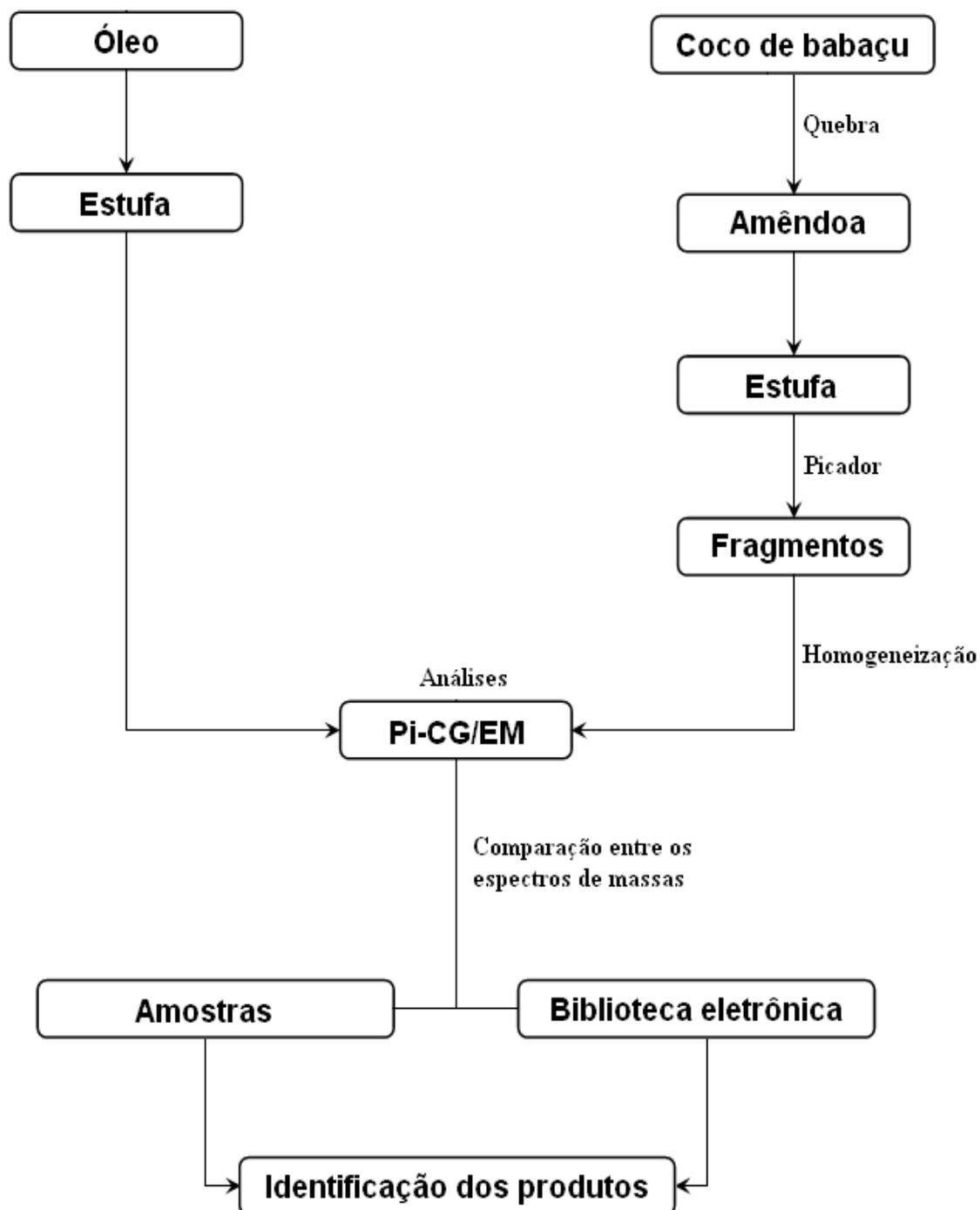
A separação dos produtos de pirólise foi realizada em uma coluna capilar de sílica fundida RTX-5 (5% fenil e 95% dimetilsiloxiano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. A amostra foi injetada no modo split na razão de 1/10 e o gás de arraste a uma vazão de 1 mL/min.

A rampa de aquecimento utilizada nas análises do óleo e da amêndoa permaneceu por 2 min na temperatura inicial de 40 °C e aumentou a uma taxa de 20 °C/min até 300 °C, permanecendo nesta por 10 minutos. A temperatura no detector e na interface CG/EM foi de 290 °C.

#### **4. Identificação dos produtos de pirólise**

Os espectros de massas dos compostos foram obtidos pela integração dos picos nos cromatogramas. Compararam-se os espectros obtidos nas análises com uma base de dados eletrônica da Wiley® (7ª Edição) com mais de 330.000 espectros de massas de diversos tipos de compostos.

## 5. Resumo das atividades realizadas



**Figura 9.** Resumo das atividades de preparo e análise das amostras.

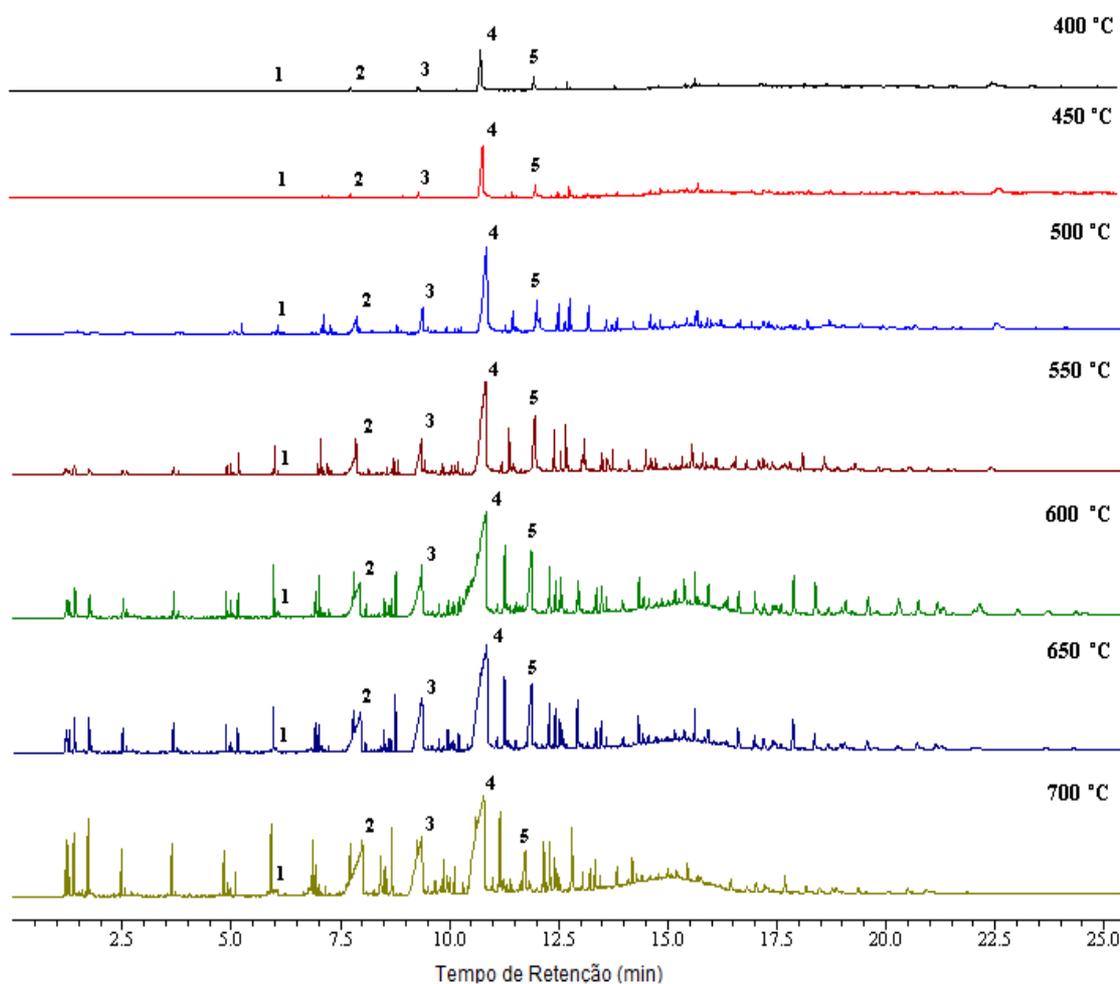
# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 1. Análise do óleo

### 1.1. Temperatura

As amostras do óleo foram pirolisadas em diferentes temperaturas (400 a 700 °C) e os pirogramas foram analisados e comparados com o objetivo de se determinar a melhor temperatura para identificação dos produtos de pirólise e análise dos ácidos graxos.

Os pirogramas obtidos nas diferentes temperaturas apresentaram um mesmo padrão nos picos referentes aos produtos de pirólise e tempos de retenção próximos (Figura 10).



**Figura 10.** Pirogramas do óleo a 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C.

Os produtos de pirólise identificados nas temperaturas mais baixas (400 e 450 °C) foram também observados nas temperaturas mais elevadas (500 a 700 °C). Entretanto, nas menores temperaturas, observou-se menor número de picos nos tempos mais baixos de retenção (0-6 min), como representado na Figura 10.

A formação de um maior número de produtos de pirólise em temperaturas mais elevadas foi devido à maior quantidade de fragmentações e a possibilidade de mais rearranjos durante a pirólise em função da maior energia fornecida à amostra. O fato de se obter um maior número de produtos foi importante para o estudo dos produtos obtidos na pirólise, bem como entender os processos de fragmentação dos ácidos graxos e triacilglicerídeos que compõem o óleo de babaçu.

Nas temperaturas de 600, 650 e 700 °C houve uma elevação acintosa na linha de base dos pirogramas, devido à interação de compostos presentes na amostra com a fase estacionária, gerando assim, picos menos definidos. Isso ocorre possivelmente devido à presença de impurezas na amostra, produtos de oxidação formados durante a extração do óleo, que interagem com a fase estacionária em temperaturas mais elevadas. Essas interações levaram à coeluição de alguns compostos e perda de parte da fase estacionária (sangria).

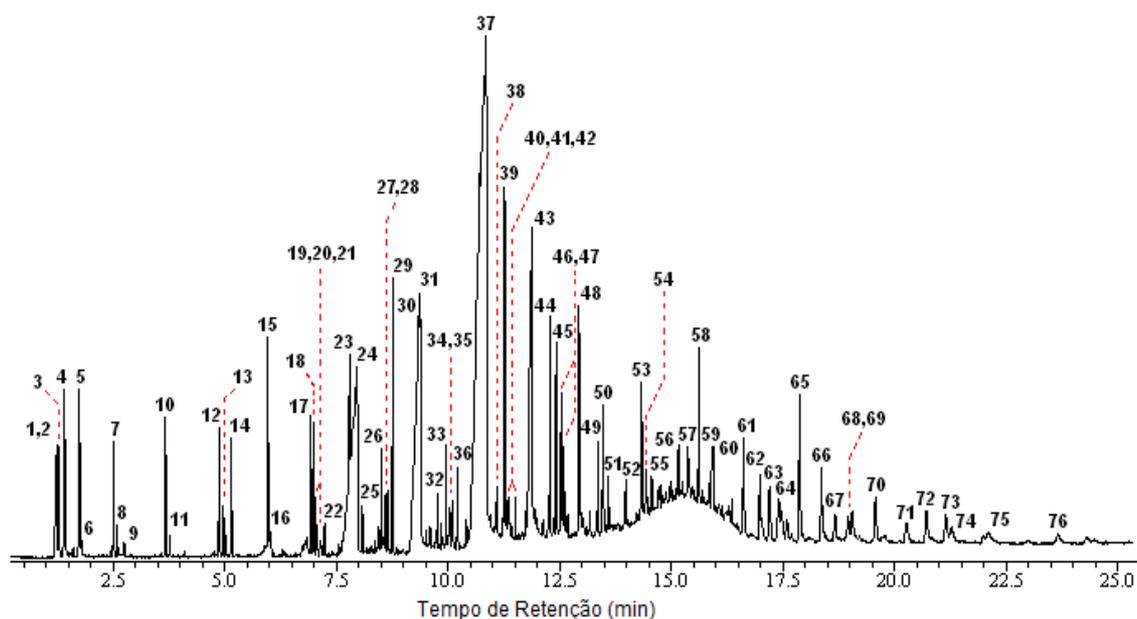
A sangria na coluna e a coeluição de alguns produtos levaram à superposição de alguns picos, que apresentaram tempos de retenção próximos. A elevação acintosa na linha de base e a coeluição dificultaram a integração de alguns picos e agregaram erro na obtenção das áreas relativas dos produtos obtidos na pirólise.

Escolheu-se a temperatura de 650 °C para análise e identificação dos compostos formados durante a pirólise, por apresentar um grande número de produtos de pirólise, como ocorrido nas temperaturas de 600 e 700 °C, porém, com picos bem definidos e com melhor resolução do que os cromatogramas destas temperaturas.

## 1.2. Produtos de pirólise

A pirólise do óleo de babaçu foi realizada e analisada anteriormente por Alencar e colaboradores (1983). Os pesquisadores identificaram diferentes produtos de pirólise, o que era esperado, uma vez que as condições de análise foram diferentes. Em um dos trabalhos, o óleo foi pirolisado na presença de catalisador, e no outro, foi realizada a pirólise do óleo na forma hidrogenada. Diante da ausência de uma análise por pirólise do óleo de babaçu em sua forma natural, fez-se necessário este tipo de estudo.

Foi observado o mesmo perfil nos pirogramas em todas as temperaturas de pirólise analisadas (Figura 10). Na Figura 11, é apresentado em maior escala, um pirograma típico do óleo de babaçu obtido a 650 °C.



**Figura 11.** Pirograma do óleo na temperatura de pirólise de 650 °C.

Os compostos identificados no pirograma da Figura 11 são apresentados na Tabela 4. Foram observados 76 picos e identificados 39 compostos. Destes, foram identificados CO<sub>2</sub>, 8 alcanos, 14 alquenos, 3 cetonas cíclicas, 4 aldeídos, 4 ésteres e 5 ácidos carboxílicos, todos derivados dos ácidos graxos livres e de triacilglicerídeos que compõem o óleo de babaçu. Os outros 37 compostos não puderam ser identificados devido à falta de similaridade dos espectros de massa obtidos com os espectros de referência da biblioteca eletrônica e da literatura.

**Tabela 4.** Produtos de pirólise observados no pirograma do óleo à 650 °C

Pico	t <sub>R</sub> (min)	Pico Base (m/z)	Compostos	Classe de compostos	MM	Fórmula Molecular	Área* (%)
1	1,210	44	dióxido de carbono	óxido	44	CO <sub>2</sub>	0,5
2	1,235	41/42	prop-1-eno	alqueno	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,7
3	1,285	41/56	but-1-eno	alqueno	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,6
4	1,402	55/56	NI				1,3
5	1,743	41/56	hex-1-eno	alqueno	84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1,1
6	1,785	41/57	hexano	alcano	86	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,1
7	2,510	41/56	hept-1-eno	alqueno	98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,7
8	2,593	41/43	heptano	alcano	100	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,2
9	2,743	55/98	ciclohexanona	cetona	98	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0,1
10	3,668	41/43	oct-1-eno	alqueno	112	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0,8
11	3,769	43	octano	alcano	114	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,1
12	4,877	41/43/56	non-1-eno	alqueno	126	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	0,7
13	4,969	43/57	nonano	alcano	128	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,2
14	5,143	55	NI				0,6
15	5,963	41	dec-1-eno	alqueno	140	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1,4
16	6,035	60	ácido hexanóico	ácido carboxílico	116	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0,2
17	6,927	41/43	undec-1-eno	alqueno	154	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,7
18	6,993	43/57	undecano	alcano	156	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	0,7
19	7,043	41/55	undec-2-eno (isômeros)	alqueno	154	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,1
20	7,068	41/57	nonanal	aldeído	142	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	0,2
21	7,152	41/55/98	ciclooctanona	cetona	126	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	0,1
22	7,235	41/54	undeca-1,4-dieno (isômeros)	alqueno	152	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	0,2
23	7,793	41/43	dodec-1-eno	alqueno	168	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,6
24	7,969	41/43/60	ácido octanóico	ácido carboxílico	144	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	10,2
25	8,077	41/54/67	ciclododeceno	alqueno	166	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,2
26	8,502	41/57/127	octanoato de prop-2-enila	éster	184	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0,6
27	8,602	41/43	tridec-1-eno	alqueno	182	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,3
28	8,652	43/57	tridecano	alcano	184	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,4
29	8,760	41/43/57	undecanal	aldeído	170	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	1,6
30	9,343	41/43	NI				0,3
31	9,377	41/60/73	ácido decanóico	ácido carboxílico	172	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	9,5
32	9,760	43/57/127	NI				0,3
33	9,952	41/43/155	decanoato de prop-2-enila	éster	212	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0,7
34	10,043	41/43/57	tetradec-1-eno	alqueno	196	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,4
35	10,093	43/57	tetradecano	alcano	198	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,4
36	10,210	41/43	tridecanal	aldeído	198	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0,5

<b>37</b>	10,860	41/60/73	ácido dodecanóico	ácido carboxílico	200	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	32,1
<b>38</b>	11,085	41/43/155	NI				0,3
<b>39</b>	11,260	41/43	NI				2,4
<b>40</b>	11,327	43/57/183	dodecanoato de etenila	éster	226	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	0,2
<b>41</b>	11,377	41/43/57	heptadecano	alcano	240	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,1
<b>42</b>	11,510	41/43/57	hexadecanal	aldeído	240	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	0,3
<b>43</b>	11,877	43/60/73	ácido tetradecanóico	ácido carboxílico	228	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	5,9
<b>44-55</b>	12,2-14,6		NI				9,4
<b>56</b>	15,160	41/43/55	(Z)-octadec-9-enoato de 3-hidroxipropila	éster	340	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub>	0,3
<b>57</b>	15,360	43/57/71	tricosan-12-ona	cetona	338	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O	0,3
<b>58-76</b>	15,6-23,7		NI				11,5

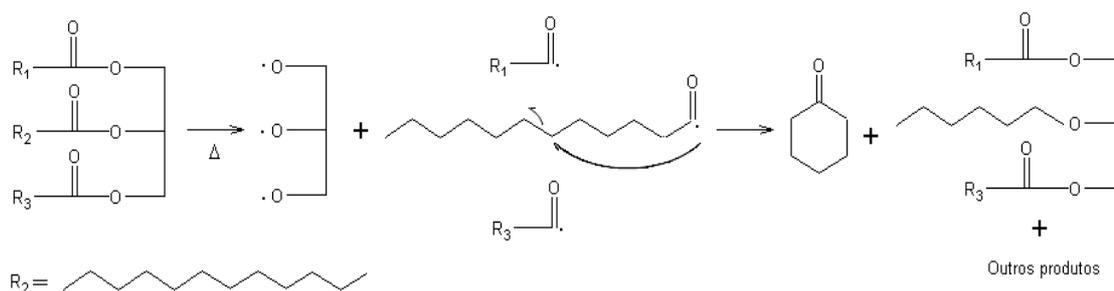
\* Considerando a soma da área relativa de 74% dos produtos de pirólise identificados e 26% dos produtos não identificados.

A presença de CO<sub>2</sub> (pico 1), também observada por Alencar e colaboradores (1983), deve-se à descarboxilação dos ácidos graxos ocorrida durante a pirólise.

Os n-alcanos e 1-alquenos identificados por Alencar e colaboradores (1983) na análise do óleo de babaçu hidrogenado também foram em parte identificados por este trabalho. Os alcanos identificados têm entre 6 e 17 átomos de carbono, e possuem estrutura de cadeia linear (picos 6, 8, 11, 13, 18, 28, 35 e 41). Já os alquenos, possuem insaturação na posição 1, não têm ramificações e cadeia contendo de 3 a 14 átomos de carbono (picos 2, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 23, 27 e 34). No caso dos alquenos, houve exceção à regra da insaturação na posição 1 com a formação de três compostos (picos 19, 22 e 25). Os n-alcanos e 1-alquenos formados com número ímpar de átomos de carbono são derivados de radicais do tipo RCOO· da pirólise de triacilglicerídeos, com eliminação de CO<sub>2</sub> e seguidas eliminações de moléculas de eteno ou pelo de desproporcionamento. Já os compostos com número par de átomos de carbono, são formados a partir de radicais do tipo RCO· da pirólise de triacilglicerídeos, seguindo com perda de ceteno (CH<sub>2</sub>=CO) e com posteriores perdas de eteno (ALENCAR *et al.*, 1983).

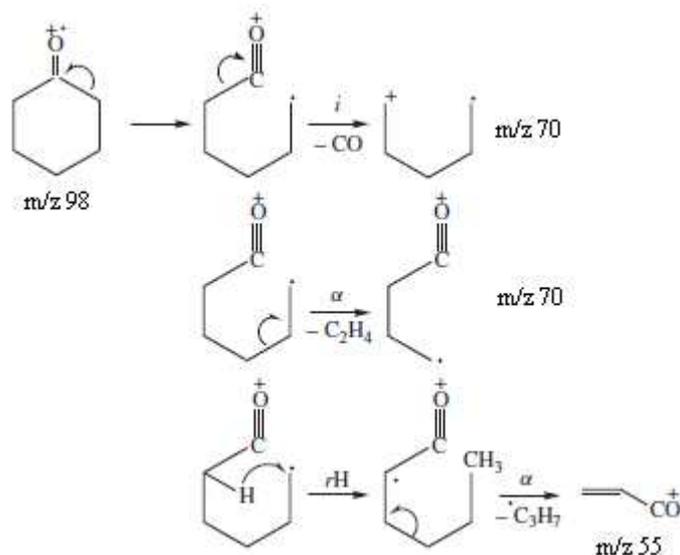
Os principais fragmentos observados nos espectros de massas dos alcanos foram de  $m/z$  41, 43 e 57, e 41 e 55 para os alquenos. Para os alcanos, são formados principalmente íons do tipo  $[C_nH_{2n+1}]^+$  e para os alquenos íons do tipo  $[C_nH_{2n-1}]^+$ . Isto se deve à perda de 14 u.m.a. referente às unidades  $CH_2$  pela clivagem C-C em alcanos e C=C em alquenos (DASS, 2007).

As cetonas identificadas foram ciclohexanona (pico 9), ciclooctanona (pico 21) e tricosan-12-ona (pico 57). As cetonas cíclicas formadas de 5 e 6 átomos de carbono, foram também observadas por Alencar e colaboradores (1983) na pirólise do ácido oléico. A formação das cetonas cíclicas é derivada de radicais do tipo  $RCO\cdot$  da pirólise de triacilglicerídeos e de ácidos graxos (ALENCAR *et al.*, 1983). Posteriormente, ocorre a ciclização através da homólise dividindo a cadeia carbônica dos radicais (POUTSMA, 2000). O esquema da reação descrita é apresentado na Figura 12 para o radical triacilglicerídeo do ácido dodecanóico.



**Figura 12.** Formação da ciclohexanona a partir do radical triacilglicerídeo do ácido dodecanóico.

Os principais fragmentos observados nos espectros de massas das cetonas foram de  $m/z$  41, 55 e 98 referente à ciclohexanona e à ciclooctanona e, 43, 57 e 71 referente à tricosan-12-ona. Os fragmentos observados para as duas primeiras são característicos de cetonas cíclicas e essa fragmentação pode se dar de três formas. Pela eliminação de CO, eliminação de alqueno ou rearranjo de H $\cdot$  como apresentado na Figura 13. Para a tricosan-12-ona, os fragmentos são característicos de alcanos devido à grande cadeia carbônica saturada que a compõe.



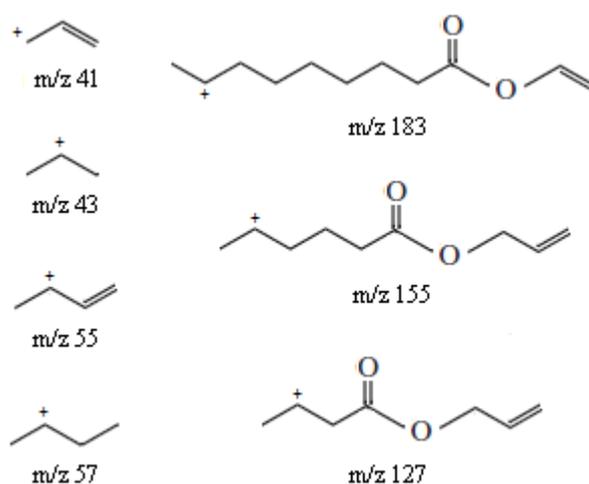
**Figura 13.** Fragmentação da ciclohexanona (DASS, 2007).

Os aldeídos identificados foram nonanal (pico 20), undecanal (pico 29), tridecanal (pico 36) e hexadecanal (pico 42). Os aldeídos com número par de átomos de carbono são formados a partir de radicais do tipo RCO<sup>•</sup> de triacilglicerídeos com posterior ligação de H<sup>•</sup> abstraído de outra molécula. Já os aldeídos com número ímpar de átomos de carbono são derivados de radicais RCO<sup>•</sup> de triacilglicerídeos e homólise no último carbono da cadeia, com posterior ligação de H<sup>•</sup> abstraído de outra molécula (ALENCAR *et al.*, 1983; POUTSMA, 2000).

Os principais fragmentos observados nos espectros de massas dos aldeídos foram de *m/z* 41, 43 e 57, característicos das partes hidrocarbônicas que compõem os aldeídos identificados. Os aldeídos apresentaram ainda o fragmento de *m/z* 44 devido ao rearranjo de McLafferty, porém observados em menor intensidade, não sendo os picos de maior destaque (DASS, 2007).

Os ésteres identificados foram o octanoato de prop-2-enila (pico 26), decanoato de prop-2-enila (pico 33), decanoato de etenila (pico 40) e (Z)-octadec-9-enoato de 3-hidroxipropila (pico 56). Os ésteres formados são derivados da abstração de H<sup>•</sup> dos ácidos graxos, e de radicais do tipo RCOO<sup>•</sup> de triacilglicerídeos com posterior ligação de outros radicais formados durante a pirólise (ALENCAR *et al.*, 1983; POUTSMA, 2000). Os únicos radicais presentes nos ésteres identificados foram etenil e prop-2-enil devido à estabilidade desses radicais pela conjugação do elétron livre com a dupla ligação.

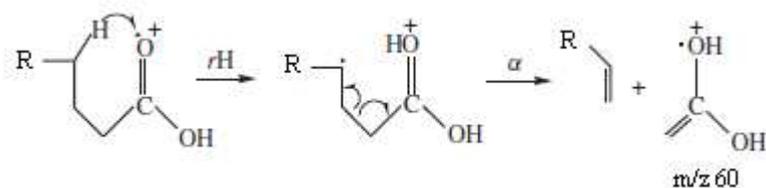
Os principais fragmentos (Figura 14) observados nos espectros de massas dos ésteres foram de  $m/z$  41, 43, 55 e 57, derivados das partes hidrocarbônicas, e 127, 155 e 183, derivados das partes contendo a função éster. Os resultados permitem sugerir que, ocorre a perda do fragmento de  $m/z$  43 no caso do éster decanoato de etenila formando o fragmento de  $m/z$  183, perda do fragmento de  $m/z$  57 no caso dos ésteres octanoato de prop-2-enila e decanoato de prop-2-enila formando os fragmentos  $m/z$  de 127 e 155, respectivamente e, perda de  $H_2$  do fragmento de  $m/z$  57 gerando o fragmento de  $m/z$  55 no caso do éster (Z)-octadec-9-enoato de 3-hidroxi-propila.



**Figura 14.** Picos base dos fragmentos obtidos do EM dos ésteres identificados na pirólise do óleo na temperatura de 650 °C.

Os ácidos carboxílicos identificados foram hexanóico (pico 16), octanóico (pico 24), decanóico (pico 31), dodecanóico (pico 37) e tetradecanóico (pico 43). Não foram identificados os ácidos hexadecanóico e octadec-9-enóico, também presentes na composição original do óleo (ALENCAR *et al.*, 1983; MACHADO *et al.*, 2006). Os ácidos carboxílicos são gerados da pirólise dos triacilglicerídeos, além de já estarem presentes livremente na amostra.

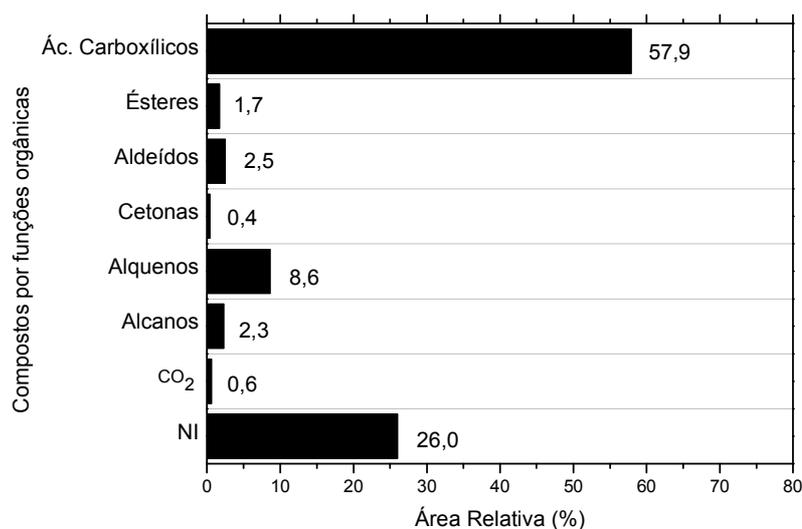
Os principais fragmentos observados nos espectros de massas dos ácidos foram de  $m/z$  41 e 43, derivados das partes hidrocarbônicas por clivagem alfa, e 60, derivado do rearranjo de McLafferty, como representado no esquema da Figura 15 (DASS, 2007).



**Figura 15.** Rearranjo de McLafferty em ácidos carboxílicos (Adaptado de DASS, 2007).

Os 37 compostos não identificados são ésteres e cetonas derivados dos rearranjos de grandes fragmentos e correspondem a 26% de todos os produtos de pirólise. Nas análises foram observados fragmentos característicos nos espectros de massas, relativos a essas funções orgânicas, em altas massas molares e altos tempos de retenção. Estes compostos apresentaram fragmentos de razão  $m/z$  43, 57 e 71, característicos de alcanos, 41 e 55 de alquenos, 55 e 98 de cetonas, 127 e 155 de prop-2-enil ésteres e 183 de etenil ésteres.

Os compostos formados em maior quantidade na pirólise do óleo foram os ácidos graxos, seguido dos não identificados, dos alquenos, aldeídos, alcanos, ésteres,  $\text{CO}_2$  e com menor porcentagem, as cetonas cíclicas, como apresentado na Figura 16.



**Figura 16.** Abundância relativa dos compostos por funções orgânicas do óleo pirolisado na temperatura de 650 °C.

### **1.3. Ácidos graxos**

A técnica Pi-CG/EM se mostrou eficiente para o estudo da pirólise do óleo de babaçu, permitindo identificar a maioria dos produtos e propor mecanismos de fragmentação de triacilglicerídeos e ácidos graxos por degradação térmica.

Apesar dos bons resultados obtidos na identificação dos produtos de pirólise, a técnica se mostrou limitada para a análise dos ácidos graxos, uma vez que não foram identificados alguns ácidos presentes na composição original do óleo em nenhuma das temperaturas estudadas.

Os ácidos identificados nas análises foram: (1) hexanóico, (2) octanóico, (3) decanóico, (4) dodecanóico e (5) tetradecanóico. Na Figura 10 são mostrados apenas quatro ácidos graxos encontrados no óleo de babaçu de acordo com o Codex Alimentarius (2009).

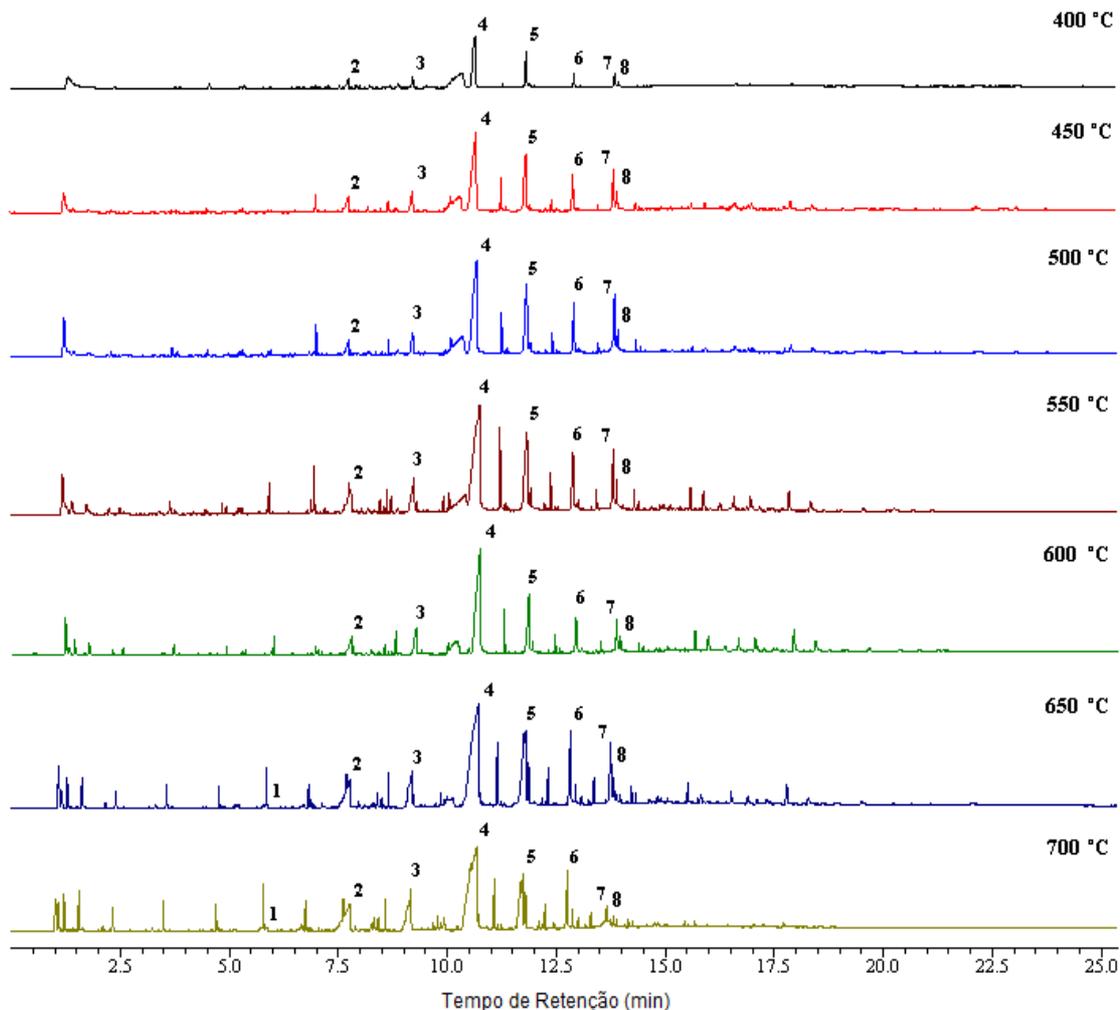
## **2. Análise da amêndoa**

### **2.1. Temperatura**

Não foi encontrado nenhum estudo na literatura relacionado à análise da amêndoa de babaçu pela técnica Pi-CG/EM.

Na análise da amêndoa, os pirogramas obtidos nas diferentes temperaturas (Figura 17) apresentaram um mesmo padrão nos picos referentes aos produtos de pirólise e tempos de retenção similares.

Os pirogramas da amêndoa, diferentemente dos pirogramas do óleo, apresentaram os mesmos compostos em todas as temperaturas estudadas, ou seja, o número de produtos formados foi o mesmo independentemente da energia fornecida à amostra durante a pirólise. As exceções foram as menores intensidades observadas nos pirogramas de 400, 500 e 550 °C em menores tempos de retenção (2-6 min) e nos picos dos pirogramas de 400, 450, 500 e 700 °C em maiores tempos de retenção (15-19 min).



**Figura 17.** Pirogramas da amêndoa a 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 °C.

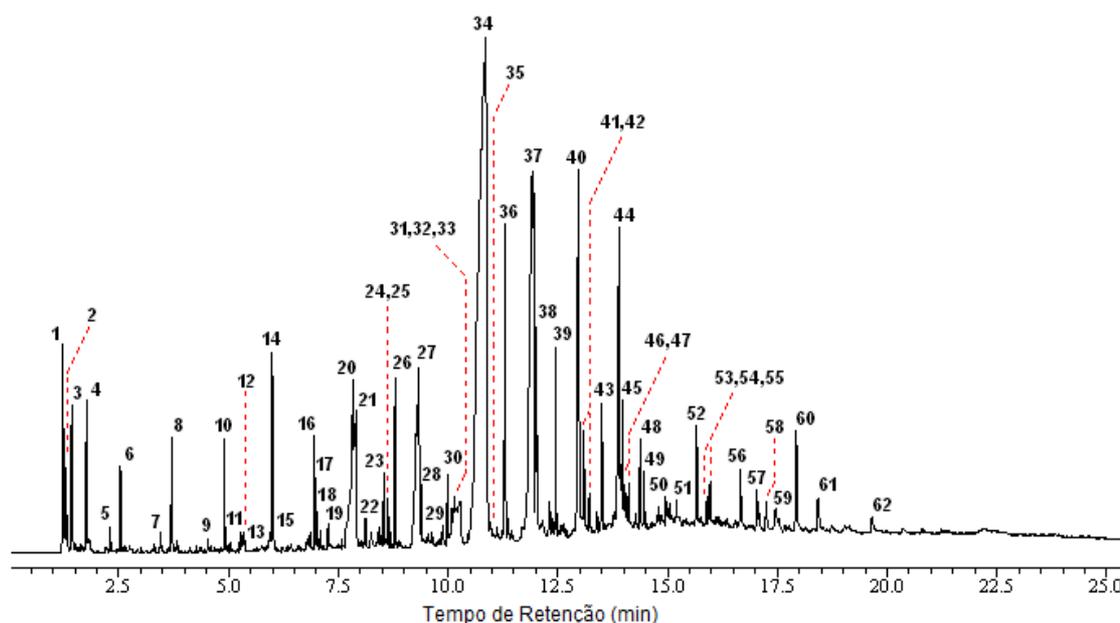
Os pirogramas da amêndoa não apresentaram elevação acintosa na linha de base como o ocorrido na análise do óleo. A elevação na linha de base, presente nos cromatogramas do óleo e ausente nos da amêndoa, pode ser atribuída principalmente ao fato da amêndoa não estar contaminada com o mesmo tipo de impureza que o óleo. A ausência dessas impurezas evitou a perda de parte da fase estacionária por volatilização e a coeluição de compostos na análise da amêndoa de babaçu.

As boas resoluções apresentadas pelos pirogramas da amêndoa facilitaram a integração dos picos e conseqüentemente, a obtenção de áreas relativas precisas dos produtos de pirólise.

O pirograma correspondente à temperatura de pirólise de 650 °C foi o escolhido para a identificação dos compostos formados com o objetivo de se comparar com os resultados obtidos na análise do óleo.

## 2.2. Produtos de pirólise

Foi observado o mesmo perfil nos pirogramas em todas as temperaturas de pirólise analisadas (Figura 17). Na Figura 18, é apresentado em maior escala, um pirograma típico da amêndoa de babaçu obtido na temperatura de pirólise de 650 °C.



**Figura 18.** Pirograma da amêndoa na temperatura de pirólise de 650 °C.

Os compostos identificados no pirograma da Figura 18 são apresentados na Tabela 5. Foram observados 62 picos e identificados 43 compostos. Destes, foram identificados CO<sub>2</sub>, 2 alcanos, 14 alquenos, 2 alcoóis, 4 cetonas, 4 aldeídos, 3 ésteres, 5 amidas e 8 ácidos carboxílicos, todos derivados de triacilglicerídeos e ácidos graxos que compõem o óleo presente na amêndoa, além de proteínas e carboidratos que compõem a torta. Os outros 19 compostos não puderam ser identificados devido à falta de similaridade dos espectros de massas obtidos em relação aos espectros da biblioteca eletrônica e da literatura.

**Tabela 5.** Produtos de pirólise observados no pirograma da amêndoa à 650 °C

Pico	t <sub>R</sub> (min)	Pico Base (m/z)	Compostos	Classe de compostos	MM	Fórmula Molecular	Área* (%)
1	1,227	44	dióxido de carbono	óxido	44	CO <sub>2</sub>	2,5
2	1,302	41/56	but-1-eno	alqueno	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0,6
3	1,427	55/56	NI				1,2
4	1,760	41/56	hex-1-eno	alqueno	84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1,1
5	2,302	43/74	1-hidroxiopropan-2-ona	cetona	74	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,2
6	2,535	41/56	hept-1-eno	alqueno	98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,6
7	3,443	91/92	metilbenzeno	alqueno	92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,2
8	3,702	41/43	oct-1-eno	alqueno	112	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0,9
9	4,527	41/43/98	2-furilmetanol	álcool	98	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,1
10	4,910	41/43/56	non-1-eno	alqueno	126	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	0,6
11	5,243	55/84	(5H)-furan-2-ona	cetona	84	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0,1
12	5,285	42/43/70	α-ciclopropilmetanal	aldeído	70	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,2
13	5,352	42/55/98	2-metilciclopentanona	cetona	98	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0,2
14	5,993	41/56	dec-1-eno	alqueno	140	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1,2
15	6,027	60	ácido hexanóico	ácido carboxílico	116	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0,1
16	6,960	41/43	undec-1-eno	alqueno	154	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,7
17	7,027	43/57	undecano	alcano	156	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	0,2
18	7,102	41/57	nonanal	aldeído	142	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	0,1
19	7,268	41/54	undeca-1,4-dieno (isômeros)	alqueno	152	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	0,1
20	7,827	41/43	dodec-1-eno	alqueno	168	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,5
21	7,910	41/43/60	ácido octanóico	ácido carboxílico	144	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	5,6
22	8,110	41/54	ciclododeceno (isômeros)	alqueno	166	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,2
23	8,535	41/57/127	octanoato de prop-2-enila	éster	184	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0,5
24	8,635	41/43	tridec-1-eno	alqueno	182	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,3
25	8,685	43/57	tridecano	alcano	184	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,1
26	8,793	41/43/57	undecanal	aldeído	170	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	1,1
27	9,343	41/60/73	ácido decanóico	ácido carboxílico	172	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	5,8
28	9,385	41/43/55	tetradec-1-eno	alqueno	196	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,4
29	9,877	41/55	NI				0,2
30	9,993	41/43/155	decanoato de prop-2-enila	éster	212	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0,5
31	10,085	41/43	pentadec-1-eno	alqueno	210	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0,1
32	10,143	43/58	tridecan-2-ona	cetona	198	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0,3
33	10,268	57/60/73	1,6-anidro-β-D-glucopiranosose (Levoglucosan)	álcool	162	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	0,6
34	10,860	43/60/73	ácido dodecanóico	ácido carboxílico	200	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	35,2
35	10,893	59/72/100	4-metilpentanamida	amida	115	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	0,4

<b>36</b>	11,293	41/43/57	NI					2,5
<b>37</b>	11,943	43/60/73	ácido tetradecanóico	ácido carboxílico	228	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>		13,2
<b>38</b>	12,010	59/72	dodecanamida	amida	199	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO		1,8
<b>39</b>	12,452	41/43/57	NI					1,4
<b>40</b>	12,968	41/60/73	ácido hexadecanóico	ácido carboxílico	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>		5,0
<b>41</b>	13,085	43/59/72	tetradecanamida	amida	227	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO		0,7
<b>42</b>	13,218	41/43/112	NI					0,3
<b>43</b>	13,510	41/43/57	NI					0,9
<b>44</b>	13,893	41/43/55	ácido octadec-9-enóico	ácido carboxílico	282	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>		3,6
<b>45</b>	13,968	43/60/73	ácido octadecanóico	ácido carboxílico	284	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>		0,9
<b>46</b>	14,027	41/111	NI					0,3
<b>47</b>	14,110	59/72	hexadecanamida	amida	255	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO		0,3
<b>48</b>	14,368	41/55	octadec-9-enal	aldeído	266	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O		0,7
<b>49</b>	14,468	41/43/57	octadecanoato de prop-2-enila	éster	324	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>		0,4
<b>50</b>	14,960	59/72	octadec-9-enamida	amida	281	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO		0,2
<b>51-62</b>	15,2-19,7		NI					5,4

\* Considerando a soma da área relativa de 88% dos produtos de pirólise identificados e 12% dos produtos não identificados.

A presença de CO<sub>2</sub> (pico 1), também observada na análise do óleo, deve-se à descarboxilação dos ácidos graxos ocorrida durante a pirólise.

Os n-alcanos e 1-alquenos identificados por Alencar e colaboradores (1983) na análise do óleo de babaçu hidrogenado também foram em parte identificados na análise da amêndoa. Os compostos formados foram undecano (pico 17) e tridecano (pico 25). Foram identificados 14 alquenos, sendo os mesmos identificados na análise do óleo (picos 2, 4, 6, 8, 10, 14, 16, 19, 20, 22, 24 e 28), com exceção do metilbenzeno (pico 7) e pentadec-1-eno (pico 31). Os n-alcanos e 1-alquenos formados com número ímpar de átomos de carbono são derivados de radicais do tipo RCOO· da pirólise de triacilglicerídeos. Após a formação do radical, ocorre a eliminação de CO<sub>2</sub> e eliminações sucessivas de eteno ou desproporcionamento, como ocorrido na formação do pentadec-1-eno. Com número par de átomos de carbono, são formados radicais do tipo RCO· da pirólise de triacilglicerídeos, seguido de perda de ceteno (H<sub>2</sub>C=CO) e eliminações sucessivas de eteno (ALENCAR *et al.*, 1983).

Os principais fragmentos observados nos espectros de massas dos alcanos foram de  $m/z$  41, 43 e 57. Para os alquenos foram observados os fragmentos de  $m/z$  41 e 55. A formação do íon tropílio ( $m/z$  91) foi observada para o metilbenzeno como fragmento principal.

Os alcoóis identificados foram o 2-furilmetanol (pico 9) e o 1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosose (pico 33), mais conhecido como levoglucosan. Estes alcoóis são derivados da pirólise de carboidratos presentes na composição da amêndoa.

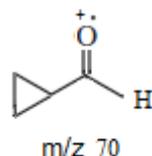
Os principais fragmentos observados nos espectros dos alcoóis foram de  $m/z$  41, 43 e 57, derivados das partes hidrocarbônicas saturadas, e  $m/z$  60 e 73, típicos de carboidratos de baixa massa molar na espectrometria de massas por impacto de elétrons (EVANS *et al.*, 1984).

As cetonas formadas na pirólise da amêndoa são de origem diferente das formadas na pirólise do óleo. Nas pirólises da amêndoa não foram formadas cetonas cíclicas derivadas da pirólise dos ácidos graxos e dos triacilglicerídeos, diferente do ocorrido com o óleo. As espécies formadas (picos 5, 11, 13 e 32) são derivadas de carboidratos presentes na composição da amêndoa.

Os principais fragmentos observados nos espectros das cetonas foram de  $m/z$  43, derivado das partes hidrocarbônicas saturadas, 55, característico de cetonas cíclicas, e 74, 84 e 98, correspondente aos íons moleculares.

Os aldeídos identificados foram nonanal (pico 18) e undecanal (pico 26), também identificados na análise do óleo, octadec-9-enal (pico 48) e  $\alpha$ -ciclopropilmetanal (pico 12). O octadec-9-enal é formado a partir da pirólise de triacilglicerídeos, que dão origem a radicais do tipo  $\text{RCO}\cdot$ , e do ácido oléico, pela eliminação de  $\text{HO}\cdot$ . A etapa final se dá pela ligação de um radical  $\text{H}\cdot$  abstraído de outro radical (ALENCAR *et al.*, 1983; POUTSMA, 2000). O  $\alpha$ -ciclopropilmetanal é derivado da pirólise de carboidratos. Já o nonanal e o undecanal são formados como apresentado na análise do óleo, para aldeídos com número ímpar de átomos de carbono.

Os principais fragmentos observados nos espectros de massas dos aldeídos foram de  $m/z$  41, 43, 55 e 57, de hidrocarbonetos, e de  $m/z$  70, relativo ao íon molecular do  $\alpha$ -ciclopropilmetanal (Figura 19).



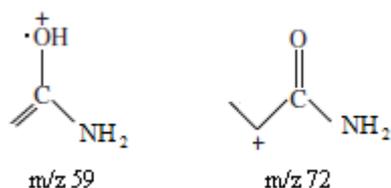
**Figura 19.** Fragmento  $m/z$  70 presente no EM do aldeído  $\alpha$ -ciclopropilmetanal na pirólise da amêndoa à 650 °C.

Os ésteres identificados foram octanoato de prop-2-enila (pico 23) e decanoato de prop-2-enila (pico 30), também presentes na análise do óleo, além do octadecanoato de prop-2-enila (pico 49). Os ésteres formados são derivados da abstração de H $\cdot$  dos ácidos graxos e de radicais do tipo RCOO $\cdot$  de triacilglicerídeos, com posterior ligação do radical prop-2-enil gerado durante a pirólise (ALENCAR *et al.*, 1983; POUTSMA, 2000).

Os principais fragmentos (Figura 14) observados nos espectros de massas dos ésteres foram de  $m/z$  41, 43 e 57, das partes hidrocarbônicas, e 127 e 155, das partes contendo a função éster. Ocorre a perda do fragmento de  $m/z$  43 no caso do éster decanoato de etenila formando o fragmento de  $m/z$  183 presente nos compostos não identificados, e perda dos fragmentos de  $m/z$  57 no caso dos ésteres octanoato de prop-2-enila e decanoato de prop-2-enila formando os fragmentos de  $m/z$  127 e 155, respectivamente.

As amidas identificadas foram a 4-metilpentanamida (pico 35), dodecanamida (pico 38), tetradecanamida (pico 41), hexadecanamida (pico 46) e octadec-9-enamida (pico 49). Com exceção da 4-metilpentanamida, todas as amidas são derivadas dos ácidos graxos de maior massa molar e triacilglicerídeos. A formação dessas amidas se dá pela presença de radicais do tipo RCO $\cdot$  de ácidos graxos e triacilglicerídeos durante a pirólise (ALENCAR *et al.*, 1983). Em seguida, ocorre a ligação de radicais  $\cdot$ NH $_2$  gerados na pirólise de proteínas presentes na composição da amêndoa.

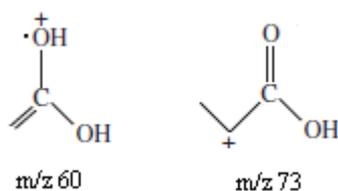
Os principais fragmentos observados nos espectros de massas das amidas foram de  $m/z$  43, referente à parte hidrocarbônica. Já os fragmentos 59 e 72 (Figura 20) são relativos a um rearranjo de McLafferty e a uma clivagem alfa, respectivamente (DASS, 2007).



**Figura 20.** Fragmentos  $m/z$  59 e 72 presentes no EM das amidas na pirólise da amêndoa à 650 °C.

Os ácidos carboxílicos identificados foram o hexanóico (pico 15), octanóico (pico 21), decanóico (pico 27), dodecanóico (pico 34), tetradecanóico (pico 37), hexadecanóico (pico 40), octadec-9-enóico (pico 44) e octadecanóico (pico 45). Não foi identificado o ácido octadec-9,12-dienóico, presente na composição original do óleo de babaçu segundo alguns autores (LIMA *et al.*, 2007; MACHADO *et al.*, 2006), e ausente segundo Alencar e colaboradores (1983). Os ácidos carboxílicos são gerados da pirólise dos triacilglicerídeos, além de já estarem presentes livremente no óleo.

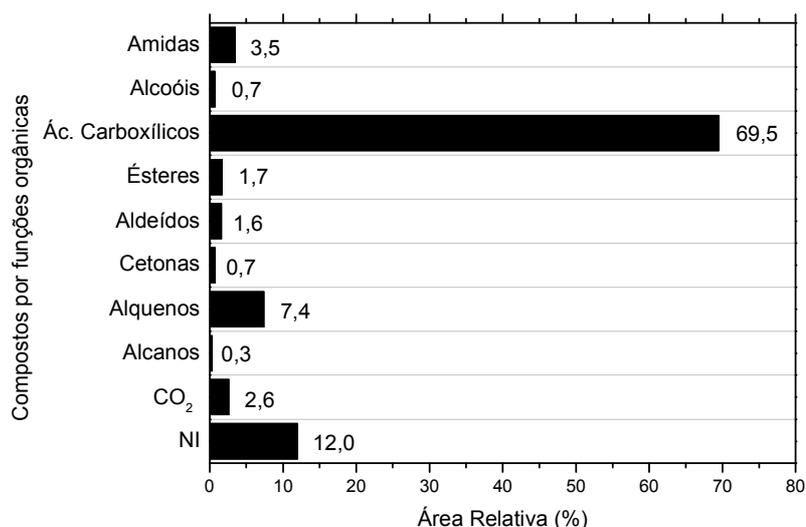
Os principais fragmentos observados para os ácidos foram de  $m/z$  41, 43 e 57, pelas partes hidrocarbônicas, 60, pelo rearranjo de McLafferty, e 73, pela clivagem alfa com rearranjo de hidrogênio, como na Figura 21 (DASS, 2007).



**Figura 21.** Fragmentos  $m/z$  60 e 73 presentes no EM dos ácidos carboxílicos na pirólise da amêndoa à 650 °C.

Os 19 compostos não identificados são ésteres, cetonas e amidas derivados dos rearranjos de grandes fragmentos. Nos espectros de massas destes compostos foram observados fragmentos de  $m/z$  43, 57 e 71, característicos de alcanos, 41 e 55, de alquenos, 55 e 98, de cetonas, 127 e 155, de prop-2-enil ésteres, 183, de etenil ésteres e, 59 e 72, de amidas.

Os compostos presentes em maior quantidade na pirólise da amêndoa foram: os ácidos graxos, os compostos não identificados, alquenos, amidas, CO<sub>2</sub>, ésteres, aldeídos, cetonas, alcoóis e os alcanos com menor porcentagem (Figura 22).



**Figura 22.** Abundância relativa dos compostos por funções orgânicas da amêndoa pirolisada na temperatura de 650 °C.

Os alcoóis e amidas foram identificados devido à presença de proteínas e carboidratos presentes na amêndoa, e ausentes no óleo.

Os aldeídos formados são derivados de ácidos graxos e triacilglicerídeos, como no óleo, e de carboidratos presentes na amêndoa.

As cetonas geradas na pirólise das amêndoas são de origem distinta às formadas na pirólise do óleo. No óleo, são provenientes de ácidos graxos e triacilglicerídeos, e na amêndoa, oriundas de carboidratos como a (5H)-furan-2-ona, identificada em análises de madeira de *Eucalyptus* (NUNES *et al.*, 2010).

### 2.3. Ácidos graxos

A técnica se mostrou eficiente para o estudo da pirólise da amêndoa de babaçu em diferentes temperaturas, possibilitando a identificação da maioria dos produtos formados durante a pirólise, e para a análise dos ácidos graxos.

Os ácidos identificados nas análises foram: (1) hexanóico, (2) octanóico, (3) decanóico, (4) dodecanóico, (5) tetradecanóico, (6) hexadecanóico, (7) octadec-9-enóico e (8) octadecanóico. Os únicos ácidos não identificados foram o ácido hexanóico entre as temperaturas de 400 e 600 °C e, o ácido octadec-9,12-dienóico em nenhuma das temperaturas estudadas. Na Figura 17 foram observados sete ácidos graxos que compõem o óleo de babaçu de acordo com o Codex Alimentarius (2009).

Na Tabela 6 são apresentadas as porcentagens de área relativa de cada ácido graxo em todas as temperaturas de pirólise.

**Tabela 6.** Ácidos graxos identificados na amêndoa nas diferentes temperaturas

Pico	Compostos	Área <sup>a</sup> (%) a diferentes temperaturas (°C)							Codex <sup>b</sup>
		400	450	500	550	600	650	700	
1	Ác. Caprótico	-	-	-	-	-	0,1	0,7	-
2	Ác. Caprílico	6,6	5,6	5,1	6,0	6,1	8,1	14,1	2,6 - 7,3
3	Ác. Cáprico	6,5	6,4	5,9	7,8	8,0	8,4	9,2	1,2 - 7,6
4	Ác. Láurico	52,8	51,9	46,8	50,0	53,8	50,7	51,0	40,0 - 55,0
5	Ác. Mirístico	18,2	17,8	17,6	17,5	17,7	19,0	15,5	11,0 - 27,0
6	Ác. Palmítico	6,2	7,5	9,2	7,8	7,3	7,2	6,9	5,2 - 11,0
7	Ác. Oléico	6,9	8,5	13,1	8,7	5,5	5,2	1,8	9,0 - 20,0
8	Ác. Esteárico	2,8	2,3	2,3	2,2	1,6	1,3	0,8	1,8 - 7,4
9	Ác. Linoléico	-	-	-	-	-	-	-	1,4 - 6,6

<sup>a</sup> Considerando a soma das áreas relativas dos ácidos graxos como a área total (100%) para cada temperatura de pirólise.

<sup>b</sup> Codex Alimentarius (2009).

Os ácidos graxos presentes no óleo de babaçu são nove de acordo com White e, oito de acordo com Rossel e com o Codex (CODEX ALIMENTARIUS, 2009; MACHADO *et al.*, 2006). Dos ácidos identificados (1-8) na amêndoa, seis (1-3;7-9) apresentaram valores de porcentagem (área relativa) fora das faixas de valores do Codex (Tabela 6).

Os ácidos que apresentaram valores incompatíveis com o Codex foram: caprótico, nas temperaturas de 650 e 700 °C, caprílico, também em 650 e 700 °C, cáprico, entre 550 e 700 °C, oléico em todas as temperaturas, com exceção de 500 °C, esteárico, de 600 a 700 °C e, linoléico, em todas as temperaturas estudadas (Tabela 6).

O ácido *trans*-Oléico não foi identificado, pois não está presente no óleo de babaçu. Este foi identificado por Machado e colaboradores (2006) (Tabela 7) devido ao fato das análises terem sido realizadas com a gordura hidrogenada do óleo. A hidrogenação para obtenção da gordura a partir do óleo aumentou o teor do ácido esteárico, diminuiu o teor de ácido *cis*-oléico e proporcionou uma isomerização com a formação do ácido *trans*-Oléico. Essa formação de isômeros *trans* durante a hidrogenação parcial dos óleos é

proporcional às condições drásticas estabelecidas durante o processamento, como altas temperatura e pressão (MACHADO *et al.*, 2006).

A temperatura de 500 °C (Tabela 6) foi a única em que todos os ácidos graxos identificados apresentaram porcentagem de área relativa dentro da faixa de valores do Codex Alimentarius (2009), com exceção do ácido Linoléico, não identificado em nenhuma temperatura. Diante do observado, considerou-se a temperatura de pirólise de 500 °C ideal para a identificação dos ácidos graxos presentes no óleo de babaçu através da análise da amêndoa.

Os resultados obtidos dos ácidos graxos na temperatura de 500 °C apresentaram também ótimos resultados em relação à literatura, como apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7.** Composição química do óleo por diferentes autores e por este trabalho

Ácidos graxos	Contribuição (%)							Codex <sup>a</sup>
	Martin e Guichard (1979) <sup>b</sup>	Alencar <i>et al.</i> (1983)	White (1992) <sup>b</sup>	Rossel (1993) <sup>b</sup>	Machado <i>et al.</i> (2006)*	Este Trabalho		
Capróico (C6:0)	-	-	0,4	-	0,04	0,06	-	-
Caprílico (C8:0)	-	-	5,3	5,5	4,74	5,08	5,1	2,6 - 7,3
Cáprico (C10:0)	-	5,0	5,9	5,5	5,17	5,37	5,9	1,2 - 7,6
Láurico (C12:0)	44,0 - 47,0	48,5	44,2	43,0	44,96	44,13	46,8	40,0 - 55,0
Mirístico (C14:0)	15,0 - 18,0	20,0	15,8	16,0	16,91	16,02	17,6	11,0 - 27,0
Palmítico (C16:0)	6,0 - 9,0	11,0	8,6	9,0	9,7	10,49	9,2	5,2 - 11,0
Esteárico (C18:0)	3,0 - 5,0	3,5	2,9	3,5	11,44	11,84	2,3	1,8 - 7,4
<i>cis</i> -Oléico (C18:1)	12,0 - 16,0	10,0	15,1	15,0	3,17	0,48	13,1	9,0 - 20,0
<i>trans</i> -Oléico (C18:1)	-	-	-	-	3,83	6,49	-	-
Linoléico (C18:2)	1,0 - 2,0	-	1,7	2,6	-	-	-	1,4 - 6,6

\* Rendimento obtido de ésteres metílicos dos ácidos nas temperaturas de 28 °C (esquerda) e 34 °C (direita).

<sup>a</sup> Codex Alimentarius (2009).

<sup>b</sup> Dados dos autores Martin *et al.* (1979), White (1992) e Rossel (1993) contidos em Machado *et al.* (2006).

## CONCLUSÃO

A técnica Pi-CG/EM se mostrou eficiente para o estudo e identificação dos produtos formados durante a pirólise do óleo e da amêndoa de babaçu. Na pirólise do óleo, os produtos identificados corresponderam a aproximadamente 74% da área relativa de todos os compostos formados. Na análise da amêndoa esse percentual foi ainda maior, apresentando valor aproximado de 88%.

Os produtos formados na pirólise do óleo são constituídos basicamente de alcanos, alquenos, cetonas cíclicas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos. A partir dos compostos formados, foram propostos mecanismos de fragmentação dos ácidos graxos e triacilglicerídeos presentes na composição do óleo.

Na pirólise da amêndoa, os produtos formados foram: alcanos, alquenos, alcoóis, cetonas, aldeídos, ésteres, amidas e ácidos carboxílicos. Foram propostos também mecanismos de fragmentação para os constituintes da amêndoa. Alcanos, alquenos, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos são formados a partir da degradação dos ácidos graxos e triacilglicerídeos. Alcoóis, cetonas e alguns aldeídos são originados da pirólise de carboidratos. Já as amidas, são formadas a partir de quebras e rearranjos dos triacilglicerídeos, ácidos graxos e das proteínas presentes na composição da amêndoa.

Na análise do óleo não foram identificados os ácidos hexadecanóico, octadecanóico, octadec-9-enóico e octadec-9,12-dienóico, também presentes na composição original do óleo. Já na análise da amêndoa, foram identificados todos os ácidos, com exceção do ácido octadec-9,12-dienóico, ausente em todas as temperaturas de pirólise estudadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; LOPES, A. C.; MELLO, C. A.; GAMERO, C. A. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta Amazônica**, v. 37, n. 3, p. 337-346, 2007.

ALBUQUERQUE, N. I.; CONTRERAS, C. C.; ALENCAR, S.; MEIRELLES, C. F.; AGUIAR, A. P.; MOREIRA, J. A.; PACKER, I. U. Propriedades da carne e pernil de ácidos graxos do pernil de catetos (*Tayassu tajacu*) alimentados com torta de babaçu (*Orbignya phalerata*). **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.**, v. 61, n. 6, p. 1419-1427, 2009.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils. **Journal Agric. Food Chem.**, v. 31, n. 6, p. 1268-1270, 1983.

ALMEIDA, R. R.; DEL MENEZZI, C. H. S.; TEIXEIRA, D. E. Utilization of the coconut Shell of babaçu (*Orbignya* sp.) to produce cement-bonded particleboard. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 159-163, 2002.

AMARAL FILHO, J. A economia política do babaçu: um estudo da organização da extrato-indústria do babaçu no Maranhão e suas tendências. São Luís: **SIOGE – Serviço de Imprensa e Obras Gráficas do Estado**, 312 p., 1990.

AMORIM, E.; MATIAS, J. E. F.; COELHO, J. C. U.; CAMPOS, A. C. L.; STAHLKE Jr., H. J.; TIMI, J. R. R.; ROCHA, L. C. A.; MOREIRA, A. T. R.; RISPOLI, D. Z.; FERREIRA, L. M. Efeito do uso tópico do extrato aquoso de *Orbignya phalerata* (Babaçu) na cicatrização de feridas cutâneas – estudo controlado de ratos. **Acta Cir. Brasileira**, v. 21, n. 2, p. 67-76, 2006.

AZEVEDO, A. P. S.; FARIAS, J. C.; COSTA, G. C.; FERREIRA, S. C. P.; ARAGÃO-FILHO, W. C.; SOUZA, P. R. A.; PINHEIRO, M. T.; MACIEL, M. C. G.; SILVA, L. A.; LOPES, A. S., BARROQUEIRO, E. S. B.; BORGES, M. O. R.; GUERRA, R. N. M. NASCIMENTO, F. R. F. Anti-thrombotic effect of chronic oral treatment with *Orbignya phalerata* Mart. **Journal of Ethno-pharmacology**, v. 111, n. 1, p. 155-159, 2007.

BENEDETTI, E.; SPERS, E. Digestibilidade aparente de farelo de Babaçu (*Orbignya sp*) em bezerros de um ano de idade. In: SILVA, T. C. P. **Substituição de Farelo de Trigo pela Torta de Babaçu na Alimentação de Vacas Mestiças em Lactação**. Recife: UFRPE, Dissertação de Mestrado, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Plano Nacional de Agroenergia. In: SLUSZZ, T.; MACHADO, J. A. D. Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. **Enc. Energ. Meio Rural**. Ano 6. 2006.

CAETANO, N.; SARAIVA, A.; PEREIRA, R.; CARVALHO, D.; PIMENTEL, M. C. B.; MAIA, M. B. S. Determinação de atividade antimicrobiana de extratos de plantas de uso popular como antiinflamatório. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 12, supl., p. 132-135, 2002.

CASTRO E SILVA, J.; BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados a madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de carvão vegetal. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, v. 34, p. 31-34, 1986.

CHANG, CHIA-CHU; WAN, SHEN-WU China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, p. 1543-1548, 1947.

CODEX ALIMENTARIUS. Current official standards - **CODEX STAN (210)**. Standard for Named Vegetable Oils. 1999. **Revisado**, 2009.  
Disponível: <[http://www.codexalimentarius.net/web/more\\_info.jsp?id\\_sta=336](http://www.codexalimentarius.net/web/more_info.jsp?id_sta=336)>  
Acessado em: 10/11/2010.

DASS, C. **Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry**. New Jersey: Hoboken, John Wiley & Sons, 587p., 2007.

**DESER**. A cadeia produtiva do Babaçu: Estudo exploratório. 2007.  
Disponível em: <[http://www.deser.org.br/pub\\_read.asp?id=113](http://www.deser.org.br/pub_read.asp?id=113)>  
Acessado em: 21/10/2010.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Babaçu: Programa Nacional de Pesquisa**. Brasília, p. 23-26, 1984.

EVANS, R. J.; MILNE, T. A.; SOLTYS, M. N.; SCHULTEN, HANS-ROLF. Mass spectrometry behavior of levoglucosan under different ionization conditions and implications for studies of cellulose pyrolysis. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 6, p. 273-283, 1984.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Pyrolysis – GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 72, p. 103-111, 2004.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of analytical on-line pyrolysis of oils from macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa M*) via GC/MS. **J. Brazilian Chem. Soc.**, v. 10, p. 469-477, 1999.

HSU, HSIEN-LIANG; OSBURN, J. O.; GROVE Jr., C. S. Pyrolysis of the Calcium Sats of Fatty Acids. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 42, p. 2141-2145, 1950.

IBGE. **Produção Extrativa Vegetal 2009**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?c=289&z=t&o=18>>  
Acessado em: 21/10/2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**.  
v. 1: *Métodos Físico-Químicos para análise de alimentos*, São Paulo: IMESP.  
4ª Edição, 2005 - 1ª Edição Digital, p. 83-160, 2008.

**LAURIC.ORG**, 1999.

Disponível em: <<http://www.lauric.org/press.html#newsfeed006>>

Acessado em: 1/10/2010.

LIMA, A. M.; VIDAURRE, G. B.; LIMA, R. M.; BRITO, E. O. Utilização de fibras (epicarpo) de Babaçu como matéria-prima alternativa na produção de chapas de madeira aglomerada. **Revista Árvore**, v. 30, n. 4, p. 645-650, 2006.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 71, p. 987-996, 2004.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS Jr., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

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.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2351-2368, 2007.

MIRANDA, I. P. A.; RABELO, A.; BUENO, C. R.; BARBOSA, E. M.; RIBEIRO, M. N. S. Frutos de Palmeiras da Amazônia. In: SOLER, M. P.; VITALI, A. A.; MUTO, E. F. Técnica de quebra do coco de Babaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 717-722, 2007.

MORRISON, F. B. Alimentos e alimentação dos animais. In: SILVA, T. C. P. **Substituição de Farelo de Trigo pela Torta de Babaçu na Alimentação de Vacas Mestiças em Lactação**. Recife: UFRPE, Dissertação de Mestrado, 2006.

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B.; SILVA, F. C. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco de babaçu com aquecimento por microondas. **Eclética Química**, v. 34, n. 4, p. 37-48, 2009.

NUNES, C. A.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A.; COLODETTE, J. L.; GOUVEIA, A. F. G. Determination of Eucalyptus spp lignin S/G ratio: A comparison between methods. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4056-4061, 2010.

OLIVEIRA, A. L. A.; GIOIELLI, L. A.; OLIVEIRA, M. N. Hidrólise parcial enzimática da gordura de babaçu. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 19, n. 2, p. 270-276, 1999.

PINHEIRO, C. U. B. Pesquisa e desenvolvimento com o babaçu. In: ZYLBERSZTAJN, D.; MARQUES, C. A. S.; NASSAR, A. M.; PINHEIRO, C. M.; MARTINELLI, D. P.; ADEODATO S. NETO, J.; MARINO, M. K.; NUNES, R. **Reorganização do agronegócio do babaçu no estado do Maranhão**. Grupo Pensa, São Paulo: USP, 120 p., 2000.

PORTO, M. J. F. **Estudo Preliminar de Dispositivo de Quebra e Caracterização dos Parâmetros Físicos do Coco Babaçu**. Campinas: UNICAMP, Dissertação de Mestrado Profissional, 2004.

POUTSMA, M. L. Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 54, p. 5-35, 2000.

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B.; REIS, S. C. M.; REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 186-192, 2005.

ROCHA JÚNIOR, V. R.; VALADARES FILHO, S. C.; BORGES, A. M.; MAGALHÃES, K. A.; FERREIRA, C. C. B.; VALADARES, R. F. D.; PAULINO, M. F. Determinação dos valores energéticos de ração para ruminates pelo sistema de equação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 32, n. 2, p. 473-479, 2003.

SANTOS, N. A. **Propriedades Termo-oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*)**. João Pessoa: UFPB, Dissertação de Mestrado, 2008.

SILVA, B. P.; PARENTE, J. P. An anti-inflammatory and immunomodulatory polysaccharide from *Orbignya phalerata*. **Fitoterapia**, v. 72, p. 887-893, 2001.

SILVA, T. C. P. **Substituição de Farelo de Trigo pela Torta de Babaçu na Alimentação de Vacas Mestiças em Lactação**. Recife: UFRPE, Dissertação de Mestrado, 2006.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1543-1552, 2008.

SOLER, M. P.; VITALI, A. A.; MUTO, E. F. Técnica de quebra do coco de Babaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 717-722, 2007.

TEIXEIRA, M. A. Babassu - A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass & Bioenergy**, v. 32, p. 857-864, 2008.

UDEN, P. C. Nomenclature and terminology for analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 251-256, 1995.

VALADARES FILHO, S. C. Nutrição, avaliação de alimentar e tabelas de composição alimentar para gado. In: **XXXVII Encontro Anual da SBZ**, 7. 2000. Viçosa-MG: UFV, Anais Sociedade Brasileira de Zootecnia, p. 267-330, 2000. Disponível em: <[http://www.sbz.org.br/7\\_reuniao-anual/anais](http://www.sbz.org.br/7_reuniao-anual/anais)> Acessado em: 21/10/2010.

ZYLBERSZTAJN, D.; MARQUES, C. A. S.; NASSAR, A. M.; PINHEIRO, C. M.; MARTINELLI, D. P.; ADEODATO S. NETO, J.; MARINO, M. K.; NUNES, R. **Reorganização do agronegócio do babaçu no estado do Maranhão**. Grupo Pensa, São Paulo: USP, 120 p., 2000.

WAMPLER, T. P. **Applied Pyrolysis Handbook**. New York: Marcel Dekker, 361p., 1995.

WAMPLER, T. P. Introduction to Pyrolysis-capillary gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 842, p. 207-220, 1999.

WAMPLER, T. P.; LEVY, E. J. Reproducibility in pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 12, p. 75-82, 1987.

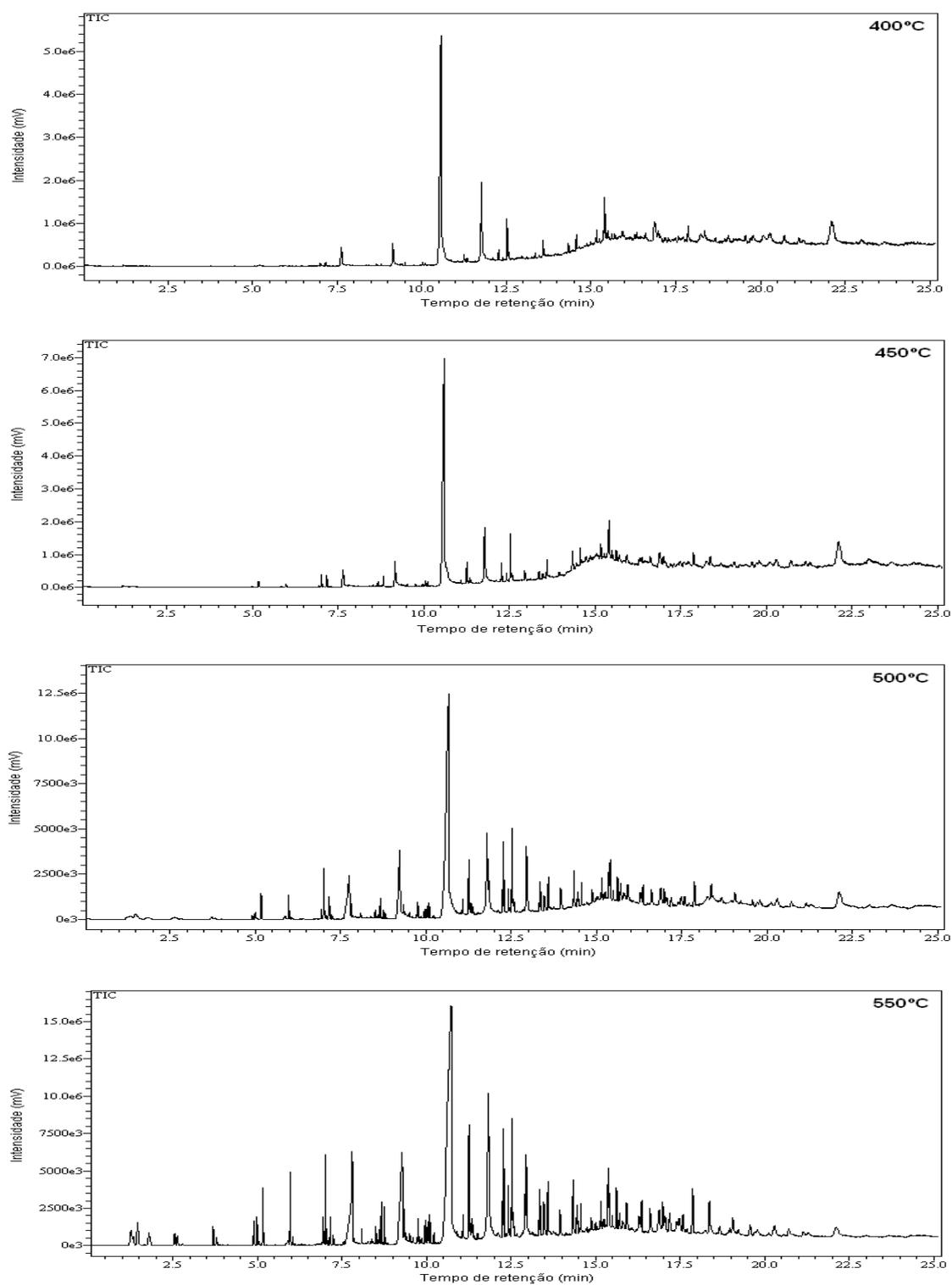
WANG, F. C. Polymer analysis by pyrolysis gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 413-423, 1999.

WILHELMS, C. Babaçu: Riqueza inexplorada; possibilidade para a intensificação das exportações brasileiras através das ofertas. In: SOLER, M. P.; VITALI, A. A.; MUTO, E. F. Técnica de quebra do coco de Babaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 717-722, 2007.

# APÊNDICE

## Apêndice A

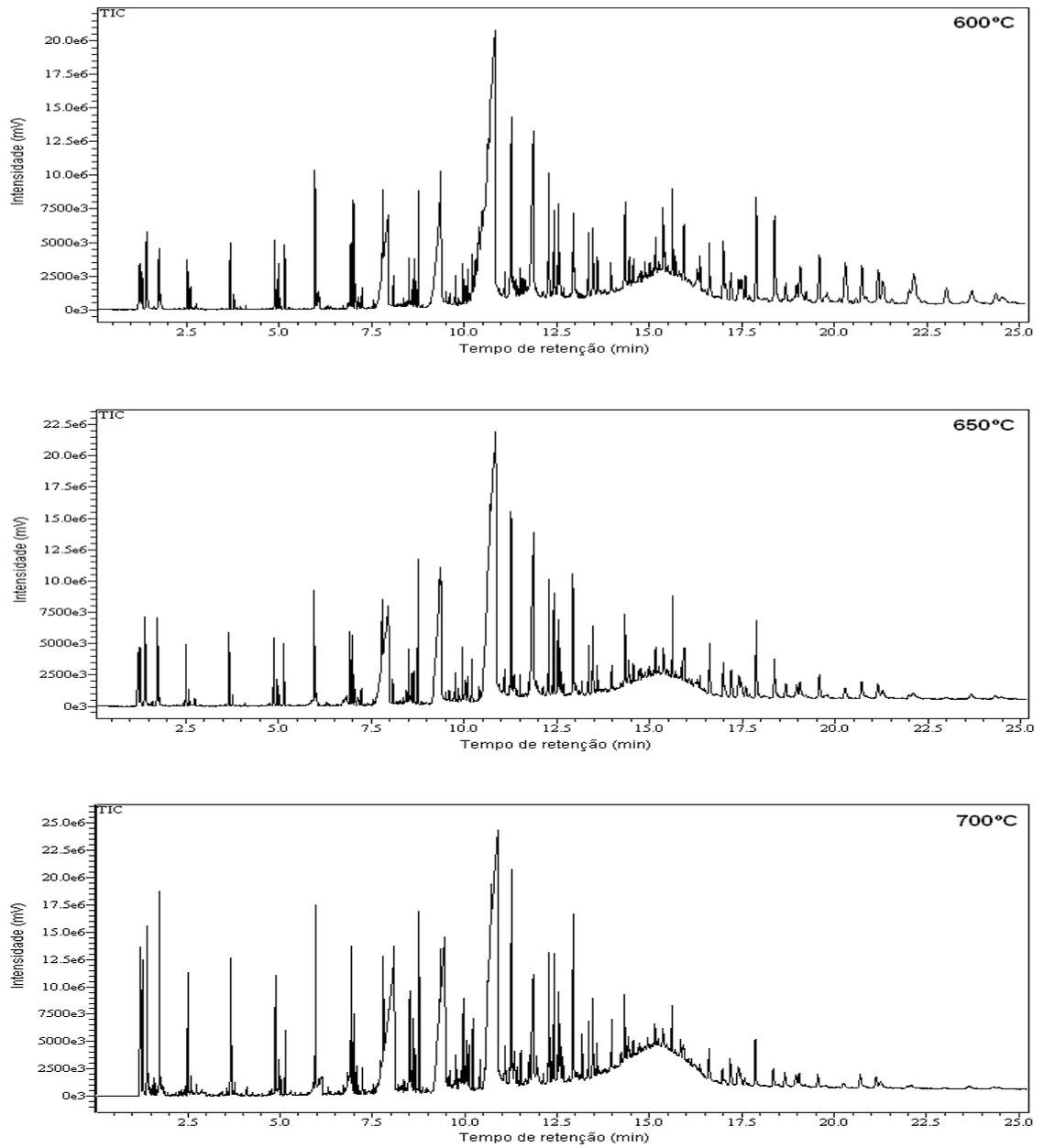
Pirogramas a 400, 450, 500 e 550 °C do óleo de babaçu



**Figura 23.** Pirogramas a 400, 450, 500 e 550 °C do óleo da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice B

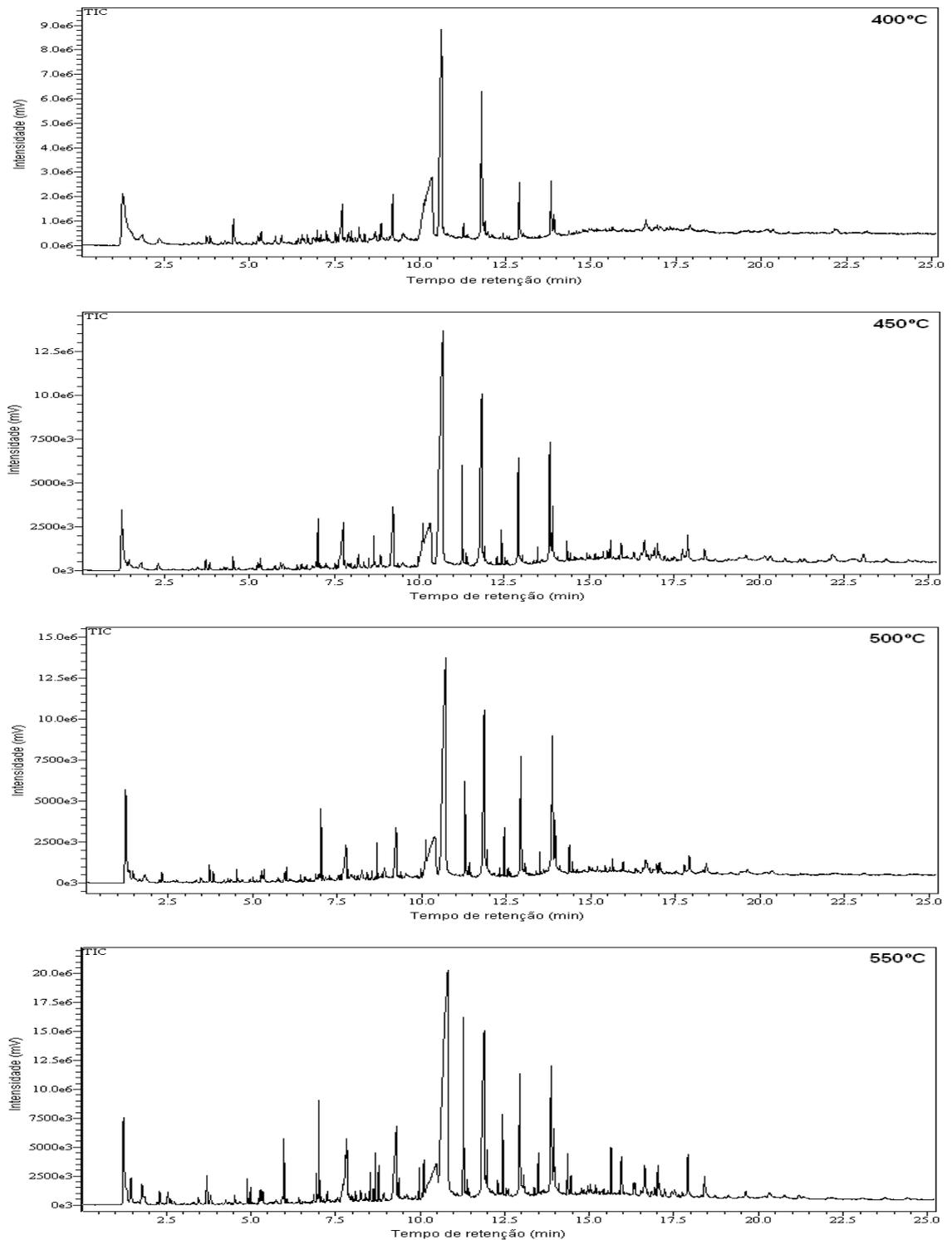
Piogramas a 600, 650 e 700 °C do óleo de babaçu



**Figura 24.** Piogramas a 600, 650 e 700 °C do óleo da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice C

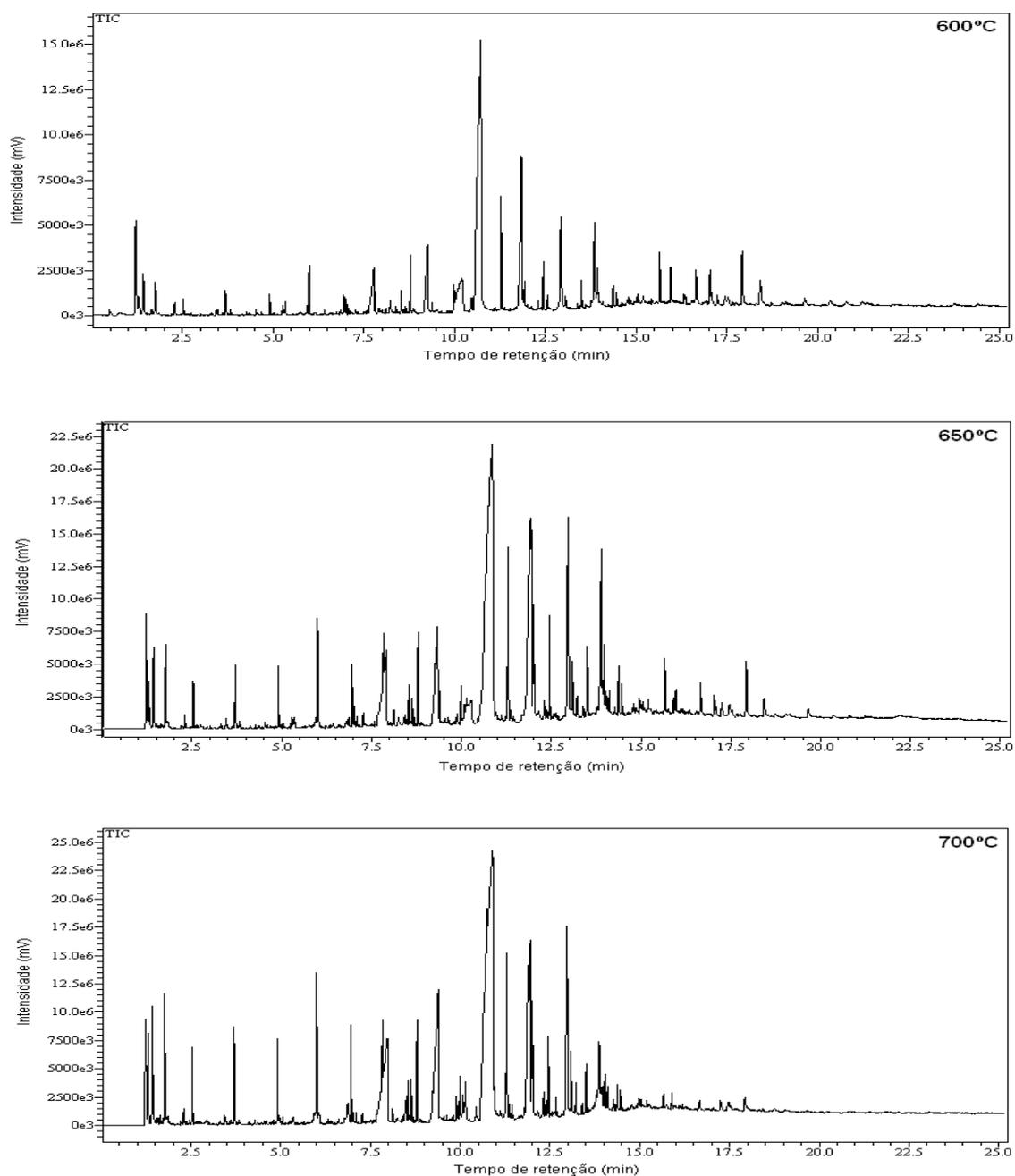
Pirogramas a 400, 450, 500 e 550 °C da amêndoa de babaçu



**Figura 25.** Pirogramas a 400, 450, 500 e 550 °C da amêndoa da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice D

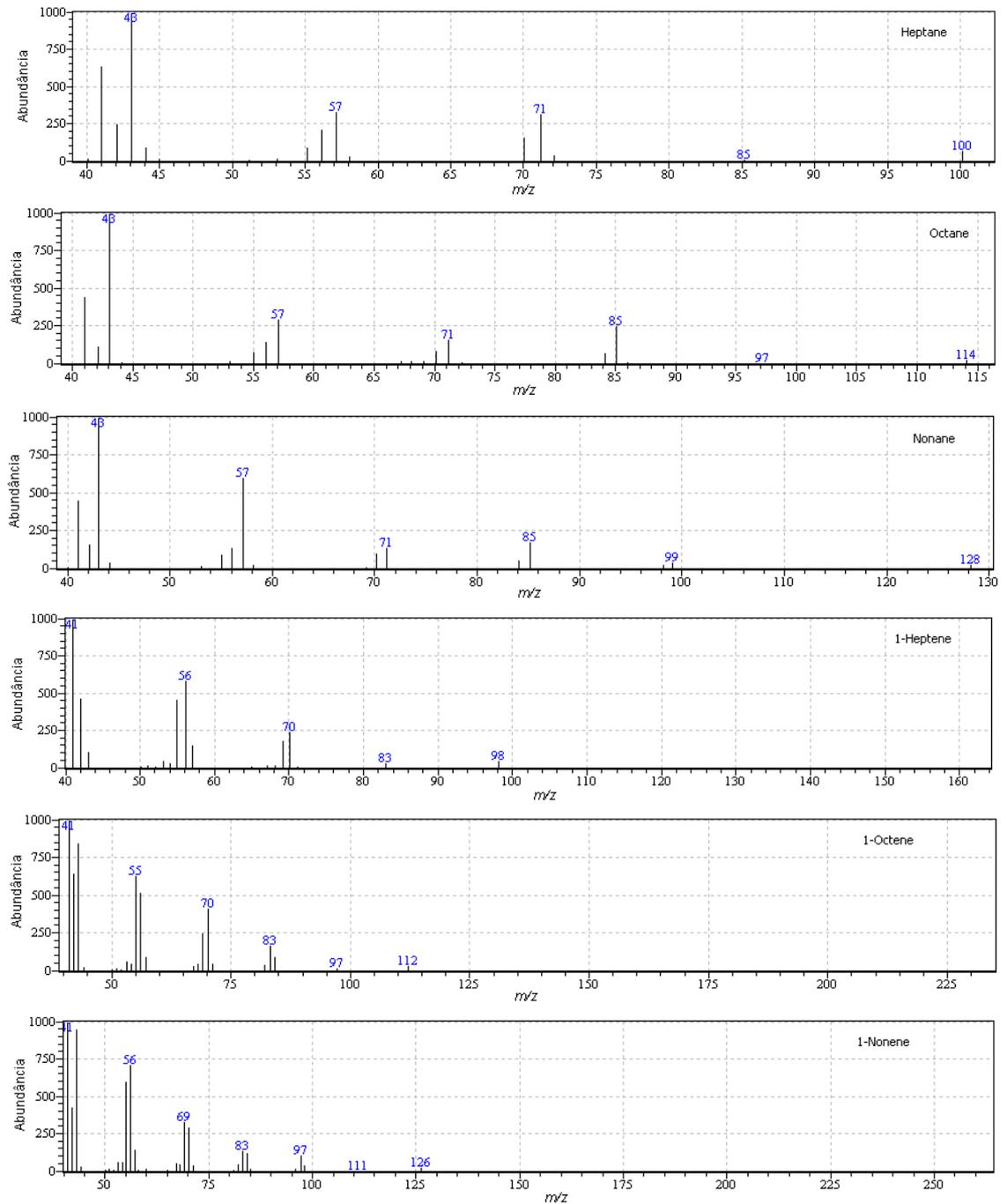
Pirogramas a 600, 650 e 700 °C da amêndoa de babaçu



**Figura 26.** Pirogramas a 600, 650 e 700 °C da amêndoa da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice E

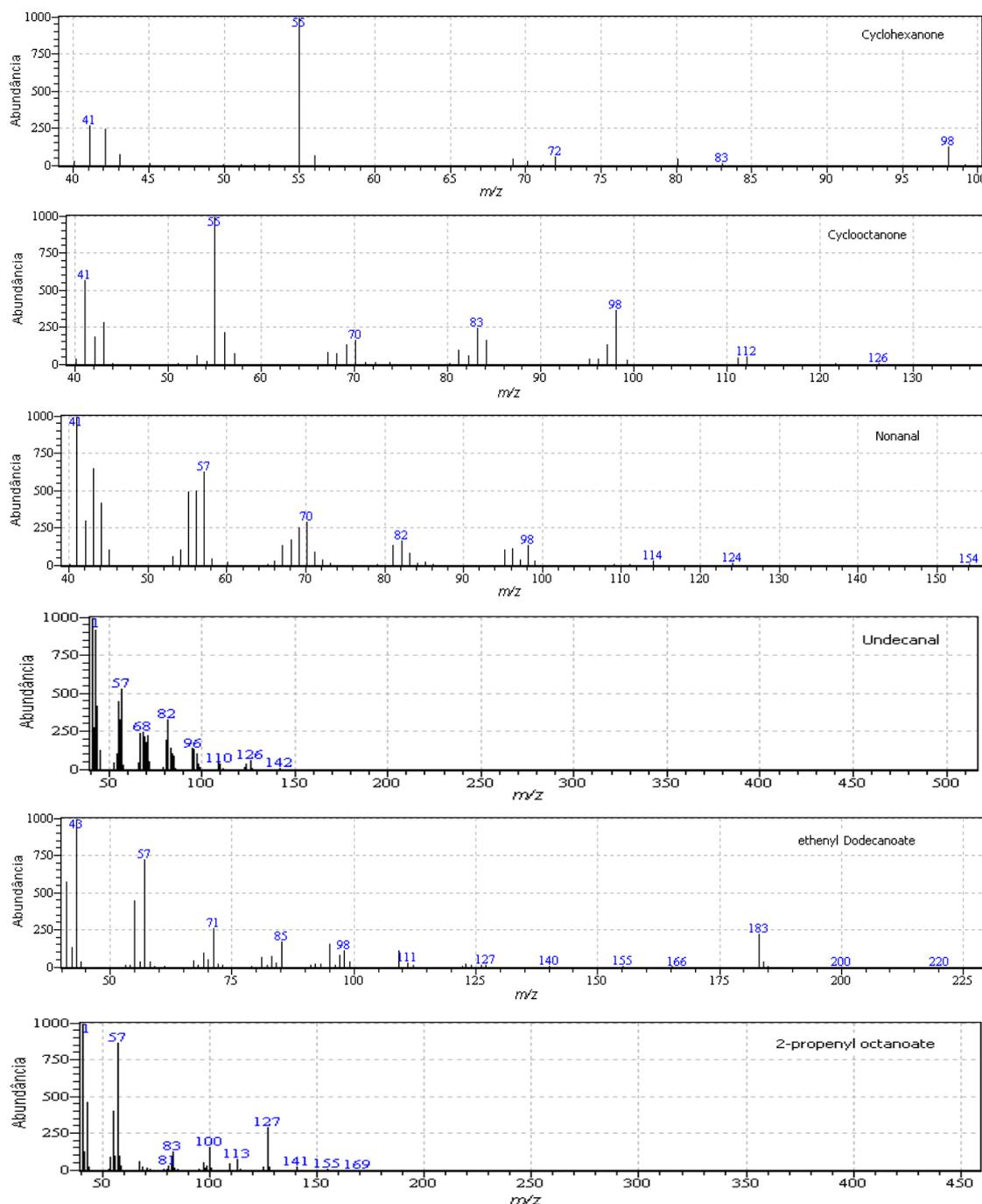
### Espectro de Massas de alcanos e alquenos – Óleo



**Figura 27.** Espectro de Massas de alguns alcanos e alquenos gerados da pirólise do óleo da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice F

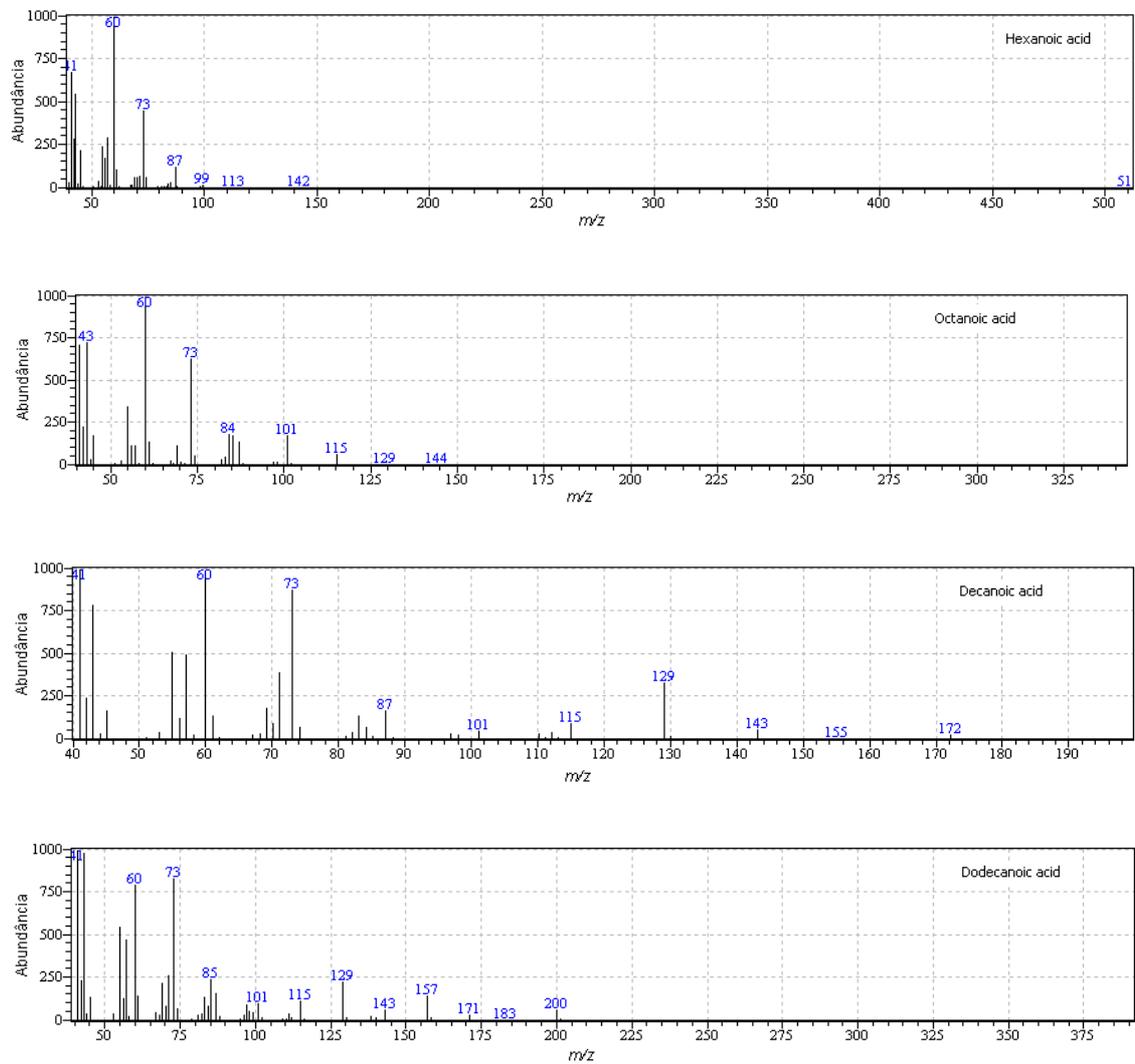
### Espectro de Massas de cetonas, aldeídos e ésteres - Óleo



**Figura 28.** Espectro de Massas de algumas cetonas cíclicas, aldeídos e ésteres gerados da pirólise do óleo da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice G

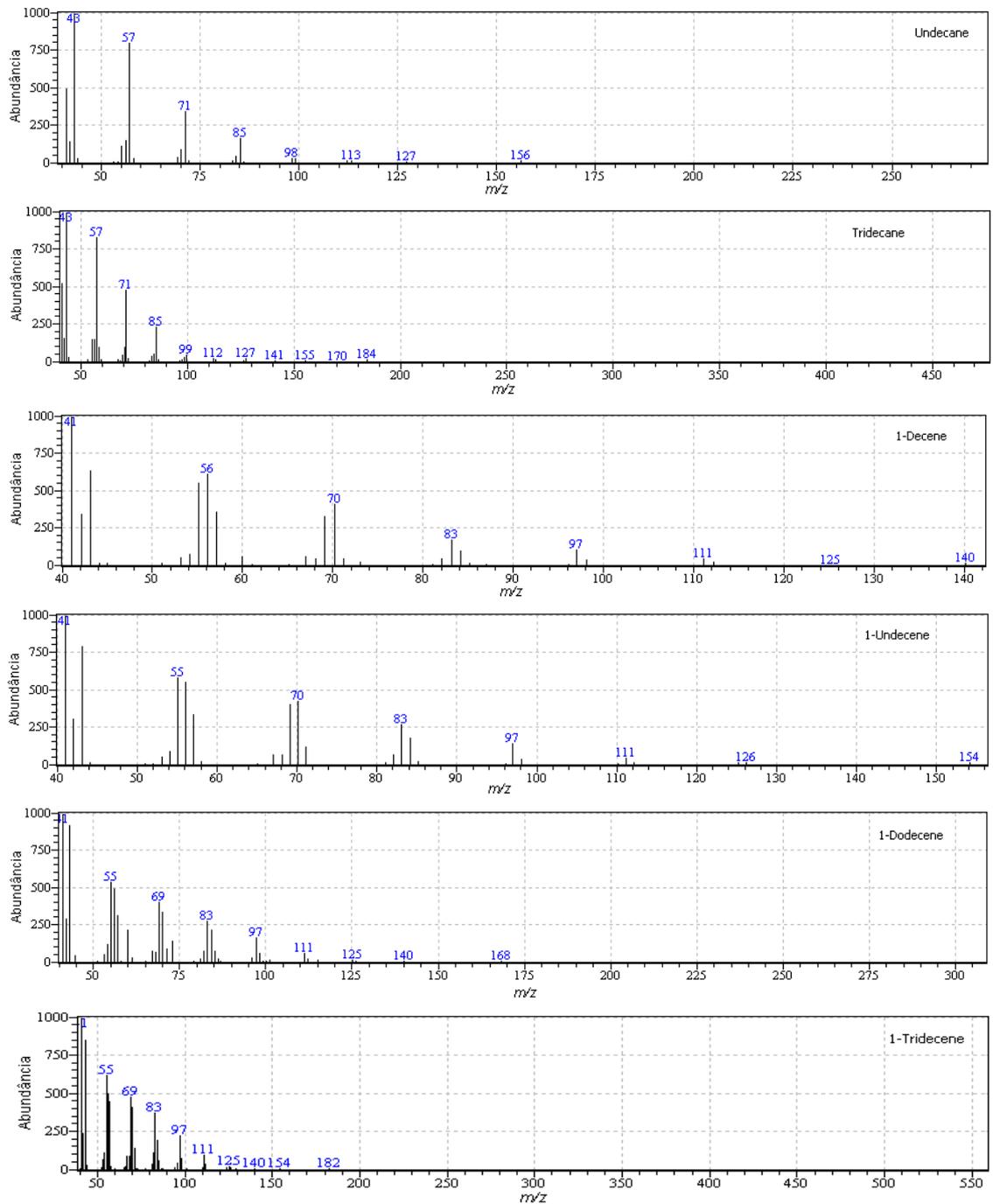
### Espectro de Massas de ácidos carboxílicos - Óleo



**Figura 29.** Espectro de Massas de alguns ácidos carboxílicos do óleo da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice H

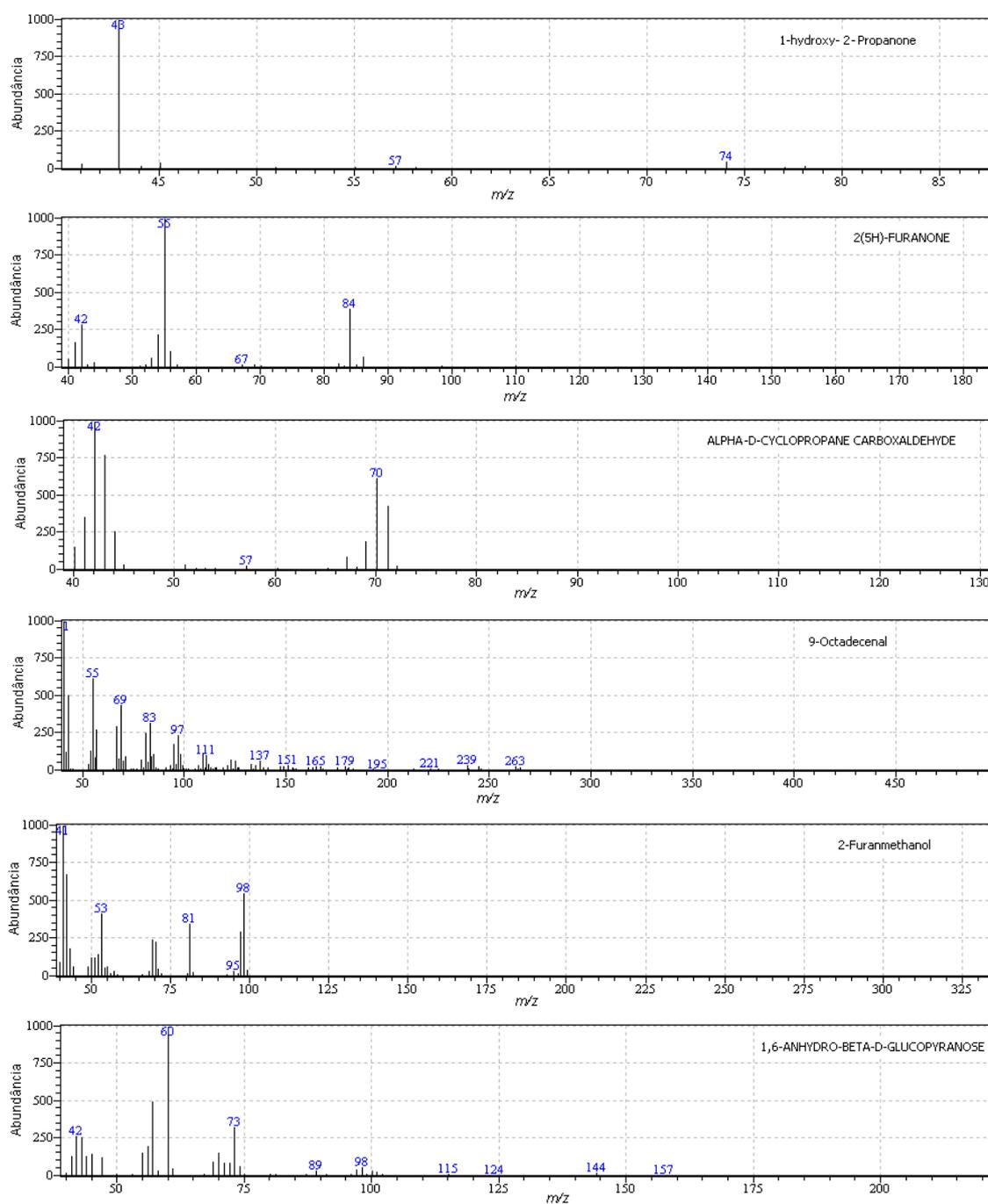
### Espectro de Massas de alcanos e alquenos - Amêndoa



**Figura 30.** Espectro de Massas de alguns alcanos e alquenos gerados da pirólise da amêndoa da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice I

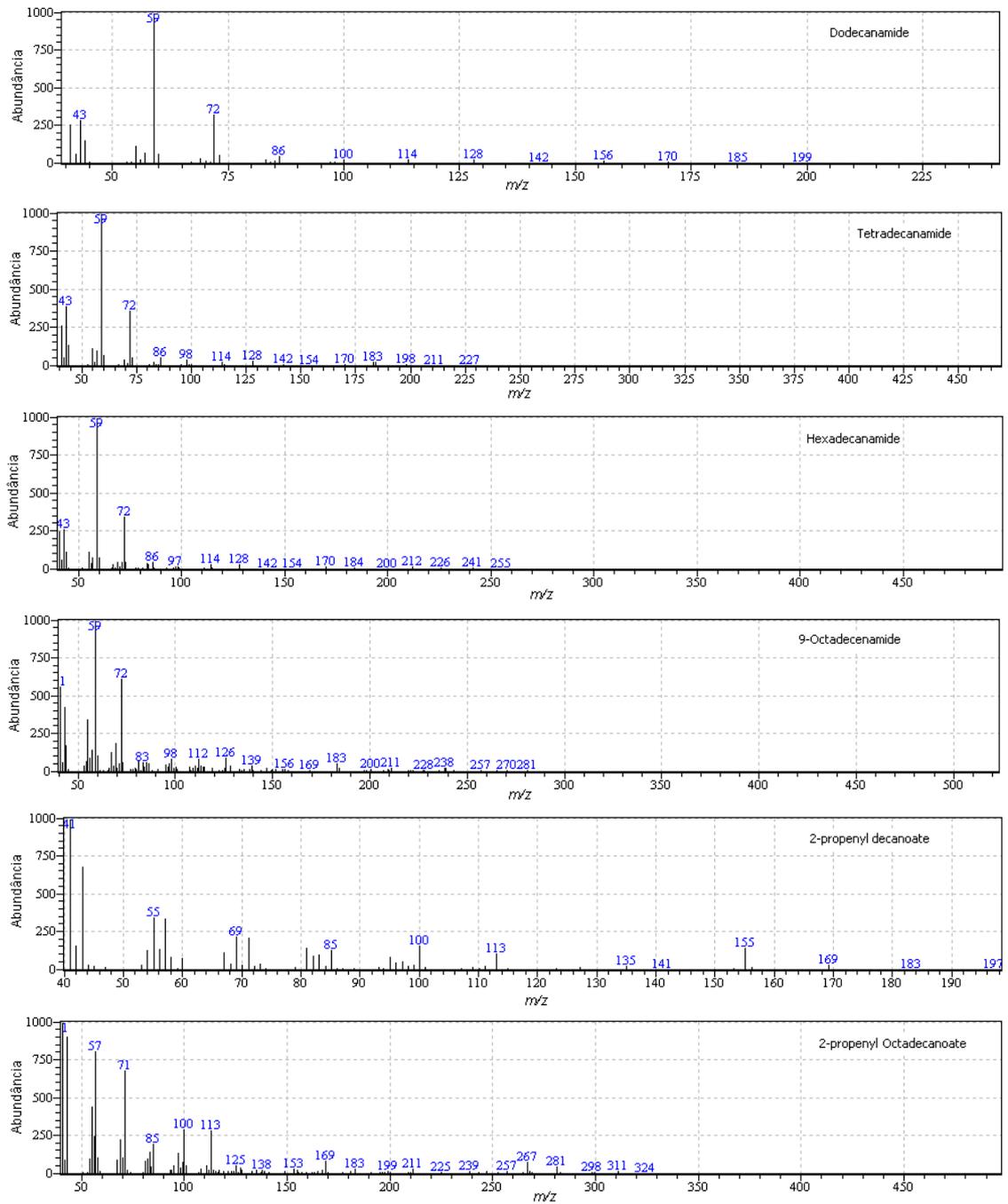
### Espectro de Massas de cetonas, aldeídos e alcoóis - Amêndoa



**Figura 31.** Espectro de Massas de algumas cetonas, aldeídos e alcoóis gerados da pirólise da amêndoa da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice J

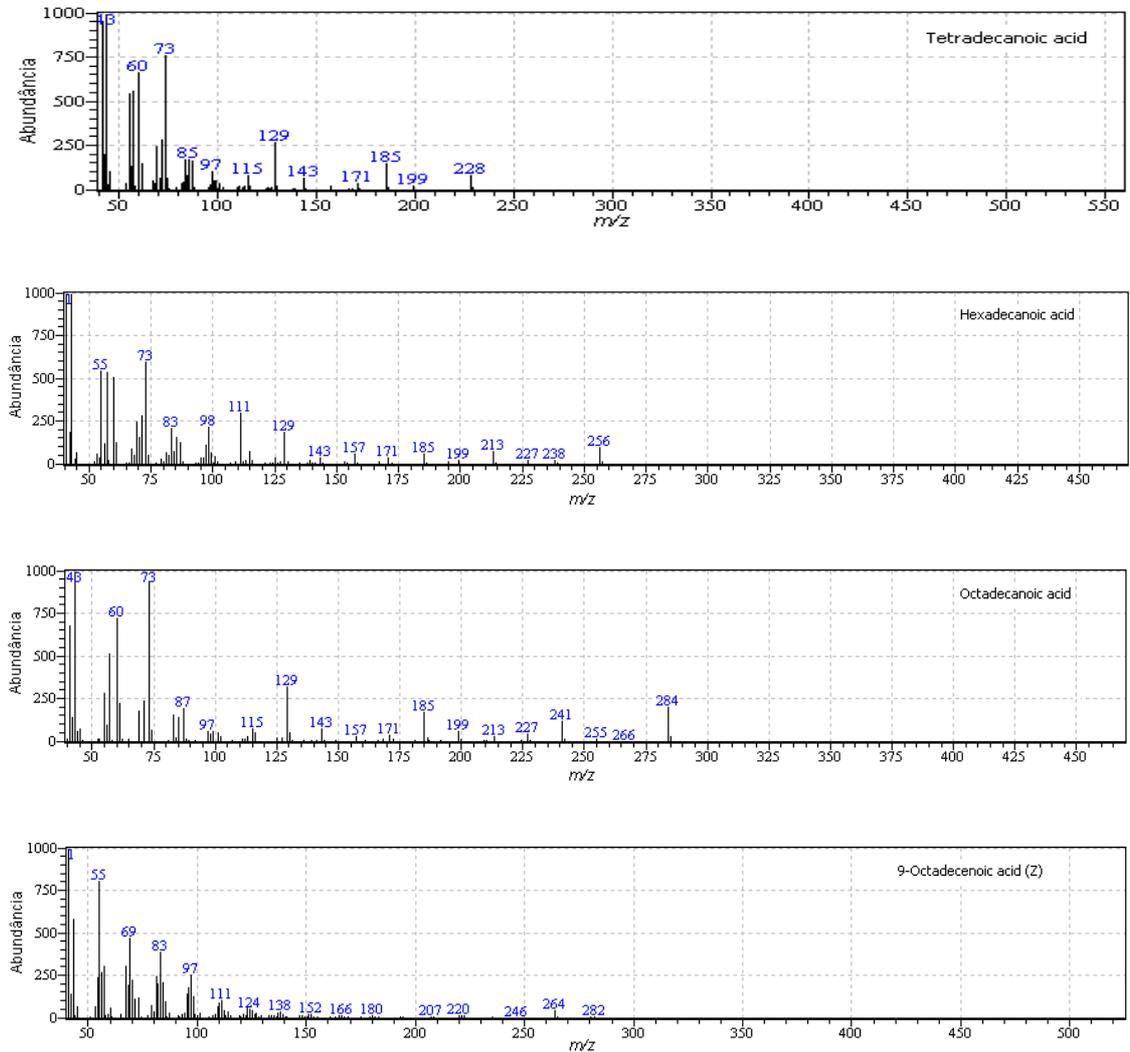
### Espectro de Massas de amidas e ésteres - Amêndoa



**Figura 32.** Espectro de Massas de algumas amidas e ésteres gerados da pirólise da amêndoa da palmácea *Orbignya phalerata*.

## Apêndice K

### Espectro de Massas de ácidos carboxílicos - Amêndoa



**Figura 33.** Espectro de Massas de alguns ácidos carboxílicos da amêndoa da palmácea *Orbignya phalerata*.