

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**TERMOLIQUEFAÇÃO DA TORTA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL EM
ALTA PRESSÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Autor: Cleiton José Rodrigues dos Santos
Orientadores: Prof. Dr. Elton Franceschi
Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana

ARACAJU, SE - BRASIL
MAIO DE 2014

TERMOLIQUEFAÇÃO DA TORTA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL EM
ALTA PRESSÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

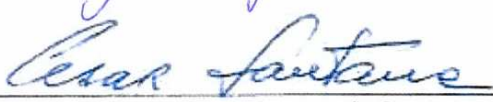
Cleiton José Rodrigues dos Santos

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

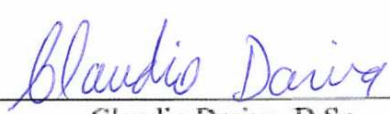
Aprovada por:



Elton Franceschi, D.Sc.



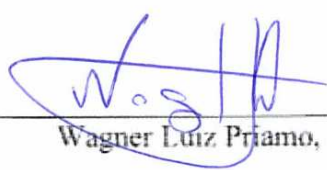
Cesar Costapinto Santana, D.Sc.



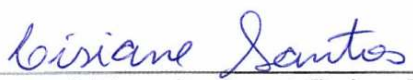
Claudio Dariva, D.Sc.



Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.



Wagner Luiz Priamo, D.Sc.



Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL
MAIO DE 2014

S237t Santos, Cleiton José Rodrigues dos
Termoliquefação da torta da extração do óleo de girassol em
alta pressão para a produção de bio-óleo / Cleiton José Rodrigues
dos Santos. orientação [de] Prof. Drº. Elton Franceschi, Prof.
Drº. Cesar Costapinto Santana. – Aracaju : UNIT, 2014.

160 il.:

Inclui bibliografia

1.Girassol. 2. Extração. 3. Termoliquefação. 4. Etanol. 5. Alta
pressão. 6. Bio-óleo. I. Franceschi, Elton. II. Santana, Cesar
Costapinto. III Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 536.7:662.756

Ficha catalográfica: Rosangela Soares de Jesus CRB/5 1701

Aos Meus Pais Edibaldo e Guiomar de O. Santos
Pelo apoio a minha educação e desenvolvimento profissional

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me conceder a saúde e a capacidade necessária para lutar e persistir até a conclusão desta tese, bem como por colocar em minha vida anjos capazes de me ajudar de forma integral.

Meus sinceros agradecimentos aos meus orientadores Elton Franceschi e Cesar Costapinto Santana, que creditaram em mim a responsabilidade de desenvolver este trabalho, e por apesar das atribulações do dia a dia me auxiliaram na conclusão desta tese.

Agradeço a toda minha família pelo incentivo e valorização a cada conquista alcançada como se fosse a primeira.

Aos alunos de iniciação científica pelo auxílio complementar no decorrer dos experimentos para a obtenção de dados e a toda turma do curso de doutorado pelas ajudas concedidas.

Aos professores Dariva, pelo incentivo e amizade, e a Lisiane, pelo apoio e paciência “nata”.

A Embrapa por me conceder a matéria prima necessária para a realização dos experimentos.

A UNIT, ao NUESC, ao ITP e a CAPES por disponibilizarem os laboratórios, e por fornecerem mecanismos eficientes para a realização dos experimentos.

A todos que participaram dessa etapa da minha vida acadêmica, sem exceção, por todo e qualquer apoio que me concederam e favoreceram o término desta tese.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como requisito necessário para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

TERMOLIQUEFAÇÃO DA TORTA DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL EM ALTA PRESSÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

Cleiton José Rodrigues dos Santos

Diante da crescente busca por fontes renováveis de energia que possam suprir às demandas atuais e futuras provenientes de combustíveis fósseis, como é o caso do petróleo e de seus derivados, existe um grande interesse a nível nacional e mundial em aumentar os estudos voltados para essa área. Consideráveis pesquisas têm sido realizadas para agregar valor aos resíduos provenientes da extração de óleo vegetal utilizando diferentes oleaginosas. Em decorrência da sua excelente característica físico-química e do aumento expressivo da sua produção nas últimas décadas no Brasil, as sementes de girassol (*Helianthus annuus L.*) apresentam grande potencial, como matriz vegetal oleaginosa, na inserção da cadeia de produção de biodiesel. Entretanto, o crescente volume da produção de sementes de girassol necessário para atender às demandas da produção desse biocombustível promove a geração de um excedente (torta) ainda pouco explorado em termos de reutilização na cadeia produtora de biodiesel. Portanto, este trabalho requer uma atenção especial no sentido da adoção de uma técnica de beneficiamento, como a termoliquefação, que permite agregar valor à torta de girassol através da produção do bio-óleo, conservando suas características físicas e químicas. Dentro desse contexto, esse trabalho tem por objetivo submeter a torta, resultante do processo de extração de óleo das sementes de girassol da variedade Embrapa 122, a um processo de termoliquefação visando obter um bio-óleo com características próximas às do biodiesel. Na unidade de extração a alta pressão, os experimentos foram conduzidos utilizando os solventes etanol, acetato de metila, acetato de etila, propano e misturas de solventes. As temperaturas e pressões investigadas foram entre 20 e 60°C e de 50 a 150bar, respectivamente, com uma vazão de solvente de 1ml.min⁻¹, enquanto que na extração por *Soxhlet* foi utilizado o hexano como solvente na sua temperatura de ebulição com um tempo de extração de 12h. A análise comparativa dos métodos de extração com base nos valores do tempo de extração e rendimento demonstrou que a técnica empregando extração a alta pressão tem maior potencialidade para retirar compostos em um menor tempo. A condição experimental que apresentou o melhor rendimento em massa de óleo extraído (43,14%) foi utilizando propano puro na temperatura de 60°C e pressão de 150bar. A taxa de extração de óleo das sementes de girassol foi mais lenta quando o etanol foi utilizado como solvente. O efeito da temperatura sobre o rendimento em óleo extraído foi praticamente desprezível quando foram empregados acetato de etila e acetato de metila. Estes dois solventes forneceram rendimento em óleo semelhante ao propano puro. A torta resultante da extração foi submetida a um processo de termoliquefação em uma unidade de bancada semi-contínua, na faixa de temperatura entre 250 a 550°C, e taxa de aquecimento entre 5 e 30°C.min⁻¹. O efeito destes parâmetros foi avaliado em termos de rendimento e composição química do bio-óleo obtido. O solvente utilizado foi etanol a uma vazão de 1ml.min⁻¹, com um tempo de residência de 30 minutos e pressão de 150bar. Os resultados obtidos mostraram os melhores rendimentos de bio-óleo de 74,7 e 73,52% nas taxas de 5 e 30°C.min⁻¹ em temperaturas de 550 e 400°C respectivamente. O perfil químico do bio-óleo produzido foi determinado por GC/MS e apresentou diversas classes de compostos prevalecendo os ésteres e os hidrocarbonetos.

PALAVRAS-CHAVE: Girassol. Extração. Termoliquefação. Etanol. Alta pressão. Bio-óleo.

Abstract of the Thesis presented to the Program of After-graduation in Engineering of Processes of the Tiradentes University as part of the necessary requirements for the attainment of the degree of Doctor in Engineering of Processes.

THERMAL LIQUEFACTION OF THE PIE FROM THE EXTRACTION OF SUNFLOWER'S OIL IN HIGH PRESSURE FOR THE PRODUCTION OF BIOOIL

Cleiton José Rodrigues dos Santos

Given the growing search for renewable energy sources that can meet the current and future demands of fossil fuels, such as petroleum and its derivatives, there is substantial interest nationally and globally to increase the studies directed towards to this area. Significant researches have been performed in order to add value to the residues from the extraction of vegetable oil using different oleaginous oilseeds. Due to its outstanding physical chemistry characteristic and to the significant increase of its production in Brazil in the last decades, sunflower seeds (*Helianthus annuus L.*) present high potential as vegetable oleaginous matrix on insertion of the biodiesel production chain. However, the increasing amount of production of sunflower seeds needed to meet the demands of biofuel production which promotes the generation of a surplus (cake) still is insignificantly explored in terms of reuse in the biodiesel production chain. Therefore, this work requires special attention towards the adoption of a improvement technique, such as thermal liquefaction which allows adding value to sunflower pie through the production of biooil, preserving its physical and chemical characteristics. Within this context, this paper aims to submit the pie, resulting from the extraction of oil from sunflower seeds from selection Embrapa 122, to a thermal liquefaction process in order to obtain biooil with characteristics similar to biodiesel's. In the extraction unit under high pressure, the experiments were conducted using the solvents ethanol, methyl acetate, ethyl acetate, propane and mixtures of solvents. The surveyed temperatures and pressures were between 20 and 60°C and from 50 to 150bar, respectively, with a flow of solvent of 1mL/min⁻¹, whereas in *Soxhlet* extraction was used hexane as solvent in its boiling temperature with time of extraction of 12 hours. The comparative analysis of extraction methods based on the values of the extraction time and yield demonstrated that the extraction technique using high pressure has a greater potential to remove compounds in a shorter period of time. The experimental condition which presented the best mass yield of extracted oil (43.14%) used pure propane at a temperature of 60 °C and pressure of 150bar. The rate of extraction of oil from sunflower seeds was slower when ethanol was used as solvent. The effect of temperature on the yield of oil extracted was practically insignificant when used ethyl and methyl acetate. These two solvents provided a similar oil yield to pure propane. The pie resulting from the extraction was submitted to a process of thermal liquefaction in a semi continuous workbench unit in the temperature range from 250 to 550°C and heating rate between 5 and 30°C min.min⁻¹. The effect of these parameters was evaluated in terms of yield and chemical composition of biooil obtained. The solvent used was ethanol at a flow rate of 1mL/min min⁻¹ with a residence time of 30 minutes and a pressure of 150bar. The results obtained demonstrated the best yields of biooil of 74.7 and 73.52% in the rates of 5 and 30°C.min⁻¹ at temperatures between 550 and 400°C respectively. The chemical profile of the biooil produced was determined by GC/MS and presented several classes of compounds prevailing esters and hydrocarbons.

KEYWORDS: Sunflower. Extraction. Thermal liquefaction. Ethanol. High pressure. Bio-oil

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	4
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i>	4
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i>	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Bioenergia	5
2.2. Biomassa	6
2.2.1. <i>Composição Físico-química e Propriedades da Biomassa</i>	8
2.2.2. <i>Reaproveitamento e Aplicações da Biomassa</i>	10
2.3. Girassol	14
2.3.1. <i>Características Agronômicas</i>	15
2.3.2. <i>Importância Econômica e Produção</i>	16
2.3.3. <i>Torta de Girassol: Características e Utilização</i>	18
2.4. Extração de Óleo Vegetal	19
2.4.1. <i>Métodos de Extração</i>	20
2.4.1.1. <i>Extração Convencional</i>	20
2.4.1.2. <i>Extração com Flúidos Pressurizados</i>	21
2.5. Termoconversão de Biomassa	25
2.5.1. <i>Processo de Pirólise</i>	25
2.5.2. <i>Termoliquefação da Biomassa</i>	29
2.6. Bio-óleo	33
2.6.1. <i>Características Físicas e Químicas</i>	33
2.6.2. <i>Técnicas de Caracterização</i>	36
2.6.3. <i>Efeito das Condições do Processo sobre o a Produção de Bio-óleo em Sistemas de Liquefação</i>	37
2.6.3.1. <i>Efeito da Temperatura</i>	37
2.6.3.2. <i>Efeito do Tamanho da Partícula</i>	39
2.6.3.3. <i>Efeito da Matéria Prima da Biomassa</i>	39
2.6.3.4. <i>Efeito da Taxa de Aquecimento</i>	40
2.6.3.5. <i>Efeito da Densidade do Solvente</i>	40
2.6.3.6. <i>Efeito da Pressão</i>	41
2.6.3.7. <i>Efeito do Tempo de Residência</i>	41
2.7. Estado da Arte	43
EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL EMPREGANDO SOLVENTES PRESSURIZADOS	45
3.1. Materiais e Reagentes	45
3.2. Preparo e Caracterização das Sementes de Girassol	46
3.2.1. <i>Preparo da Amostra</i>	46
3.2.2. <i>Secagem</i>	47
3.2.3. <i>Teor de Umidade</i>	47
3.2.4. <i>Tamanho da Partícula</i>	47
3.2.5. <i>Teor de Óleo</i>	47
3.2.6. <i>Resultados da Caracterização das Sementes de Girassol</i>	48

3.3. Extração do Óleo das Sementes de Girassol com Solventes Pressurizados	49
3.3.1. <i>Aparato e Procedimento Experimental de Extração</i>	50
3.3.1.1. <i>Aparato Experimental de Extração</i>	50
3.3.1.2. <i>Procedimento Experimental de Extração</i>	53
3.3.1.3. <i>Planejamento Experimental de Extração</i>	55
3.3.2. <i>Caracterização Físico-química do Óleo de Girassol</i>	58
3.3.2.1. <i>Teor de Umidade</i>	58
3.3.2.2. <i>Densidade</i>	58
3.3.2.3. <i>Ácidos Graxos</i>	59
3.3.3. <i>Resultados de Extração e Caracterização do Óleo de Girassol</i>	59
3.3.3.1. <i>Resultados de Extração Convencional</i>	59
3.3.3.2. <i>Resultados de Extração com Solventes Pressurizados</i>	60
3.3.4. <i>Resultados de Caracterização Físico-química do Óleo de Girassol Extraído</i>	76
3.3.4.1. <i>Teor de Umidade</i>	76
3.3.4.2. <i>Densidade</i>	77
3.3.4.3. <i>Perfil de Ácidos Graxos do Óleo de Girassol</i>	78
TERMO LIQUEFAÇÃO DA TORTA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL EMPREGANDO ETANOL SUPERCRÍTICO	81
4.1. Materiais e Reagentes	81
4.2. Caracterização Físico-química da Torta de Girassol	81
4.2.1. <i>Teor de Umidade</i>	81
4.2.2. <i>Teor de Óleo Residual</i>	82
4.2.3. <i>Teor de Cinzas</i>	82
4.2.4. <i>Teor de Carbono Volátil</i>	82
4.2.5. <i>Teor de Carbono Fixo</i>	83
4.2.6. <i>Composição Lignocelulósica</i>	83
4.2.6.1. <i>Lignina</i>	83
4.2.6.2. <i>Hemicelulose</i>	84
4.2.6.3. <i>Celulose</i>	85
4.2.7. <i>Composição Elementar – CHNO</i>	86
4.2.8. <i>Análise Termogravimétrica – TGA</i>	86
4.3. Resultados da Caracterização Físico-química da Torta de Girassol	87
4.3.1. <i>Composição Centesimal e Óleo Residual da Torta</i>	87
4.3.2. <i>Composição Lignocelulósica</i>	88
4.3.3. <i>Composição Elementar – CHNO</i>	89
4.3.4. <i>Análise Termogravimétrica – TGA</i>	90
4.4. Termoliquefação da Torta de Girassol Empregando Etanol Pressurizado	93
4.4.1. <i>Aparato Experimental de Termoliquefação</i>	93
4.4.2. <i>Procedimento Experimental de Termoliquefação</i>	96
4.4.3. <i>Parâmetros Operacionais de Termoliquefação</i>	97
4.4.4. <i>Determinação da Conversão Global e dos Rendimentos de Bio-óleo, Carvão e Gás</i>	98
4.4.5. <i>Caracterização Química do Bio-óleo</i>	99
4.4.6. <i>Resultados da Termoliquefação da Torta de Girassol</i>	99
4.4.7. <i>Rendimentos dos Produtos da Termoliquefação da Torta de Girassol</i>	100

4.4.8. Resultado da Caracterização Química do Bio-óleo	112
CONCLUSÕES	121
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Matriz energética brasileira (ANEEL, 2014).	6
Figura 2.2: Estruturas da: (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) lignina. Adaptado de MOHAN <i>et al.</i> (2006).	9
Figura 2.3: Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa. Adaptado de BRIDGWATER <i>et al.</i> (2002).	11
Figura 2.4: Girassol (<i>Helianthus annuus L.</i>). Adaptado de RIBEIRO e CARVALHO (2006).	14
Figura 2.5: Morfologia do aquênio do girassol. Adaptado de VIEIRA (2005).	15
Figura 2.6: Produção e consumo mundial do grão de girassol referente a safra de 2013/2014 (USDA – Set/2011).	17
Figura 2.7: Diagrama simplificado da obtenção de produtos resultantes do processo de pirólise. Adaptado de CORTEZ (2008).	28
Figura 2.8: Esquema teórico de separação do bio-óleo em diferentes frações. Adaptado de ROCHA <i>et al.</i> (2009).	34
Figura 3.1: Sementes de girassol cultivar Embrapa 122/V.2000.	46
Figura 3.2: Extração de lipídeos pelo método Soxhlet. Adaptado de CORREIA (2009).	48
Figura 3.3: Esquema do aparato experimental de extração a alta pressão.	50
Figura 3.4: Vista geral do aparato experimental de extração a alta pressão.	52
Figura 3.5: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando propano pressurizado na temperatura de 40°C e na pressão de 50bar (A), acetato de etila pressurizado na temperatura de 40°C e na pressão de 150bar (B), demonstrando a reprodutibilidade da técnica de extração utilizada.	63
Figura 3.6: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando propano puro pressurizado em diferentes temperaturas, nas pressões de 50 e 150bar e vazão de solvente de 1 ml.min ⁻¹ .	64
Figura 3.7: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando etanol pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ .	66
Figura 3.8: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando acetato de etila pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ .	67
Figura 3.9: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando acetato de metila pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ .	68
Figura 3.10: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando etanol, propano, acetato de metila e acetato de etila pressurizados na temperatura de 20°C, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ .	69
Figura 3.11: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando etanol, propano, acetato de metila e acetato de etila pressurizados na temperatura de 40°C, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ .	70
Figura 3.12: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol	

empregando etanol, propano, acetato de metila e acetato de etila pressurizados na temperatura de 60°C, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ .	70
Figura 3.13: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando diferentes solventes pressurizados na temperatura de 20°C, pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ . (A) Etanol puro, propano puro e mistura propano-etanol (50%v/v); (B) Acetato de etila puro, propano puro e mistura propano-acetato de etila (50%v/v).	72
Figura 3.14: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando diferentes solventes pressurizados na temperatura de 40°C, pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ . (A) Etanol puro, propano puro e mistura propano-etanol (50%v/v); (B) Acetato de etila puro, propano puro e mistura propano-acetato de etila (50%v/v).	73
Figura 3.15: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando diferentes solventes pressurizados na temperatura de 60°C, pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ . (A) Etanol puro, propano puro e mistura propano-etanol (50%v/v); (B) Acetato de etila puro, propano puro e mistura propano-acetato de etila (50%v/v).	74
Figura 3.16: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando mistura de propano-etanol (50%v/v) pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ .	75
Figura 3.17: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando mistura de propano-acetato de etila (50%v/v) pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min ⁻¹ .	76
Figura 3.18: Densidade do óleo de girassol em diferentes condições operacionais e de uma amostra comercial.	77
Figura 4.1: Curvas TG/DTG da amostra da torta das sementes de girassol.	91
Figura 4.2: Unidade experimental de termoliquefação a alta pressão para produção de bio-óleo. Adaptado de OLIVEIRA (2012).	94
Figura 4.3: Vista interna do forno de aquecimento utilizado para as reações de termoliquefação de biomassa a alta pressão com detalhes para o reator e os sensores de temperatura (OLIVEIRA, 2012).	95
Figura 4.4: Curvas de conversão total e de rendimento dos produtos resultantes da termoliquefação utilizando etanol supercrítico em diferentes temperaturas na taxa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹ .	103
Figura 4.5: Curvas de rendimento e conversão total dos produtos resultantes da termoliquefação utilizando etanol supercrítico em diferentes temperaturas na taxa de aquecimento de 30°C.min ⁻¹ .	104
Figura 4.6: Comparação entre a variação de temperatura do processo sobre o efeito nos rendimentos dos produtos da termoconversão na taxa de aquecimento 5°C.min ⁻¹ .	106
Figura 4.7: Comparação entre a variação de temperatura do processo sobre o efeito nos rendimentos dos produtos da termoconversão na taxa de aquecimento de 30°C.min ⁻¹ .	107
Figura 4.8: Curvas de rendimento dos compostos resultante da termoliquefação utilizando etanol supercrítico em diferentes temperaturas nas taxas de aquecimento de 5 e de 30°C.min ⁻¹ para: (A) Conversão total, (B)	

	Rendimento em bio-óleo, (C) Rendimento em carvão e (D) Rendimento em gás.	110
Figura 4.9:	Total de compostos identificados por classe química nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e na taxa de aquecimento de 30 °C.min ⁻¹ .	117
Figura 4.10:	Total de compostos identificados por classe química nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹ .	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Produção mundial dos principais produtos agrícolas para a obtenção de energia.	5
Tabela 2.2: Características de algumas oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel.	12
Tabela 2.3: Composição química (%) do farelo de crambe, farelo de algodão, torta de crambe, torta de soja e torta de girassol.	13
Tabela 2.4: Prognóstico da produção nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas - comparação entre as safras de 2013 e 2014.	18
Tabela 2.5: Trabalhos realizados mediante a extração de óleo das sementes de girassol utilizando dióxido de carbono (CO ₂) e o n-propano em diferentes condições.	24
Tabela 2.6: Parâmetros operacionais dos processos de pirólise e principais produtos. Adaptado de BALAT <i>et al.</i> (2009).	27
Tabela 2.7: Estudos envolvendo a aplicação de pirólise em girassol.	29
Tabela 2.8: Propriedades dos solventes em condições supercríticas.	31
Tabela 2.9: Comparação das propriedades do bio-óleo de pirólise com as de outros combustíveis.	35
Tabela 3.1: Resultados referentes à caracterização das sementes de girassol.	48
Tabela 3.2: Matriz experimental de extração do óleo de girassol empregando etanol, acetato de etila, acetato de metila, propano e mistura propano-etanol (50%v/v) e propano-acetato de etila (50%v/v).	55
Tabela 3.3: Resultados do rendimento em massa de óleo obtidos das extrações com etanol, acetato de etila, acetato de metila, propano e mistura propano-etanol (50%v/v) e propano-acetato de etila (50%v/v).	61
Tabela 3.4: Teores de ácidos graxos e condições de extração do óleo de girassol utilizando etanol, acetato de etila, acetato de metila, propano e misturas propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v) como solventes, nas temperaturas de 20, 40 e 60°C na pressão de 150bar e vazão do solvente de 1ml.min ⁻¹ .	79
Tabela 4.1: Teor de umidade, cinzas e óleo residual presente na torta de girassol.	87
Tabela 4.2: Composição lignocelulósica da torta de girassol (b. s.).	88
Tabela 4.3: Teor de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio (CHNO) presentes na torta de girassol.	89
Tabela 4.4: Condições operacionais utilizadas para reações de termoliquefação da torta de girassol a alta pressão empregando etanol supercrítico.	98
Tabela 4.5: Condições cromatográficas para a análise do bio-óleo.	99
Tabela 4.6: Rendimentos percentuais dos produtos obtidos da termoliquefação da torta de girassol empregando etanol pressurizado.	100
Tabela 4.7: Compostos tentativamente identificados no bio-óleo oriundo da torta de girassol nas temperaturas de 350, 450 e 550°C nas taxas de aquecimento de 5 e 30°C.min ⁻¹ .	114

Capítulo I

INTRODUÇÃO

O mercado de biocombustíveis tem apresenta uma crescente demanda, ocasionada pela crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada a preocupação com o meio ambiente. As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de processos cada vez mais compactos e até mesmo integrados, visando a obtenção de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo. Este, por sua vez, é responsável por cerca de um terço da energia primária consumida no mundo e pela liberação de gases de efeito estufa na atmosfera. Esses fatores colocam em evidência os óleos vegetais e a biomassa, em razão da matéria prima ser na maior parte dos casos de natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo.

As fontes de biomassa de maior destaque são as geradas nos setores florestais e agrícolas, mais especificamente os resíduos da extração do óleo de sementes oleaginosas, tais como o girassol, a macaúba, dendê e o pinhão-manso. Entre estas, o girassol tem assumido um papel cada vez mais significativo, por possuir entre 38 e 50% de óleo, não necessitar de solos férteis para a sua produção, poder ser semeado em sucessão com outras culturas, pelo seu alto padrão de qualidade e por estar entre os principais grãos cultivados no Brasil e no mundo (SALGIN *et al.*, 2006; BRĂTFĂLEAN, *et al.*, 2008).

A industrialização de sementes oleaginosas tornou-se uma das atividades agroindustriais mais importantes. Assim, a busca por processos de extração de óleo que minimizem os impactos ambientais e promovam produtos de alta qualidade, é de grande importância ambiental e econômica (TEMELLI, 2009).

Os processos convencionais de extração baseiam-se na moagem mecânica com a utilização de solventes orgânicos líquidos e a recuperação dos mesmos é feita através da destilação (KIM *et al.*, 1999). Um processo alternativo que visa reduzir o uso de solventes orgânicos líquidos em grande quantidade e facilitar a sua recuperação é a utilização de fluidos pressurizados. A extração com fluido pressurizado promove a remoção eficiente dos triglicerídeos dos óleos vegetais, além de facilitar a separação do solvente do óleo de maneira a permitir a obtenção do produto na ausência do solvente (TEMELLI, 2009; ACOSTA *et al.*, 1996; GRACIA *et al.*, 2009).

Uma técnica potencial para a extração de óleos a partir de matrizes vegetais é a extração com fluidos pressurizados na região próxima ao seu ponto crítico, uma vez que nessas condições o fluido apresenta excelentes qualidades em virtude das suas propriedades termodinâmicas serem sensíveis à variação das condições operacionais do processo como temperatura e pressão (BRUNNER, 2005; PERRUT, 2000; PUAH, 2005). Este aspecto permite fazer com que a densidade do solvente possa ser melhor manipulada quando comparada à dos solventes orgânicos comuns utilizados na extração de óleo vegetal.

O dióxido de carbono é o fluido comumente utilizado em sistema de extração com fluido pressurizado, entretanto é considerado um solvente pobre na extração de triglicerídeos (FERREIRA *et al.*, 2011; NDIAYE *et al.*, 2006) e, como consequência, ele promove rendimento e taxas de extração de óleo vegetal geralmente baixos (FREITAS *et al.*, 2008).

Um solvente que vem sendo bastante utilizado em extração com fluidos pressurizados é o propano, uma vez que ele apresenta boa parte das características atraentes do dióxido de carbono como a separação imediata do óleo do solvente e de alguns hidrocarbonetos leves, resultando em uma cinética de extração mais rápida, com um maior rendimento e uma quantidade de solvente reduzida para uma extração completa (FREITAS *et al.*, 2008; NIMET *et al.*, 2011; PEDERSSETTI *et al.*, 2011; CORSO *et al.*, 2010).

Entretanto, devido ao aumento da demanda de óleo gerada nos últimos anos em virtude da produção elevada de biocombustíveis, há uma grande quantidade de resíduos provenientes dessa produção de óleo, são eles, a casca e a torta.

Os estudos direcionados à substituição dos combustíveis fósseis, pelas fontes de matéria prima renovável, estão sendo cada vez mais intensificadas e os objetivos com relação ao produto final que se pretende obter mais precisos. Os processos tecnológicos de maior relevância para a conversão de biomassa em combustíveis líquidos são termoliquefação, hidroliquefação, liquefação, pirólise, gaseificação, craqueamento, hidrocraqueamento, eletrocraqueamento e a combustão direta (CHEN *et al.*, 2011).

As aplicações destes processos tecnológicos variam de acordo com a matéria prima e com o produto a ser obtido. Visando a produção de um combustível com propriedades semelhantes a dos combustíveis fósseis, sem que haja a degradação do meio ambiente, alguns processos como os de pirólise e termoliquefação tem sido cada vez mais utilizados (CHEN *et al.*, 2012).

Dessa forma, o processo de pirólise de biomassa gera bio-óleo, carvão e gases não condensáveis em proporções diferentes, dependendo dos valores empregados nos parâmetros

do processo e do tipo de pirólise aplicada. Dentre os principais parâmetros destaca-se temperatura de pirólise variando de 300°C até valores superiores a 700°C dependendo do tipo de pirólise, lenta ou rápida (HAYKIRI-ACMA *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2010).

O bio-óleo gerado nesse processo apresenta normalmente um alto teor de água, variando entre 15 e 30% em relação ao volume de bio-óleo, bem como um teor de ácido bastante elevado, devido principalmente as reações de despolimerização e desidratação, que tornam o bio-óleo final bastante instável, fazendo com que outros processos ganhem um destaque ainda maior como é o caso da termoliquefação de biomassa que emprega solventes orgânicos em substituição a atmosfera inerte proporcionada pela utilização de nitrogênio gasoso, ganhando importância devido a algumas características destes solventes frente ao processo e ao produto final (GUO *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2007; GONG *et al.*, 2011; ZENG *et al.*, 2011).

A utilização de solventes orgânicos permite operar o processo de termoconversão em temperaturas mais amenas em relação à pirólise devido à melhor transferência de calor para o interior da biomassa (CHENG *et al.*, 2010).

A termoliquefação possui além desses, outros atrativos como maior conversão da fração líquida em bio-óleo, com consequente diminuição dos gases produzidos, devido à capacidade de solvatação e de doar hidrogênio dos solventes orgânicos, estabilizando e solubilizando os radicais formados durante a termoconversão, sendo que estes dependerão do tipo de solvente utilizado no processo.

A aplicação de alcoóis como solventes na termoliquefação da biomassa proporcionam a esterificação de compostos ácidos formados durante as reações de despolimerização. Dessa forma enquanto os resíduos da extração de óleos vegetais são utilizados, os alcoóis promovem ainda a transesterificação do óleo residual presente na biomassa (SILVA *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2008; DEMIRBAS, 2009; SILVA *et al.*, 2010; BIKTASHEV *et al.*, 2011; SAWANGKEAW *et al.*, 2011). Através do processo de termoliquefação usando alcoóis é possível então gerar um bio-óleo com características mais desejáveis em termos de estabilidade e com semelhanças às dos combustíveis fósseis.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Diante do contexto apresentado, a presente tese tem por objetivo geral a extração do óleo das sementes de girassol empregando solventes pressurizados e o aproveitamento da torta resultante da extração desse óleo para a produção de bio-óleo a partir do processo de termoliquefação empregando etanol supercrítico como solvente e agente doador de hidrogênio.

1.1.2. Objetivos Específicos

Visando atender ao objetivo geral, foram designados os seguintes objetivos específicos:

- Efetuar a caracterização físico-química das sementes de girassol a serem empregadas no processo de extração do óleo a alta pressão;
- Investigar o efeito da pressão, temperatura e tipo de solvente nas curvas cinéticas e o rendimento da extração do óleo das sementes de girassol empregando solventes pressurizados;
- Avaliar o efeito da mistura de solventes nas curvas cinéticas e no rendimento na extração do óleo das sementes de girassol a alta pressão;
- Promover a integração dos dois processos (extração e produção de bio-óleo) de forma contínua;
- Efetuar a caracterização físico-química do óleo de girassol obtido na etapa de extração empregando solventes pressurizados;
- Realizar a caracterização físico-química da torta de girassol oriunda da extração do óleo a alta pressão;
- Avaliar o efeito da taxa de aquecimento e da temperatura no processo de termoliquefação da torta de girassol empregando etanol supercrítico como solvente;
- Realizar a caracterização físico-química do bio-óleo produzido nas diferentes condições experimentais de termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol supercrítico.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Bioenergia

O cenário de toda produção mundial de combustíveis ocorrido no século XX se deu através do uso de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), perdurando ainda no século XXI com uma participação em torno de 80%. Por apresentar características como facilidade de transporte e geração de novos combustíveis, como é o caso do diesel, da gasolina e do querosene, o petróleo e o gás natural ainda se destacam no cenário mundial (GOLDEMBERG *et al.*, 2009).

Em virtude do petróleo e seus derivados serem de origem fóssil e contribuir significativamente na poluição do meio ambiente, através das constantes emissões de gás carbônico, as pesquisas sobre biocombustíveis vem ganhando força e interesse, devido ao seu caráter renovável e às vantagens ambientais que os mesmos proporcionam.

O ganho ambiental com o uso dos biocombustíveis, principalmente derivados de óleos e gorduras, é evidente e desejável. Uma alternativa viável e promissora é a utilização de óleos residuais, provenientes de matrizes oleaginosas, para a obtenção de biocombustíveis por promover a reutilização de um material que apresenta grandes problemas, quando indevidamente descartado, bem como minimizar o uso de combustíveis fósseis.

Na atualidade, a produção mundial dos principais produtos agrícolas utilizados na obtenção de energia é elevada e apresenta diversas alternativas de incremento na sua competitividade. A Tabela 2.1 apresenta o total de produção em Mega tonelada (Mt), processada no mundo e a geração de resíduos resultantes de cada cultura após a separação.

Tabela 2.1: Produção mundial dos principais produtos agrícolas para a obtenção de energia.

Matéria prima	Produção (Mt)	Tipos de Resíduos	Produção de Resíduos (Mt)	Porcentagem %
Cana de açúcar	1.318.178.070	Bagaço	395.453.421	30%
Arroz	608.496.284	Casca	172.934.643,96	28%
Mandioca	195.574.112	Rama	58.261.527,96	29%
Milho	705.293.226	Palha e Sabugo	934.442.995,1	130%
Soja	206.409.525	Restos de Cultura	320.966.811,4	155%
Algodão	67.375.042	Restos de Cultura	16.843.760,5	24%

Fonte: Adaptado de biomassa para energia (CORTEZ, 2008).

Além dos produtos citados na Tabela 2.1, existem outras fontes que contribuem para a produção de energia, sendo estas fontes provenientes de recursos hídricos, eólicos e de biocombustíveis. Essas fontes de energia somadas são capazes de gerar uma participação expressiva, por ultrapassar os 40% do total da energia gerada no Brasil, fazendo com que sua matriz energética ganhe cada vez mais destaque como sendo uma das fontes de energia mais limpas do mundo. A Figura 2.1 apresenta a composição da matriz energética brasileira em 2014.

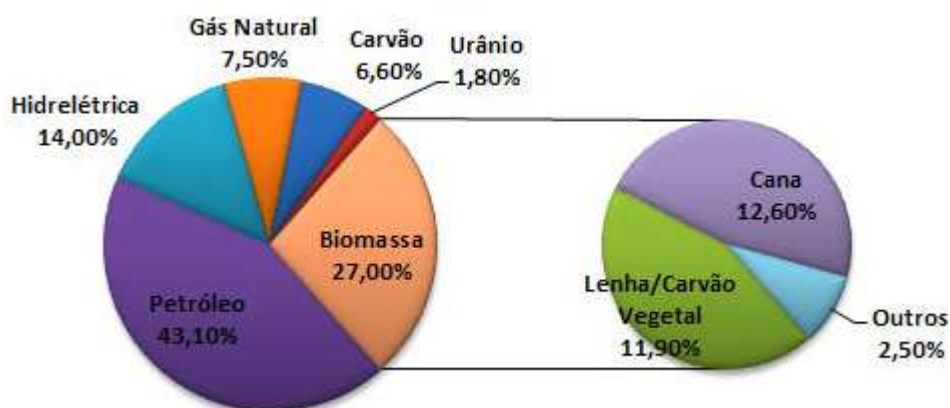


Figura 2.1: Matriz energética brasileira (ANEEL, 2014).

De acordo com o exposto na Figura 2.1, 27 % da energia consumida no país provem de biomassa, que vem aumentando o seu potencial a cada ano. De maneira geral, sob o ponto de vista energético, considerando fontes de energia renováveis, o Brasil possui patamares significativos em sua matriz.

2.2. Biomassa

A crescente preocupação com o meio ambiente, visando um desenvolvimento sustentável, seguida do aumento da demanda por novos combustíveis e alimentada pela crise do petróleo desencadeada nas últimas décadas, a procura por novas fontes de energia no Brasil e no mundo foi enaltecida (MULLER, 2005; COUTO e MULLER, 2008). Dessa forma a biomassa por possuir ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo, apresenta um papel fundamental nesse novo cenário de combustíveis renováveis, fato pelo qual as pesquisas sobre novos insumos tem se intensificado nessa linha, visando compostos que substituam os derivados do petróleo (SUAREZ *et al.*, 2009).

Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) contribuíram e ainda contribuem significativamente nas emissões de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (SAMANIEGO, 2007), tornando-se assim o principal agente responsável pela emissão de gases poluentes. Aliado a esses fatos, combustíveis fósseis como o petróleo ainda possui algumas das suas reservas concentradas em locais de difícil acesso como é o caso do pré-sal ou em poucas e conturbadas regiões do globo, além da iminência de esgotamento, o que torna as suas desvantagens ainda mais significativas quando comparadas aos compostos renováveis (SANTOS, 2009).

Países como o Brasil adotaram medidas preventivas nas décadas de 70 e 80, visando minimizar a utilização do petróleo, em decorrência da sua forte crise de abastecimento na época, com a substituição da gasolina por álcool combustível a partir da cana de açúcar, através de um programa do Governo Federal chamado Pró-álcool, que foi desativado anos depois.

Diante desse cenário o uso da biomassa como combustível tem desempenhado um papel cada vez mais importante (MCKENDRY, 2002), levando-se em consideração que essa aplicação gera gases de efeito estufa em proporções significativamente menores que as produzidas pelos combustíveis fósseis, podendo assim ser considerada como neutra, uma vez que o CO₂ emitido na queima dos combustíveis derivados da biomassa é reciclado pelas plantas através da reação de fotossíntese (HUBER *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006).

A biomassa pode ser definida de várias formas, entre elas há a denominação industrial que se refere às matérias primas renováveis tais como plantas, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, dejetos de animais, resíduos urbanos entre outros resíduos utilizados nas indústrias de produção de energia, combustíveis e materiais químicos (KAMM *et al.*, 2006).

Sendo considerada um recurso abundante e renovável, a biomassa destaca-se como fonte de energia ou de produtos químicos, com potencial atrativo (CHORNET e CZERNIK, 2002; CORTRIGHT *et al.*, 2002; HUBER *et al.*, 2003; SAKA e ISAYAMA, 2009), possuindo perspectivas de crescimento em sua utilização (BEM, 2010) para diversos fins energéticos (GÓMEZ, 2002).

2.2.1. Composição Físico-química e Propriedades da Biomassa

As estruturas rígidas e fibrosas dos materiais lignocelulósicos que compõem a biomassa são dadas, na sua maior parte, pelos polissacarídeos, celulose e hemicelulose (70% de massa seca), também pela lignina que é uma macromolécula formada por alcoóis aromáticos unidos por ligações covalentes e de hidrogênio conforme ilustrado na Figura 2.2 (LEE, 1997). A depender da origem da matriz vegetal podem ser encontrados em menores proporções resinas, ácidos graxos, fenóis, taninos, compostos nitrogenados e sais minerais, principalmente de cálcio, potássio e magnésio (NEUREITER *et al.*, 2002).

A celulose é composta de 23 a 50% da matéria seca da biomassa lignocelulósica, sendo um polímero linear que contém até 15.000 unidades de β -D-glicoses unidas por ligações glicosídicas β -1,4 carbono-carbono e por ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares conforme apresentado na Figura 2.2 (a) (ARANTES e SADDLER, 2010).

A fração hemicelulósica é composta de 15 a 45% da matéria lignocelulósica seca, sendo formada por cadeias ramificadas de açúcares, cujas unidades incluem principalmente aldopentoses, como xilose e arabinose, e aldohexoses, como glicose, manose e galactose. Esta macromolécula contém ainda, ácidos hexurônicos, como os ácidos β -D-glucurônico, D-4-O-metilglucurônico e β -D-galacturânico, e deoxiexoses de acordo com o ilustrado na Figura 2.2 (b). A presença de diferentes unidades monoméricas e a variedade de ligações e de ramificações contribui para a complexidade da estrutura hemicelulósica e suas diferentes formações (KOOTSTRA *et al.*, 2009).

A lignina é uma substância polifenólica, ou seja, que possui uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático, com variação de 10 a 30%, de estrutura tridimensional altamente ramificada constituída de uma variedade de unidades de fenil-propano substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi. Essas unidades de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura do cumaril, coniferil (guaiacil) e sinapil (siringil) ilustrados na Figura 2.2 (c).

Funcionando como um ligante para aglomeração da celulose e hemicelulose, a lignina tem a função de proteger as fibras da celulose da destruição causada pelos microorganismos (HUBER *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2006).

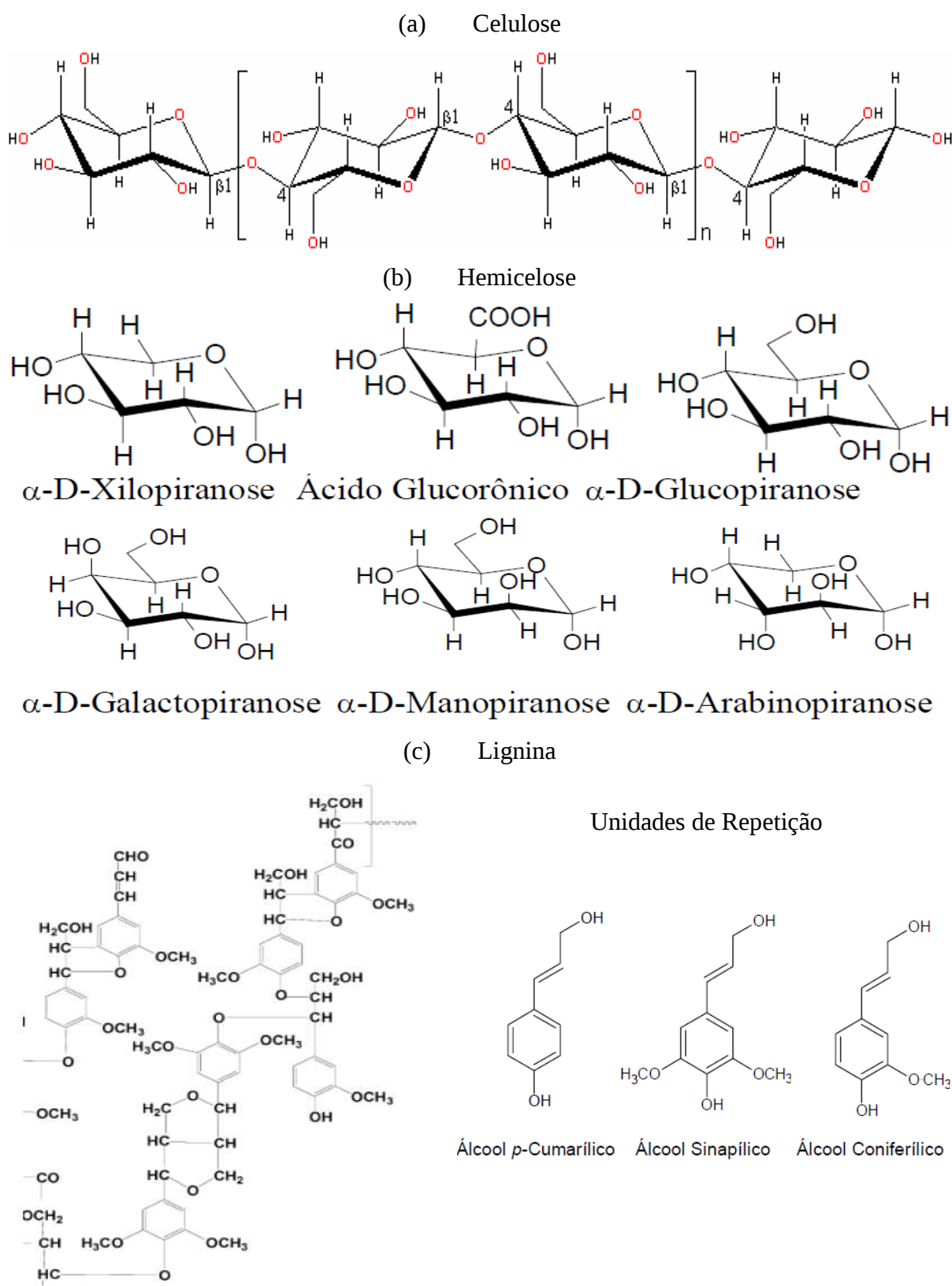


Figura 2.2: Estruturas da: (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) lignina. Adaptado de MOHAN *et al.* (2006).

Ainda presentes em uma pequena parcela e com a função de conferir odor, cor e durabilidade na estrutura da biomassa, os extrativos são compostos orgânicos que formam parte das paredes celulares da biomassa podendo ser extraídos usando-se água quente ou através de solventes orgânicos (GARCIA-PEREZ, 2005).

2.2.2. Reaproveitamento e Aplicações da Biomassa

A biomassa possui várias qualidades tais como: vantagens energéticas e ambientais, esta pode proporcionar uma redução no consumo do petróleo e de outros recursos naturais não renováveis. Segundo CORTEZ (2008), os resíduos constituem a principal fonte de aproveitamento da biomassa, que, sob adequada exploração, apresenta um elevado potencial na obtenção de novos produtos e fontes de energia.

Devido a elevada geração de resíduos sólidos orgânicos em todo o mundo, as técnicas de reaproveitamento desses compostos têm assumido grande relevância na atualidade, visando uma considerável minimização dos indesejáveis impactos ambientais, por permitir o reuso desses materiais com um custo reduzido. Os principais processos tecnológicos de produção de energia a partir da biomassa são: craqueamento, hidrocraqueamento (H-Bio), eletrocraqueamento (SUAREZ *et al.*, 2009), combustão direta, liquefação, hidrolíquefação, termolíquefação, pirólise e gaseificação (BRIDGWATER, 2006).

Dentre às técnicas utilizadas para o reaproveitamento de resíduos provenientes das diversas fontes de biomassa para a produção de energia, processos como os de termolíquefação e pirólise ganham destaque.

A pirólise destaca-se como um processo de termoconvenção da matéria prima e segundo BRIDGWATER *et al.* (2008), o principal objetivo dessa técnica é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e com propriedades melhores quando comparadas com a biomassa original. Esse processo viabiliza o aproveitamento dos resíduos agroflorestais com base na conversão termoquímica em atmosfera não oxidante, fato que contribui para a minimização do impacto ambiental e para a geração adicional de produtos com apreciável valor econômico, insumos químicos e energéticos (MARTINS *et al.*, 2007).

Na Figura 2.3 são apresentados os produtos típicos da pirólise dos diferentes componentes da biomassa. A relação entre a composição química do bio-óleo de pirólise e a biomassa que lhe deu origem foi discutida por BRIDGWATER *et al.* (2002).

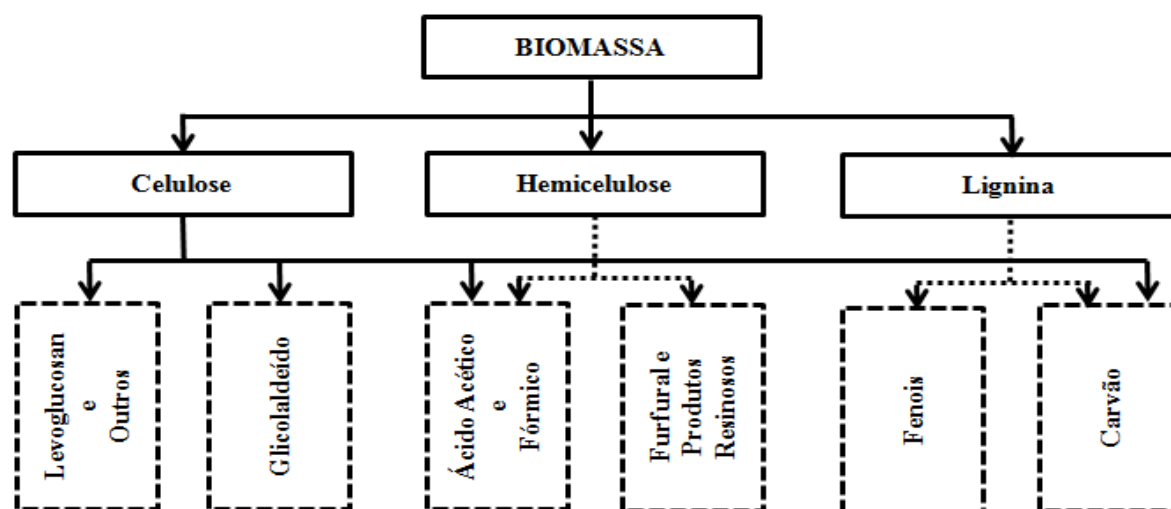


Figura 2.3: Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa. Adaptado de BRIDGWATER *et al.* (2002).

As propriedades físicas e químicas são diferentes para cada tipo de biomassa e influenciam diretamente na distribuição e nas propriedades dos produtos da pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado em decorrência da proporção dos componentes que o constituem. Por isso, a primeira etapa de qualquer pesquisa baseada na pirólise deve ser a realização de uma análise físico-química da matéria prima empregada (LUENGO *et al.*, 2009).

A transformação da biomassa em refinarias de petróleo convencional tem sido uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis de segunda geração. Novas rotas para a produção de biocombustível, a partir de diferentes tecnologias já existentes para a conversão de biomassa em biocombustível de primeira geração, estão se tornando cada vez mais necessárias (MELERO, 2010).

Nos Estados Unidos cerca de 70% do consumo de biomassa vem de florestas, o restante que inclui produtos de base biológica, os biocombustíveis e alguns resíduos de biomassa, vem da lavoura. Em 2003, a biomassa contribuiu com cerca de 2,9 quatrilhões de BTUs para o fornecimento de energia do país, quase 3% do consumo total de energia dos EUA (MOHAN *et al.*, 2006).

Derivando mais energia a partir de matérias primas renováveis, os Estados Unidos e outros países podem ser capazes de diminuir significativamente a sua dependência do petróleo estrangeiro. Por esta razão, esforços tem sido feitos para desenvolver novos processos de conversão de biomassa renovável para a energia (MOHAN *et al.*, 2006).

No Brasil, o uso da biomassa para a produção de combustível vem sendo aplicada desde a década de 70 com a utilização do etanol. Por possuir uma vasta extensão territorial

com boa parte ainda inexplorada, aproximadamente 140Mha de terra agricultável adicional, o Brasil tem potencial de apresentar alternativas de culturas que melhor se adapte à determinada região para suprir a crescente demanda de biocombustíveis sem modificar o meio ambiente ou competir com a produção de alimentos (MME, 2010).

O Brasil possui grande potencial na produção de biocombustíveis com o cultivo de oleaginosas e de cana de açúcar. Em algumas regiões, como o nordeste brasileiro, podem ser cultivadas algumas oleaginosas como: girassol, mamona, amendoim, gergelim, babaçu e outras (PERES *et al.*, 2005).

Fontes renováveis de biomassa podem ser convertidas em combustíveis e são uma escolha lógica para substituir o petróleo. Dentre estas fontes, destacam-se as sementes oleaginosas como o girassol que apresenta excelentes propriedades físico-químicas e pertence ao ranking dos grãos mais produzidos no Brasil.

As fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas são: semente de girassol, baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro, conforme descritas pela Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Características de algumas oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel.

Oleaginosa	Origem do Óleo	Teor de Óleo (%)	Tempo de Colheita (mês)	Rendimento em Óleo (t/ha)
Dendê (<i>Elaeis Guineensis</i> N.)	Amêndoa	26	12	3,0-6,0
Babaçu (<i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4-0,8
Girassol (<i>Helianthus annuus</i> L.)	Grão	38-48	3	0,5-1,5
Colza (<i>Brassica napus</i>)	Grão	40-48	3	0,5-0,9
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	Grão	43-45	3	0,5-1,0
Amendoim (<i>Arachis hipógea</i>)	Grão	40-50	3	0,6-0,8
Soja (<i>Glycine max</i>)	Grão	17	3	0,2-0,6

Fonte: BILICH e SILVA, 2006.

A partir da análise da Tabela 2.2 observa-se que o grão de girassol apresenta potencial favorável na utilização como biocombustível em virtude do alto teor de óleo produzido em um menor tempo de colheita quando comparado com outras oleaginosas. Outra característica importante é o bom rendimento em óleo (0,5 a 1,5 t/ha) fazendo com que essa oleaginosa venha apresentando elevado destaque no cenário nacional e mundial na produção de óleo.

Da extração do óleo dessas oleaginosas surgem coprodutos como o farelo e a torta com potenciais favoráveis à fabricação de novos produtos. A torta é o resíduo resultante da extração do óleo das sementes e esta se diferencia do farelo por ainda apresentar em sua constituição uma pequena parcela de óleo. A principal diferença entre o farelo e a torta refere-se ao extrato etéreo, o que é mais eficientemente extraído por meio de solvente que por meio de prensagem.

A Tabela 2.3 apresenta a composição química de farelos e tortas de oleaginosas em destaque nacional, sendo que a torta de girassol está entre as que possuem um teor de lignina considerável, despertando assim o interesse de vários pesquisadores na produção de bio-óleo por processos termoquímicos de conversão.

Tabela 2.3: Composição química (%) do farelo de crambe, farelo de algodão, torta de crambe, torta de soja e torta de girassol.

Item	Farelo de Crambe	Farelo de Algodão	Torta de Crambe	Torta de Soja	Torta de Girassol
Matéria seca (%)	89,76	91,80	93,33	90,83	92,91
Matéria orgânica ¹	93,19	94,87	95,86	95,15	95,53
Proteína bruta ¹	37,07	44,13	29,17	41,27	26,07
Fibra em detergente neutro ¹	36,14	32,76	33,08	8,46	36,36
Fibra em detergente neutro para cinzas e proteínas	22,52	27,85	27,01	2,52	30,17
Fibra em detergente ácido ¹	27,29	20,95	24,75	6,28	27,23
Proteína insolúvel em detergente neutro ²	12,84	4,36	4,04	5,93	5,61
Proteína insolúvel em ácido ²	8,97	7,73	5,57	5,06	5,73
Lignina ¹	10,98	6,85	6,74	1,25	15,22
Extrato etéreo ¹	3,40	1,40	24,90	24,79	22,02
Matéria mineral ¹	6,81	5,13	4,14	4,85	4,47
Nutrientes digestíveis totais ¹	58,61	60,09	92,87	108,53	81,04
Carboidratos totais ¹	52,71	49,34	41,79	29,09	47,45
Carboidratos não fibrosos ¹	30,20	21,49	14,78	26,57	17,28
Carboidratos fibrosos ¹	22,52	27,85	27,01	2,52	30,17

Fonte: MIZUBUTI *et al.* (2011). ¹(% na Matéria seca); ²(% na proteína bruta).

As propriedades do bio-óleo proveniente da torta de girassol, em relação ao seu potencial de aplicação como biocombustível, são bastante promissoras uma vez que essa oleaginosa quando comparada com outras de destaque nacional, apresenta um teor considerável de lignina que é um dos principais componentes presente em matrizes vegetais que potencializa a formação de compostos líquidos (bio-óleo) após serem submetidas a processos de tratamento térmico.

Diante deste contexto, é importante observar que o Brasil possui uma das maiores diversidades de biomassa do planeta. Dentre estes materiais, podem ser citados aqueles que se apresentam como fontes promissoras para utilização em processos de termoconversão da biomassa, tais como: sementes, frutas, grãos, folhas, cascas, caroços, serragem, esterco, tortas resultantes de processos de extração de óleo de sementes, entre outros resíduos agrícolas e industriais.

2.3. Girassol

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é uma planta originária do continente norte-americano, ilustrada através da Figura 2.4, que foi inicialmente – século XVII – cultivada como planta ornamental e medicinal, porém foi no século XVIII na Rússia, que se deu a descoberta das suas propriedades oleaginosas (AGUIAR, 2001).



Figura 2.4: Girassol (*Helianthus annuus L.*). Adaptado de RIBEIRO e CARVALHO (2006).

O girassol, a nível mundial, é considerado uma das oleaginosas produtoras de óleo vegetal comestível de maior destaque estando entre as cinco maiores produtoras desse setor (OLIVEIRA e VIEIRA, 2004).

No Brasil dentre as oleaginosas existentes, o girassol sempre obteve destaque em matéria de produção, levando-se em consideração a forma de cultivo e o local da plantação, como se pode observar através de estudos relatados por PRUNTY (1983); MILLER *et al.* (1984); SADRAS e SALÃO (1988); até os mais atuais como OLIVEIRA *et al.* (2009) e CARVALHO *et al.* (2009) sendo que estes autores ressaltam ainda a importância da relação

entre o cultivo e o local de plantação pois estes fatores interferem diretamente no resultado final da produção.

2.3.1. Características Agronômicas

O girassol é uma dicotiledônea da família *Compositae*, com sistema radicular do tipo pivotante, ou seja, possui uma raiz principal vigorosa que cresce aprofundando-se no solo, sendo a sua haste capaz de crescer aproximadamente três metros de altura. O girassol possui ciclo vegetativo variando entre 90 a 130 dias, sendo que em média nos primeiros 60 dias após a semeadura ocorre o florescimento.

O fruto do girassol, conforme apresentado na Figura 2.5, é chamado de aquênio, semente ou grão, possui forma oblonga, geralmente achatada, sendo composto de pericarpo (casca ou tegumento), mesocarpo e endocarpo (amêndoa), que por sua vez o tamanho, cor e teor de óleo variam de acordo com as características de cada cultivar. As amêndoas contêm baixo teor de fibras, entretanto são ricas em óleo e proteína. A casca possui uma baixa percentagem de óleo (0,4 a 1,7%) e proteína bruta (1,7 a 4,5%), com cerca de 50% de fibra crua (ABOISSA, 2005).

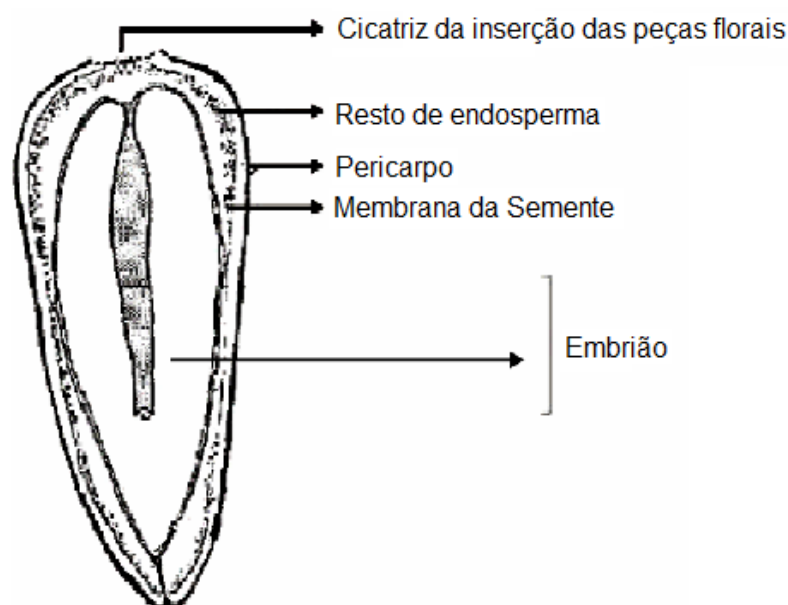


Figura 2.5: Morfologia do aquênio do girassol. Adaptado de VIEIRA (2005).

Para desenvolver-se, o girassol não necessita de solos com alta fertilidade, com uma textura que pode variar entre arenosa e argilosa, porém este não pode ser compactado ou

ácido. A boa drenagem é essencial para que os grãos possam obter o desenvolvimento almejado. O girassol é resistente à alcalinidade do solo, tendo baixo desenvolvimento em solos com pH inferior a 5,2 (CÂMARA, 2001).

Planta de ciclo curto e com alto valor agregado, o girassol apresenta características agronômicas importantes, como maior resistência à seca, ao frio e ao calor; o que lhe confere grande potencialidade de cultivo em diferentes regiões do país sem redução significativa na sua produção (TSUZUKI *et al.*, 2003).

O cultivo do girassol pode aumentar a diversificação do sistema produtivo, podendo ser semeado em sucessão a culturas como o milho e a soja (LAZZAROTTO *et al.*, 2005). Levando-se em consideração a demanda de fatores favoráveis ao cultivo de girassol essa produção tende a aumentar cada vez mais e ganhar um destaque superior ao atual.

Há dois tipos de girassol cultivados comercialmente: os cultivares com baixo teor de óleo e aqueles com alto teor de óleo. As sementes não oleosas são maiores e apresentam casca grossa (40 a 45% do peso da semente), facilmente removível. Também chamadas de “*confectionery varieties*”, as sementes não oleosas possuem entre 25 a 30% de óleo e representando apenas 5% dos genótipos de girassol (VIEIRA, 2005). As sementes oleosas são menores, com pericarpo bem aderido, representando 20 a 30% do peso das sementes e possuindo de 35 a 50% de óleo.

2.3.2. Importância Econômica e Produção

Atualmente, o girassol é cultivado em todos os continentes, com áreas de plantio que atingem em torno de 18 milhões de hectares. Destaca-se como a quarta oleaginosa em produção de grãos e a quinta em área cultivada no mundo (EMBRAPA, 2008), e no Brasil tanto na produção de grãos quanto na produção de óleo esta entre as cinco principais (USDA, 2010). Além de ser uma alternativa econômica na rotação de outras culturas de grãos, o girassol se destaca pela excelente qualidade do óleo, sendo este um dos que mais atendem ao padrão de qualidade de biodiesel exigido pelo mercado europeu, tendo também seu valor comercial bastante elevado, devido à presença de compostos especiais, que o caracterizam como alimento funcional (PESAGRO, 2007).

A fabricação de biocombustíveis, tendo como matéria prima o girassol, vem ocasionando uma crescente demanda na produção desse grão, (KALLIVROUSSIS *et al.*, 2002) que a depender do cultivo é capaz de produzir em torno de 400kg de óleo, 250kg de

casca e 350kg de torta, sendo que cerca 45 a 50% desse valor é proteína por cada tonelada de grão.

A produção de girassol na safra de 2013/2014 no mundo será de 43,8 milhões de toneladas de grãos, correspondendo um aumento de 20,2% em relação à safra passada sendo 16,7 milhões de toneladas de farelo e 15,9 milhões de toneladas de óleo de acordo com dados da USDA (2014), apresentados na Figura 2.6. Ainda de acordo com a USDA (2014) nessa safra houve um aumento na produção mundial em torno de 16,6% de farelo e aproximadamente 17,8% de óleo, e um aumento no consumo de 9,3% do farelo e 9,1% de óleo.

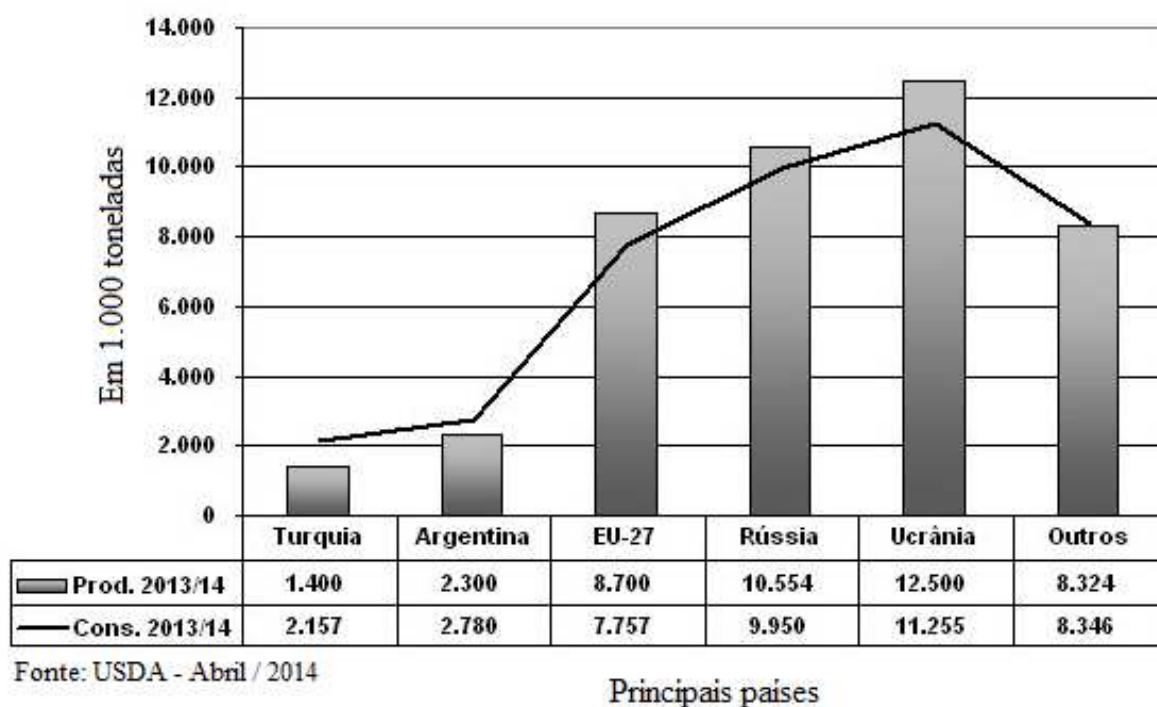


Figura 2.6: Produção e consumo mundial do grão de girassol referente a safra de 2013/2014 (USDA – Abr/2014).

Desde o ano de 2005, os dados da exploração de girassol no nordeste têm sido levantados pelo IBGE. Estudos realizados pela Embrapa Tabuleiros Costeiros (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) demonstram que o girassol, entre as alternativas de espécies com potencial para produção de biodiesel, tem boa adaptação ao clima de Sergipe, podendo ser cultivado em praticamente todo o estado.

A Tabela 2.4 informa o prognóstico da produção de cereais, leguminosas e oleaginosas entre as safras 2013 – 2014. Dentre os produtos agrícolas citados, o girassol apresenta destaque com variação positiva de 57,7%. Esse fato se dá principalmente por uma tendência natural da população em exigir produtos cada vez mais saudáveis e nutritivos como também

pela sua crescente participação na matriz energética através do fornecimento de óleo para a produção de biodiesel.

Tabela 2.4: Prognóstico da produção nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas – comparação entre as safras 2013 e 2014.

Produtos Agrícolas	Produção (t)		
	Safra 2013	Safra 2014	Variação %
Girassol (em grão)	109 473	172 675	57.7
Algodão herbáceo (caroço)	2 075 993	2 562 254	23.4
Amendoim (em casca) 1ª safra	346 905	285 217	-17.8
Mamona (baga)	11 953	54 557	356.4
Milho (em grão) 1ª safra	34 158 172	31 258 172	-8.5
Soja (em grão)	81 699 787	86 887 561	6.3
Sorgo (em grão)	2 073 214	2 117 505	2.1
Trigo (em grão)	5 717 803	6 927 346	21.2

Fonte – Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias – GCEA/IBGE, DPE, COAGRO, Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – Abril 2014.

2.3.3. Torta de Girassol: Características e Utilização

A América Latina produz mais de 500 mil toneladas por ano de subprodutos e resíduos agroindustriais (SOUZA e SILVA, 2002). Conforme os dados do Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2014) no Brasil é gerado nas agroindústrias um montante de 290.838.411 toneladas por ano. Em decorrência da geração desse grande volume de resíduo, o aproveitamento destes subprodutos assume um papel economicamente importante não só em termos de otimização do processo como também no favorecimento de uma conduta ambiental sustentável.

Esses resíduos têm despertado cada vez mais o interesse das indústrias de biocombustíveis, em especial os resíduos provenientes da cultura do girassol, por estar entre as bases agrícolas do Programa Nacional de Combustíveis de Fonte Renovável e assumir um papel de grande relevância (PEDREIROS *et al.*, 2009).

O resíduo proveniente da extração do óleo de girassol é a torta, um subproduto resultante do processo de esmagamento. Quando a casca não é retirada antes da extração do óleo, a torta apresenta alto teor de fibras além de ser um produto rico em proteínas, cálcio e fósforo. De alto valor agregado, a casca pode ser utilizada como combustível, no próprio processo de extração de óleo, podendo ser fermentada e produzir em média 50 litros de álcool etílico a partir de 600-700kg de casca de girassol (PORTAS, 2001).

Os parâmetros nutricionais e de produção bem como a composição química dos resíduos do girassol estão em constante análise (PEREIRA *et al.*, 2011), visto que há uma grande variação na composição da torta de girassol, e estas por sua vez são provenientes da variedade genética, do tipo e regulagem da prensa usada no processamento dos grãos (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Diante desses fatores a utilização da torta de girassol tem sido bastante utilizada para ração, mas seu escurecimento limita o uso para consumo humano (REYES *et al.*, 1999). A torta contém ácido clorogênico, um potente antioxidante, que quando oxidado pela polifenoloxidase gera compostos que causam o escurecimento e reduzem a qualidade nutricional da proteína. Embora não se tenha observado efeitos prejudiciais aparentes destes compostos em testes alimentares tanto com semente como torta de girassol, sabe-se que o ácido clorogênico inibe enzimas tais como tripsina e lipase (MUSZYNSKA & REIFER, 1970 e TREVINO *et al.*, 1998). Dessa maneira, a utilização da torta de girassol para biocombustível não interfere na sua aplicação como alimento humano uma vez que seu uso é limitado em situações em que suas propriedades não atendam a essa categoria.

Dessa forma a aplicação da torta de girassol favorece a redução desse resíduo no meio ambiente, bem como uma não competição com a alimentação humana e a geração de renda por meio da referida biomassa.

2.4. Extração de Óleo Vegetal

Os produtos resultantes da industrialização de sementes oleaginosas são empregados para fins alimentícios, no preparo de cosméticos e de medicamentos, tornando este setor uma das atividades agro-industriais mais importantes (TEMELLI, 2009).

A qualidade desses produtos é influenciada diretamente pelo processo de extração no qual a matriz original foi submetida. Sendo assim, faz-se necessário o conhecimento de todas as variáveis manipuladas durante a extração (pressão, temperatura, tipo e vazão do solvente utilizado, dentre outras) de maneira a se conseguir um alto rendimento. Em seu trabalho com a extração do óleo de sementes de girassol utilizando dióxido de carbono, FIORI (2009) demonstrou que o tamanho da partícula tem efeito significativo sobre o rendimento final resultante. Além deste, outros fatores têm relevância fundamental na maximização do rendimento, como a escolha do solvente, a temperatura de extração e a ação mecânica (agitação e pressão) (WONGKITTIPONG *et al.*, 2004).

Cada sistema material-solvente apresenta um comportamento particular, não sendo previsto facilmente. Isso decorre do mesmo possuir características químicas diversas do solvente, da estrutura e da composição do produto natural. A matriz vegetal apresenta uma microestrutura complexa formada por células, espaços intracelulares, capilares e poros. A extração é influenciada pela estrutura molecular, pelo tamanho, pela localização e pela ligação do soluto com outros componentes (PINELO *et al.*, 2004).

Na categoria de produtos resultantes do processo de extração, os óleos vegetais apresentam potencial destaque. Esse fato é justificado pelas suas importantes aplicações como fármacos e aditivos de alimentos, pois os mesmos são constituídos de triglicerídeos com uma baixa fração de diglicerídeos, ácidos graxos livres e de uma gama de componentes (esteróis, tocoferóis, fosfolipídeos, etc.) (FLORUSSE *et al.*, 2004).

Um dos fatores importantes que influenciam de sobremaneira na aceitabilidade e no valor de mercado dos óleos comestíveis é a sua qualidade e estabilidade (SMOUSE, 1995). A oxidação é o fator principal relativo à degradação do óleo (PAUL e MITTAL, 1997) e a maioria dos testes é projetada para acelerar a oxidação dos óleos usando altas temperaturas na presença do oxigênio.

Em seus trabalhos, BOZAN e TEMELLI (2008) verificaram que a oxidação dos lipídios influencia na composição de ácidos graxos e de outros componentes, tais como o tocoferol e os tocotrienóis. Em experimentos realizados com óleo de girassol para fins comerciais, foi possível observar elevados tempos de indução oxidativa. No entanto, é importante notar que antioxidantes artificiais são adicionados aos óleos vegetais comerciais para melhorar a sua estabilidade (TAN *et al.*, 2002).

2.4.1. Métodos de Extração

2.4.1.1. Extração Convencional

Os métodos convencionais de extração fundamentam-se na seleção do solvente associado com o uso do calor e/ou agitação. Esses processos incluem a extração a baixa pressão (LPSE – *Low Pressure Solvent Extraction*), sendo o *Soxhlet* a técnica padrão utilizada como principal referência para avaliar o rendimento de outros métodos de extração sólido-líquido (LUQUE de CASTRO e GARCÍA-AYUSO, 1998).

As principais desvantagens desses métodos são seus altos tempos de residência, grandes quantidades de solvente requeridas e degradação térmica, além dos seus possíveis resíduos muitas vezes proibidos em alimentos (SEBASTIÁN *et al.*, 1998). A escolha do método de extração mais adequado é dependente de fatores como custo, rendimento, produtividade e seletividade. Os três primeiros fatores possuem implicações econômicas importantes e determinam a viabilidade da aplicação industrial do processo; já a seletividade está intimamente relacionada com a qualidade do produto obtido (QUISPE-CONDORI, 2005).

De acordo com TERIGAR *et al.* (2011) os processos aplicados de forma geral para a extração de óleos provenientes de matéria prima vegetal são: a extração por meio de prensagem e a partir da utilização de solventes.

Ambos os processos permitem realizar a extração do óleo de girassol, sendo que um por sua vez utiliza o hexano que é considerado um dos principais e mais eficientes solventes químicos utilizados na extração de óleos vegetais, este por sua vez associado a alta temperatura resulta no farelo de girassol. O outro método é aplicado a partir da utilização de uma prensa mecânica pela qual os grãos de girassol passam e é por meio desse processo que se adquire o óleo bruto e a torta (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

O principal interesse com a aplicação dos métodos citados é a obtenção de um óleo de boa qualidade, com alta produtividade e sem impurezas, contudo o resíduo proveniente desse processo passa a possuir uma qualidade elevada, e considerável (WAKELYN e WAN, 2006).

A busca por processos de extração alternativos que visam minimizar o impacto ambiental através da redução de resíduos tóxicos é constante (SOARES *et al.*, 2007). Um exemplo disso é a crescente utilização de fluidos pressurizados nos processos de extração nos últimos anos. Esta técnica favorece a redução do uso de solventes orgânicos líquidos e facilita a recuperação do solvente permitindo a remoção eficiente dos triglicerídeos dos óleos vegetais além de favorecer a separação do solvente, do óleo e do resíduo do processo (TEMELLI, 2009; ACOSTA, 1996; GRACIA *et al.*, 2009).

2.4.1.2. Extração com Flúidos Pressurizados

A utilização da alta pressão nos processos de extração favorece a condução de novos processos com o consequente surgimento de produtos com características especiais. Esta técnica permite a utilização em potencial de diversos compostos solventes.

Além de ajudar na etapa da recuperação do solvente, os processos da extração com fluidos pressurizados permitem a remoção eficiente dos óleos vegetais. Estes importantes fatores tornam o processo economicamente mais atrativo (DIAZ-REINOSO *et al.*, 2006).

Uma aplicação promissora da técnica de extração com fluidos pressurizados é na produção de biodiesel, porém a maior parte dos estudos voltados para essa área não se direcionou na obtenção do óleo vegetal, dessa maneira são usadas técnicas de extração sólido-líquido e a compressão mecânica e, como consequência, uma série de processos de purificação/separação são necessários para tornar o óleo com características adequadas para a produção de biocombustíveis (PINZI *et al.*, 2009; SRITI *et al.*, 2011).

A técnica potencial para a extração de óleos a partir de matrizes vegetais é a extração com fluidos pressurizados na região próxima ao seu ponto crítico, uma vez que nessas condições o fluido adquire excelentes qualidades em virtude das suas propriedades termodinâmicas serem sensíveis à variação das condições operacionais do processo como temperatura e pressão (BRUNNER, 2005; PERRUT, 2000; PUAH, 2005). Este aspecto permite fazer com que a densidade do solvente possa ser melhor manipulada quando comparada à dos solventes orgânicos comuns utilizados na extração de óleo vegetal.

Para que um solvente seja considerado ideal no processo de extração de óleos a alta pressão, o mesmo deve apresentar, dentre outras, as seguintes propriedades: a) em baixas temperaturas, possuir solubilidade elevada; b) ter alta seletividade pela substância a ser extraída, no caso, triglicerídeos; c) ser inerte quimicamente, protegendo os equipamentos e evitando reações paralelas; d) ter baixa viscosidade e tensão de superfície para garantir boa percolação e umedecimento superficial; e) ser imiscível em água, que deve ser facilmente removida; f) possuir baixo ponto de ebulição e baixo calor de evaporação; g) ser pouco poluente (BOCKISCH, 2006).

De acordo com DIAZ e BRIGNOLE (2009) a técnica de extração a alta pressão exige o conhecimento prévio do comportamento de fases entre o solvente e o óleo, como também da cinética de extração e da composição química dos produtos utilizados. Este fato tem o propósito de evitar elevados custos energéticos e de equipamentos, além de evitar o uso de condições severas de temperatura e pressão.

Estudos visando o equilíbrio das fases líquidas geradas a partir do resfriamento da mistura (mistura óleo + solvente) proveniente do extrator sólido-líquido vem sendo constantemente intensificados e aplicados no óleo de girassol (CUEVAS *et al.*, 2009, 2010), no óleo de soja (CHIYODA *et al.*, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2007) e no óleo de farelo de

arroz (OLIVEIRA *et al.*, 2012) contudo demonstraram que com a diminuição da temperatura é possível gerar uma redução nas duas fases líquidas, em que uma é rica em óleo vegetal e a outra rica em solvente.

O dióxido de carbono é o fluido comumente utilizado em sistema de extração com fluido pressurizado devido às suas características físico-químicas, entretanto é considerado um solvente pobre na extração de triglicerídeos (FERREIRA *et al.*, 2011; NDIAYE *et al.*, 2006; DANH *et al.*, 2009) e como consequência ele promove rendimento e taxas de extração de óleo vegetal geralmente baixos além do consumo considerável deste solvente (FREITAS, 2007; NIMET *et al.*, 2011).

Um solvente que vem sendo bastante utilizado em extração com fluidos pressurizados é o propano, uma vez que ele apresenta boa parte das características atraentes do dióxido de carbono como a separação imediata do óleo do solvente e de alguns hidrocarbonetos leves, resultando em uma cinética de extração mais rápida, em um maior rendimento e com uma quantidade de solvente reduzida para uma extração completa (FREITAS *et al.*, 2007; NIMET *et al.*, 2011; PEDERSSETTI *et al.*, 2011; CORSO *et al.*, 2010). Outro aspecto importante na escolha do solvente, em se tratando de sistemas utilizando fluidos pressurizados, é o foco voltado na produção do óleo.

O uso de álcoois como solvente na produção biodiesel é bastante interessante uma vez que esses solventes são também reagentes no processo. Algumas obras são disponíveis na literatura sobre o uso de álcool para a extração de óleos vegetais (RODRIGUES *et al.*, 2003; RODRIGUES *et al.*, 2004; GONÇALVES *et al.*, 2002).

Embora álcoois de cadeia curta não sejam excelentes solventes para os triglicéridos em condições ambiente, podem ser utilizado como um solvente em sistemas pressurizados onde os rendimentos são melhorados (HERRERO *et al.*, 2006; NIETO *et al.*, 2010) ou álcoois pode também ser adicionado como cossolvente ao longo da extração de óleos vegetais (FREITAS *et al.*, 2007).

De acordo com HRON *et al.* (1982), a solubilidade dos óleos vegetais variam com a variação da temperatura e a concentração do álcool. Os óleos são solúveis no álcool quando este se encontra em ponto de ebulição, entretanto esses óleos são pouco solúveis quando o álcool se encontra na temperatura ambiente. A solubilidade do óleo no álcool é reduzida a medida que há uma diminuição na concentração do álcool pela adição de água. Características como as apresentadas fazem com que os alcoóis como o etanol ganhem destaque em relação ao hexano, por possibilitar a separação do solvente da fase oleosa sem que seja necessária a

aplicação dos processos de evaporação/destilação, reduzindo em aproximadamente 25% da necessidade energética em comparação a realização de extração por meio da aplicação do hexano.

O uso do etanol possui várias vantagens, dentre elas tem-se que o mesmo apresenta segurança operacional, é de fonte renovável, possui baixa toxicidade e possibilita a produção de um óleo vegetal de boa qualidade com índices de concentração de ácidos graxos livres reduzidos (HRON *et al.*, 1982). Além da possibilidade de extração de açúcares, fosfolipídeos, pigmentos, ceras, que fazem com que haja um amargor no farelo, o etanol agrega a este produto uma melhor qualidade em relação ao obtido por meio da utilização do hexano (BECKEL *et al.*, 1948; FONSECA e REGITANO-DÂRCE, 1993; REGITANO-DÂRCE *et al.*, 1994; JOHNSON e LUSAS, 1983).

A Tabela 2.5 apresenta os trabalhos da literatura que envolve a aplicação de dióxido de carbono (CO₂) e n-propano sob diferentes condições para a extração de óleos vegetais. Da análise desses estudos pode-se observar que o n-propano apresenta elevado poder de solvatação comparado ao dióxido de carbono apresentando melhores resultados de rendimento de massa extraída em menor tempo de extração.

Tabela 2.5: Trabalhos realizados mediante a extração de óleo das sementes de girassol utilizando dióxido de carbono (CO₂) e o n-propano em diferentes condições.

Condições da Extração	Autores
CO ₂ Supercrítico	PERRUT (1997); KIRIAMITI <i>et al.</i> (2001); BRAVI <i>et al.</i> (2002); SALGIN <i>et al.</i> (2006); BRATFALEAN <i>et al.</i> (2008)
CO ₂ + Etileno	COCERO e CALVO (1996)
CO ₂ + Propano	HEGEL <i>et al.</i> (2006); HEGEL <i>et al.</i> (2007)
CO ₂ Supercrítico + Propano	NIMET <i>et al.</i> (2011)

Após serem submetidas ao processo de extração do óleo as matrizes vegetais oleaginosas geram resíduos e co-produtos que devem ser aproveitados de forma que toda a cadeia de produção seja sustentável e economicamente viável. A torta ou farelo são os principais resíduos sólidos gerados pelo processo de extração, apresentando poder calorífico médio de 15,7MJ/kg de matéria seca (CORTEZ, 2008). Diversas formas de aproveitamento desses resíduos têm sido utilizadas para diminuir o impacto ambiental proveniente do descarte desses rejeitos diretamente no meio ambiente, além de agregar valor econômico à cadeia de produção do destino do óleo (MOTA *et al.*, 2011).

2.5. Termoconversão de Biomassa

As tecnologias de produção de energia a partir das fontes de biomassa podem ser divididas entre aquelas que fazem uso da biomassa como recurso energético primário, a partir de sua combustão direta, e entre aquelas que fazem uso de combustíveis derivados através de processos termoquímicos (pirólise, gaseificação ou liquefação) ou biológicos. Investigações demonstraram que a combustão da biomassa parece ser economicamente inviável (SHIE *et al.* 2011). Neste sentido, processos como a pirólise e termoliquefação tem ganhado destaque técnico-científico nos estudos voltados para a transformação da biomassa em energia.

2.5.1. Processo de Pirólise

A pirólise é uma reação de análise ou decomposição de um determinado composto que ocorre com a ruptura da estrutura molecular original através da ação do calor em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio. O termo pirólise provém do Grego *pyrós* = fogo + *lýsis* = dissolução (AIRES *et al.*, 2003).

Durante a primeira e a segunda guerra mundial a pirólise da biomassa foi usada em diferentes países como fonte de obtenção de combustíveis alternativos, devido à falta deste no mercado internacional (MA e HANNA, 1999). Os combustíveis líquidos gerados pelo craqueamento de óleo de tungue na China, por exemplo, foram usados como substitutos à gasolina e ao diesel de petróleo durante a segunda guerra. Cientificamente a pirólise tem sido estudada desde a década de 40 (MAHER e BRESSLER, 2007).

Segundo BRIDGWATER *et al.* (2008), a pirólise é um processo físico-químico, que antecede o processo de carbonização e gaseificação, no qual a biomassa é aquecida a temperaturas relativamente baixas (500 - 800°C) em atmosfera inerte, produzindo um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (licor pirolenhoso) cujas proporções dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado.

A aplicação da pirólise sobre biomassa era conhecida como carbonização, pois tinha como produto principal o carvão vegetal, como podemos observar nos estudos realizados por DEGLISE e MAGNE (1987). Entretanto o interesse no processo de pirólise tem crescido cada vez mais, aliado a necessidade de transformação de energias renováveis para a produção de bio-óleo.

A pirólise possui como principal aplicação o tratamento e a destinação final de resíduos orgânicos e renováveis, além de dispensar o uso de fonte de energia externa, propiciando assim um maior interesse da sua aplicação na obtenção de produtos líquidos, com potencial para substituir os derivados do petróleo, e fazendo com que ocorra um crescimento dos estudos e aperfeiçoamentos relacionados a esse processo (BRIDGWATER e PEACOCK, 2000).

Submeter um material vegetal a um processo de pirólise implica em romper suas ligações carbono-carbono. A pirólise consiste em um processo de oxi-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada. A combinação desses produtos primários produz moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos etc. (ROCHA *et al.*, 2004).

A carbonização e a pirólise rápida são tecnicamente identificados como processos de pirólise propriamente ditos. O primeiro como sendo do tipo de pirólise lenta ou pirólise convencional, e o segundo sendo considerado um processo avançado de pirólise. Já o processo de pirólise flash é considerado um processo de gaseificação (CORTEZ, 2008).

Um dos fatores determinante no processo de pirólise é a velocidade em que o aquecimento é aplicado sobre a matéria prima utilizada. Entretanto a determinação da qualidade dos produtos provenientes desse processo é decorrente da temperatura, pressão, tipo de atmosfera, tempo de residência, taxa de aquecimento e do catalisador empregados durante a realização do mesmo.

No decorrer do processo de pirólise a matéria prima empregada está sujeita a algumas alterações dentre as quais se tem: (i) inicialmente as reações de pirólise primária liberam maior temperatura e formam o carvão; (ii) a transferência de calor por meio de uma fonte de transmissão de energia térmica, tem por objetivo aumentar a temperatura interna do combustível; (iii) o fluxo de compostos voláteis quentes, para os sólidos frios na transferência de calor, resultam em combustíveis pirolisados; (iv) a condensação de alguns dos compostos voláteis nas partes mais frias do combustível, seguido por reações secundárias, pode produzir o alcatrão; (v) a reação de pirólise autocatalítica secundária, prossegue enquanto a reação primária de pirólise (item i) ocorre simultaneamente em competição, e (vi) a decomposição térmica, a reforma, as reações de deslocamento de água e gás, a recombinação de radicais e desidratação também podem ocorrer, pois fazem parte de uma função do tempo do processo de permanência da temperatura e do perfil de pressão (MOHAN *et al.*, 2006).

No processo de pirólise a temperatura e o tempo de residência são parâmetros que influenciam de sobremaneira no rendimento do produto resultante. A Tabela 2.6 apresenta uma comparação dos principais tipos de pirólise com suas respectivas características e compostos produzidos. Em geral para maximizar o rendimento do líquido resultante empregam-se maiores temperaturas com um curto tempo de residência; já para a maximização da produção de carvão são necessários longos tempos de residência em baixas temperaturas (BALAT *et al.*, 2009).

A relação entre a quantidade de biomassa e de cada produto varia de acordo com as características do processo e umidade do material de origem. O rendimento de cada produto depende basicamente do tempo de aquecimento e da temperatura. O processo, que é realizado com temperatura mais baixa e maior tempo de residência, favorece a produção de carvão. Alta temperatura e longo tempo de residência aumentam a conversão da biomassa em gás. Por outro lado, temperatura moderada e curto tempo de residência favorecem a produção de líquidos (BRIDGWATER, 2003).

Tabela 2.6: Parâmetros operacionais dos processos de pirólise e principais produtos. Adaptado de BALAT *et al.* (2009).

Parâmetros	Tipos de Pirólise		
	Convencional	Rápida	Flash
Temperatura de operação (°C)	300 – 700	600 – 1000	800 – 1000
Taxa de aquecimento (°C/min)	0,1 – 10	10 - 200	> 1000
Tempo de residência do sólido (s)	600 – 6000	0,5 – 10	< 0,5
Tamanho da partícula (mm)	5 – 50	<1	<0,5
Produtos obtidos	Bio-óleo, Carvão e Gás	Bio-óleo	Bio-óleo e Gás

As reações de degradação térmica e as variações no aquecimento interferem nos produtos obtidos (DEMIRBAS, 2000). Entretanto de acordo com as condições aplicadas do processo, os rendimentos dos produtos podem variar (BRIDGWATER, 2003). Os produtos resultantes do processo de pirólise são: um sólido composto de alto teor de carbono (resíduo não volátil), um produto líquido condensável, comumente chamado de bio-óleo (mistura de um grande número de compostos de elevada massa molecular, que são voláteis à temperatura de pirólise, porém condensam a temperatura ambiente) e os gases (produtos de baixa massa molecular os quais tem uma pressão de vapor moderada a temperatura ambiente).

As características dos produtos resultantes dependerão dos parâmetros utilizados na pirólise tais como: temperatura, taxa de aquecimento, fluxo de gás, etc. A Figura 2.7 apresenta um fluxograma simplificado da obtenção dos produtos através da pirólise da biomassa.

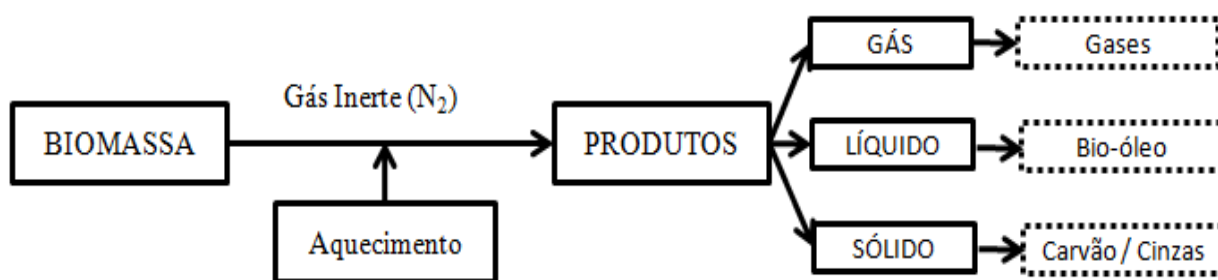


Figura 2.7: Diagrama simplificado da obtenção de produtos resultantes do processo de pirólise. Adaptado de CORTEZ (2008).

As propriedades destes produtos variam em função do material de partida e das condições utilizadas no processo:

- Produto Gasoso: é composto principalmente por gases não condensáveis, como H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 . Alguns destes gases podem ser utilizados como combustível para reabastecer o processo (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000; JACOBSON *et al.*, 2008).

- Produto Sólido Carbonoso: pode ser utilizado para a produção de carvão ativado (IONNIDOU e ZABANIOTOU, 2007) e também, devido a seu poder calorífico médio, pode ser utilizado como combustível (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

- Produto Líquido: é formado por água e compostos orgânicos (mistura de hidrocarbonetos) de diversas naturezas. Este produto pode ser utilizado diretamente como combustível em caldeiras, motores e turbinas. Além disso, pode ser submetido a tratamentos secundários para melhorar suas propriedades e ser utilizado como combustível em aplicações de transporte. Por último, pode ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de produtos químicos como fertilizantes e resinas (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004; ZHANG *et al.*, 2005; CHIARAMONTI *et al.*, 2007).

Os processos de pirólise são aplicados nas mais diversas áreas, porém em virtude da atual necessidade da participação de combustíveis renováveis na matriz energética em nível nacional e mundial, a pirólise da biomassa proveniente de compostos (matrizes) vegetais vem ganhando destaque nos últimos anos. A Tabela 2.7 demonstra algumas das principais pesquisas envolvendo o processo de pirólise em girassol nos últimos anos.

Tabela 2.7: Estudos envolvendo a aplicação de pirólise em girassol.

Aplicação	Característica do Processo	Autores
Caracterização do bio-óleo	Taxa de aquecimento, tamanho da partícula e temperatura	YOURGUN <i>et al.</i> (2001)
Produção e caracterização do bio-óleo	Reator tubular de leito fixo em intervalo de temperatura de 400 a 700°C com taxa de aquecimento de 5°C/s	GERÇEL (2002)

2.5.2. Termoliquefação da Biomassa

Atualmente o processo típico de conversão de biomassa em produtos líquidos é a pirólise rápida a uma temperatura elevada (400 - 600°C) e com taxa de aquecimento de 10 a 200°C.min⁻¹. Em virtude dessa técnica ainda produzir uma fração líquida (bio-óleo) com características muito diferentes quando comparados às do biodiesel (alto conteúdo de água e oxigênio, resultando num baixo valor de aquecimento e uma alta oxidação) esta técnica necessita de uma etapa posterior de melhoramento do bio-óleo (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004; PENG *et al.*, 2008).

Uma alternativa que tem sido praticada com o objetivo de reduzir os compostos indesejáveis presentes no bio-óleo produzido pelas técnicas tradicionais de pirólise é o uso da termoliquefação que consiste numa espécie de tratamento térmico, na presença de um solvente líquido, baseado em um processo termoquímico para a obtenção de combustíveis líquidos, realizado a temperaturas mais baixas comparadas com a pirólise convencional, altas pressões e em alguns casos com catalisadores para acelerar a reação e/ou provocar a seletividade do processo. A termoliquefação da biomassa é então a obtenção de líquidos (óleos) a partir de materiais lignocelulósicos utilizando um solvente doador de hidrogênio (GONÇALVES *et al.*, 2008).

A liquefação da biomassa ocorre em três estágios: a desidratação da biomassa, a volatilização do solvente e a combinação entre o solvente e os fragmentos da biomassa que resulta em uma reação exotérmica com a formação de poucos compostos voláteis. Além disso, grupos funcionais e moleculares da biomassa são suscetíveis aos solventes facilitando assim a liquefação do material lignocelulósico (ZOU *et al.*, 2009).

O produto líquido obtido (bio-óleo) possui maior qualidade do que o obtido mediante o processo de pirólise. Com a liquefação, podem-se obter combustíveis com poder calorífico na faixa de 8.365 a 9.560kcal/kg e com um conteúdo de oxigênio inferior a 15%. No entanto, há a necessidade de se trabalhar a altas pressões (VIANNA *et al.*, 2000).

AKHTAR e AMIN (2011) relatam em seus trabalhos que no processo de liquefação hidrotérmica o material lignocelulósico é degradado na presença de solvente em temperaturas e pressões moderadas proporcionando um bio-óleo de melhor qualidade, com altos rendimentos e com maior grau de pureza.

A termoliquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de um processo a altas pressões (50 - 200atm) e em moderadas temperaturas (250 – 450°C). Nesse processo a matéria-prima entra em contato com o solvente e a reação é conduzida em atmosfera redutora de hidrogênio e ou monóxido de carbono na presença ou não de catalisadores. O solvente normalmente usado é água (liquefação hidrotérmica), mas são também empregados outros solventes orgânicos como álcoois, fenóis, óleo creosoto e etileno glicol. O bio-óleo obtido através da liquefação possui um menor teor de oxigênio que o bio-óleo oriundo dos processos de pirólise, contudo, possui uma viscosidade maior. Um processo chamado de HTU (*“Hydrothermal up grading”*) foi desenvolvido pela *Shell*, contudo, tem sido questionado se essa tecnologia pode ser rapidamente comercializada (HUBER *et al.*, 2006).

Os combustíveis líquidos oferecem várias vantagens, tais como elevada densidade energética, facilidade de transporte e estabilidade no manejo. Podem ser utilizados tanto em queimadores convencionais como industriais. Os processos de liquefação são capazes de produzir hidrocarbonetos que, apesar de diferentes dos hidrocarbonetos do petróleo, resultam em um combustível de boa qualidade (VIANNA *et al.*, 2000). Entretanto, o processo de liquefação ainda é bastante sofisticado e oneroso.

De acordo com CHUMPOO e PRASASSARAKICH (2010) para a liquefação direta da biomassa, alguns fatores são importantes na determinação da qualidade e da quantidade do combustível líquido obtido, são eles: o tipo de biomassa, o catalisador utilizado, o solvente, a relação solvente/biomassa a pressão e a temperatura do reator.

AKHTAR e AMIN (2011) reportam que o principal papel do solvente é de estabilizar os fragmentos da biomassa por meio de reações de substituição nucleofílica, estabilizando os produtos formados e assim reduzir a formação de carvão. A quantidade de gases gerados também é reduzida devido ao aumento da estabilidade dos fragmentos por meio da doação de hidrogênio e a solubilidade dos compostos fragmentados pelo solvente.

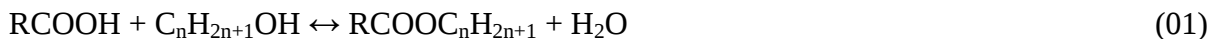
Para suprimir a formação de carvão e aumentar o rendimento do produto líquido obtido, alguns catalisadores têm sido largamente utilizados nos processos de liquefação direta da biomassa. A eficiência do rendimento do produto líquido com menor teor de oxigênio tem

sido alcançada através do fornecimento de hidrogênio durante a liquefação (XU e ETCHEVERRY, 2008).

Para a obtenção de produtos líquidos com um maior rendimento e composto de baixos índices de oxigênio, menor acidez e com valores caloríficos mais elevados, alguns solventes orgânicos, tais como o álcool etílico, 2 propanol, acetona e a tetralina são utilizados em vez de água (XU e ETCHEVERRY, 2008; YAMAZAKI *et al.*, 2006).

Conforme relatam em seus trabalhos, MAZAHARI *et al.* (2010) o poder de solvatação de um solvente é definido pela sua polaridade, sendo que as condições de seu ponto crítico (T_c e P_c) e a constante dielétrica são características que definem o uso do solvente no processo, que pode vir a ser em condições sub ou supercríticas. Solventes como a água, etanol, metanol, acetona e 1,4 dioxano têm sido avaliados na liquefação da biomassa.

A utilização de alcoóis permite esterificar o bio-óleo, resultando numa menor viscosidade e quantidade de ácidos livres, dessa maneira há um aumento no poder calorífico e na estabilidade do bio-óleo em virtude da diluição de espécies reativas e da transformação dos ácidos na qual não ocorrerão reações de polimerização. A Equação 1 apresenta a reação de esterificação (HILTEN *et al.*, 2010).



AKHTAR e AMIN (2011) indicam que o tipo de solvente utilizado afeta o rendimento de bio-óleo. Solventes com maior densidade atuam de forma favorável, devido à disponibilidade de moléculas extras de solvente por fragmento de biomassa. MAZAHARI *et al.* (2010) apresentam as características de alguns solventes em condições supercríticas, (Tabela 2.8), que podem ser utilizados no processo de liquefação de biomassa.

Tabela 2.8: Propriedades dos solventes em condições supercríticas.

Solvente	Fórmula	T_c (°C)	P_c (bar)	ρ_c (g.cm ⁻³)	Polaridade*	Const. Dielétrica (23°C)
Água	H ₂ O	374	220,5	0,3320	100	79,7
Metanol	CH ₄ O	240	80,9	0,2720	76,2	32,6
Etanol	C ₂ H ₆ O	243	61,4	0,2760	65,4	22,4
Acetona	C ₃ H ₆ O	235	47	0,2779	35,5	20,6
1,4-dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	315	52	0,3702	16,4	2,21

* Polaridade (água como 100). Adaptado de MAZAHARI *et al.* (2010).

A seguir são descritos trabalhos na literatura envolvendo a técnica de liquefação como processo de obtenção de compostos líquidos da biomassa.

CHUMPOO e PRASASSARAKICH (2010) estudaram a liquefação do bagaço da cana de açúcar utilizando o etanol supercrítico, com a presença e com a ausência de água em várias proporções, utilizando este solvente como um doador de prótons. Os experimentos foram conduzidos num reator em batelada para avaliar as condições ótimas na produção de bio-óleo. Os resultados apresentaram um bio-óleo com um poder calorífico 1,81 vezes maior (26,8MJ/kg) comparado com o bagaço da cana de açúcar original (14,8MJ/kg). Os componentes dominantes, através da análise por GC/MS, foram compostos fenólicos, tais como fenol, derivados de fenol, e derivados de furano, aldeídos, e ésteres.

LIU *et al.* (2012) em seu trabalho, procuraram desenvolver uma via de reação apropriada para explicar o comportamento da liquefação do sabugo de milho utilizando o etanol como solvente nas condições sub e supercríticas. Os resultados mostraram que a reação reversível entre o óleo pesado e os compostos orgânicos voláteis ocorreu no processo de liquefação, e a diminuição na produção de óleo solúvel em água foi atribuída principalmente à conversão e ao gás presente no etanol sub e supercrítico. A análise GC/MS mostrou que os compostos orgânicos voláteis, solúvel em água e óleo e de óleo pesado constituiu de uma mistura de compostos orgânicos de 6-10, 3-12 e 8-20 carbonos, respectivamente, que inclui principalmente ésteres, fenóis, ácidos, furanos e seus derivados.

XU e ETCHEVERRY (2008) estudaram a hidrolíquefação da serragem de pinheiro em solução de etanol sub e supercrítico com e sem a presença de catalisadores a base de ferro. Foi utilizado um micro reator (10ml) de aço inoxidável com temperaturas e pressões variando entre 473 – 623K e 2,0 – 10,0Mpa respectivamente. O rendimento em óleo foi de 17% e 44%, dependendo da temperatura, do tempo de reação e da pressão inicial de hidrogênio. Com a presença dos catalisadores, o rendimento em óleo aumentou significativamente, enquanto os rendimentos de resíduo sólido, gases e de água diminuíram. Um rendimento elevado de óleo de 63% foi obtido com FeSO_4 em 623K e 5MPa de H_2 durante 40 minutos. As análises elementares e medições de GC/MS para os óleos revelaram que os produtos líquidos têm poder calorífico muito mais elevado do que a amostra de madeira bruta e os compostos fenólicos foram dominante nos óleos, independentemente de terem ou não usado o catalisador.

CHENG *et al.* (2010) estudaram a alta eficiência da biomassa de serragem comprimida em calor utilizando água e álcool como cossolventes. O álcool (metanol ou etanol) e a água mostraram efeitos sinérgicos através da liquefação direta da biomassa. A

relação de 50% de solvente com água (metanol/água ou etanol/água) foi a proporção mais eficaz na liquefação da serra do pinheiro branco.

2.6. Bio-óleo

O bio-óleo é um combustível renovável, que pode ser produzido por processos de termoconversão (WAMPLER, 2007; DEMIRBAS, 2001; BRIDGWATER e CZERNICK, 2004; MOHAN *et al.*, 2006) aplicada a biomassa, tais como resíduos de sementes oleaginosas (GERCEL, 2002; AGRAWALLA *et al.*, 2011; SHIE *et al.*, 2011), madeira (lignocelulose), micro organismos comestíveis e não comestíveis, algas, resíduos animais e óleos reciclados da fritura de alimentos (BOZELL *et al.*, 2004; BOYD *et al.*, 2004). É também conhecido como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado de fumaça e destilado da madeira (BRIDGWATER e CZERNICK, 2004; CZERNICK e BRIDGWATER, 2004).

O bio-óleo é um líquido de coloração marrom escura, quase negra (ISLAM *et al.*, 2008) ou avermelhado claro quando isento de finos de carvão, possui odor semelhante ao gerado pela fumaça, com composição elementar próxima a da biomassa. O tipo de biomassa, o tipo de processo empregado, as condições de processo, o equipamento e a eficiência na separação do carvão na condensação são parâmetros que influenciam diretamente na sua composição.

A mistura orgânica complexa que compõe o bio-óleo, possui em sua estrutura centenas de substâncias de diversos grupos químicos, onde possui uma fase aquosa ácida, em que se encontram ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres que são resultantes da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose (HUBER *et al.*, 2006). Outra fase oleosa, em que o bio-óleo é insolúvel, por se tratar de um óleo pesado com alta viscosidade, sendo que essa viscosidade pode ser maior ou menor a depender do processo de conversão aplicado. E uma última fase, a fase gasosa na qual se encontram os gases como monóxido de carbono, hidrogênio e metano, que por sua vez possuem um grande potencial como gases de síntese.

2.6.1. Características Físicas e Químicas

Geralmente o bio-óleo é considerado como uma microemulsão na qual a fase contínua é uma solução aquosa dos produtos da fragmentação da celulose e hemicelulose, que

estabiliza a fase descontínua, que são as macromoléculas de lignina pirolítica (BRIDGWATER, 2006).

A separação das substâncias mostradas na Figura 2.8 pode ser feita por frações a partir do bio-óleo por diferentes vias.

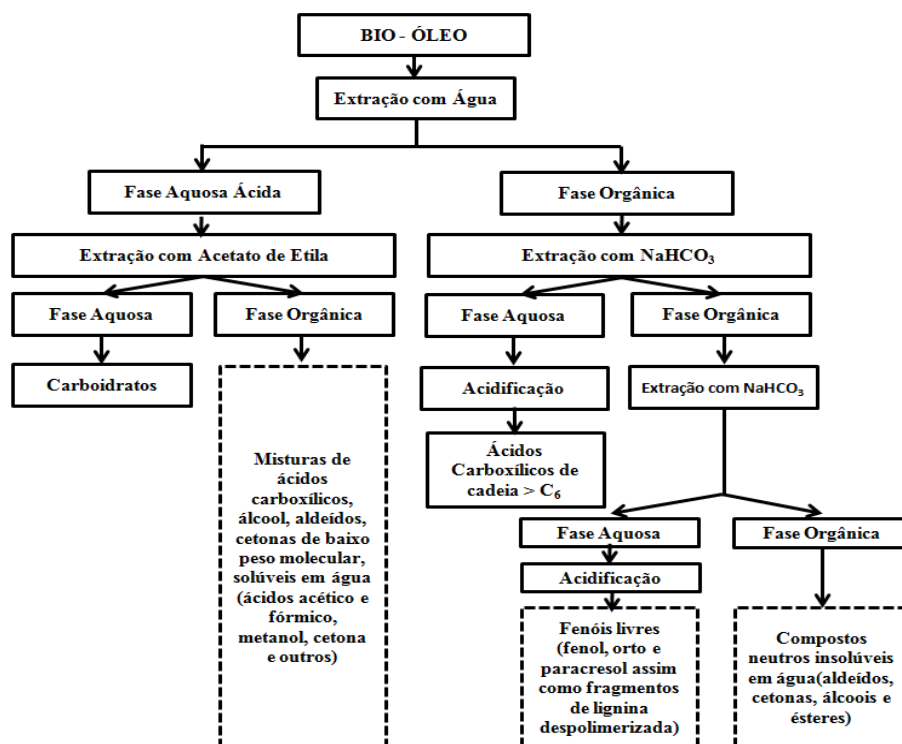


Figura 2.8: Esquema teórico de separação do bio-óleo em diferentes frações. Adaptado de ROCHA *et al.* (2009).

Como se pode observar, a Figura 2.8 apresenta a fragmentação do bio-óleo em diferentes partes. Desta forma é possível analisar que todos os materiais lignocelulósicos obtidos a partir da pirólise lenta são acompanhados por uma fase líquida composta de água, por uma mistura de sólidos solúveis e insolúveis e por compostos orgânicos. Os compostos insolúveis em água são formados principalmente por uma mistura de fenóis parcialmente polimerizados e por outros compostos orgânicos de alto peso molecular (alcatrão de pirólise ou bio-óleo), enquanto os de baixo peso molecular são formados por ácidos carboxílicos e compostos neutros, incluindo carboidratos, que constituem os principais componentes solúveis em água (YOUGUN *et al.*, 2001).

Em relação à matéria prima utilizada, dois fatores são de fundamental importância visando à qualidade dos produtos finais obtidos. Esses fatores são as propriedades físico-químicas e a granulometria da matéria prima. As porções mais voláteis são favorecidas

quando se tem maior teor de celulose e hemicelulose contidas na matéria prima. Já quando se tem um maior teor de lignina, obtém-se um alto rendimento de carvão fixo na porção sólida e bio-óleo (LUENGO *et al.*, 2009). As características físicas e químicas do bio-óleo produzido a partir da biomassa são comparadas com aquelas derivadas do petróleo e do etanol e podem ser observadas na Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Comparação das propriedades do bio-óleo de pirólise com as de outros combustíveis.

Propriedades	Unidades	Bio-óleo	Diesel	Óleo combustível pesado	Gasolina tipo C	Etanol (anidro)
Densidade	Kg/m ³ a 15°C	1220	854	963	740	790
Composição Típica	% C	55 - 58	86,3	86,1	76,6	52,0
	% H	6,2	12,8	11,8	15,3	13,0
	% O	37,3	-	-	8,1	35,0
	% S	-	0,9	2,1	-	-
Viscosidade	CST a 50°C	13	2,5	3,51	-	-
Ponto de ignição	°C	66	70	>100	-45	-
Temperatura de fluidez	°C	-27	-20	21	-40	-23
Cinza	% peso	0 - 0,2	<0,01	0,03	-	-
Água	% peso	15 - 30	0,1	0,1	-	-
PCI	MJ/kg	16 - 19	42,9	40,7	40,1	26,8
Acidez	pH	2,5	-	-	-	-
Calor latente de vaporização	KJ/kg	-	-	-	498	904

Fontes: BRIDGWATER *et al.* (1999)

Analisando a Tabela 2.9, pode-se notar que o bio-óleo não apresenta enxofre, um dos principais contribuintes para a emissão de CO₂ e para a formação das chuvas ácidas. Outro fator importante que deve ser destacado é que o poder calorífico do bio-óleo é inferior aos demais chegando a possuir aproximadamente a metade do que apresenta o diesel e o óleo combustível pesado.

A Tabela 2.9 também mostra que os valores de propriedades como, poder calorífico, viscosidade, conteúdo de água, pH, e outros fatores, ainda divergem dos valores apresentados pelos derivados do petróleo.

Um dos principais motivos que impossibilitam o uso direto do bio-óleo como combustível em sistemas de combustão convencionais é a alta quantidade de oxigênio (na forma de água naturalmente emulsionada), e de polímeros pesados que o mesmo possui entre

outros fatores. Segundo HUBER *et al.* (2006), o bio-óleo contém um número elevado de compostos originados da despolimerização e da fragmentação dos componentes principais como a celulose, hemicelulose e lignina. O número de compostos do bio-óleo chega a mais de 200 tipos, dentre eles os ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis e seringóis. Os açúcares, os furanos e os oxigenados mistos, são produtos primários da pirólise da hemicelulose, já os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina.

Dentre os componentes do bio-óleo os ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres são provavelmente originados da decomposição dos produtos primários da celulose e hemicelulose. Entretanto, mesmo contendo uma quantidade significativa de compostos, o bio-óleo tem sido usado em caldeiras, com bons resultados, mostrando-se com um grande potencial para uso em motores do ciclo diesel e turbinas (CZERNICK e BRIDGWATER, 2004).

2.6.2. Técnicas de Caracterização

Por apresentar moléculas com tamanhos variados decorrentes da fragmentação e despolimerização dos constituintes principais da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) o bio-óleo é considerado uma mistura complexa de compostos, e a sua correta caracterização depende da técnica a ser aplicada (BRIDGWATER e CZERNIK, 2004).

Segundo SKOOG *et al.* (2002) dentre as técnicas utilizadas para análise de frações líquidas, a cromatografia gasosa, por ser considerada uma ferramenta analítica poderosa de misturas complexas, é adequada na análise de bio-óleos. Nesta técnica a amostra do bio-óleo é inserida no cromatógrafo através de um injetor onde a mesma é vaporizada obtendo contato com a coluna cromatográfica. Os componentes ao interagirem com a fase estacionária são separados no final da coluna. A eluição é feita por um fluxo de gás inerte que tem a função de transportar o analito através da coluna. Esses analitos, de acordo com suas propriedades físico-químicas, eluirão em diferentes tempos de retenção e serão detectados individualmente pelo detector.

Outra técnica frequentemente empregada, conforme relatado por COLLINS *et al.* (1997), é o detector de espectrometria de massas através do modo de ionização por impacto eletrônico. Esta técnica consiste basicamente no aquecimento de um filamento para gerar elétrons com energia suficiente para ionizar os compostos de interesse. Os íons gerados são

direcionados para o analisador cuja função é efetuar a separação de acordo com a relação massa/carga. Em seguida a identificação de cada composto é feita pela comparação do espectro de massas com os espectros presentes em uma biblioteca utilizando um *software* apropriado.

Com o propósito de identificar compostos orgânicos com estruturas moleculares complexas presentes no bio-óleo, a espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H-NMR do inglês *Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance*) é outra forma de espectroscopia de absorção. Seu princípio de funcionamento é baseado na absorção da radiação eletromagnética na região de radiofrequência pela amostra em uma frequência regida pelas características estruturais da mesma. Diante disso, é possível identificar hidrogênios alifáticos e aromáticos da estrutura química da amostra através da intensidade do sinal gerada num gráfico (SILVERSTEIN, *et al.*, 2007).

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC, do inglês *comprehensive two-dimensional gas chromatography*) é uma técnica recentemente conhecida pela comunidade científica internacional, porém tem sido utilizada desde a década de 90. A GC×GC é uma poderosa ferramenta analítica, diferenciando-se das demais técnicas pela utilização seqüencial de duas colunas cromatográficas, obtendo-se um significativo aumento de seletividade e favorecendo a estruturação dos picos no espaço cromatográfico. Apresenta sensibilidade superior com resolução mais expressiva em relação à cromatografia gasosa em uma dimensão (ID-GC, do inglês *one-dimensional gas chromatography*), a GC x GC, possibilita maior capacidade de identificação de compostos presentes em amostras complexas (VON MIHLEN, 2007).

2.6.3. Efeito das Condições do Processo sobre a Produção de Bio-óleo em Sistemas de Liquefação

2.6.3.1. Efeito da Temperatura

Devido às fragmentações prolongadas da biomassa, quando exposta ao aumento de temperatura, geralmente infere-se que esta grandeza provoca um efeito sinérgico sobre o rendimento de líquidos e contribui para a despolimerização extensiva da biomassa quando o seu valor supera a energia de ativação necessária para quebrar as ligações internas. Esse fato

contribui para o aumento tanto da concentração de radicais livres quanto da probabilidade de repolimerização da espécie fragmentada.

O papel da temperatura durante o processo de pirólise é definido pela competição entre as reações de hidrólise, pela fragmentação e pela repolimerização da biomassa, sendo a despolimerização um processo dominante nos estágios iniciais da pirólise. Geralmente um maior rendimento de óleo se dá em temperaturas intermediárias e o tipo de biomassa tem influência significativa sobre a temperatura ótima do processo (AKHTAR e AMIN, 2011).

Segundo ZHONG e WEI (2004), temperaturas superiores a 374°C apresentam um favorecimento elevado na produção de gás. KARAGOZ *et al.* (2006) realizaram experimentos com a liquefação de serragem nas temperaturas de 180, 250 e 280°C e obtiveram rendimentos de 3,7, 7,6 e 8,5% respectivamente o que evidencia o efeito sinérgico do aumento da temperatura sobre o rendimento em liquefação. Em baixa temperatura, a liquefação da biomassa é termodinamicamente desfavorável devido ao seu caráter ser endotérmico.

A influência da temperatura sobre o rendimento dos produtos obtidos da liquefação da biomassa apresenta um caráter sequencial. De início, um aumento da temperatura promove a ascensão no rendimento do bio-óleo, porém ao se atingir o rendimento máximo, um aumento na temperatura provoca a inibição da liquefação da biomassa. Em termos de rendimento e de custos operacionais temperaturas muito elevadas não são apropriadas para a produção de bio-óleo. Há duas razões para este comportamento. A primeira é que as reações de decomposições dos gases secundários tornam-se ativas em altas temperaturas conduzindo a formação de gases; e a segunda é que a recombinação das reações de radicais livres conduz à formação de carvão devido a suas elevadas concentrações (EL-RUB *et al.*, 2004).

YU *et al.* (2008) relataram que em temperaturas abaixo de 280°C, a decomposição incompleta dos componentes individuais da biomassa supre o rendimento do bio-óleo. Em condições hidrotermais, os fragmentos da lignina e da celulose são decompostos em temperaturas superiores a 250°C. Assim, pode-se presumir que 300 a 350°C seria um intervalo de temperatura eficaz para a decomposição de biomassa. De acordo com estudos realizados por ZHOU *et al.* (2010); YIN *et al.* (2010); ZHANG *et al.* (2009) e SUGANO *et al.* (2008), a faixa de temperatura de 300 a 315°C mostrou-se apropriada para a produção eficiente de bio-óleo.

2.6.3.2. Efeito do Tamanho da Partícula

A redução do tamanho da partícula tem o propósito de aumentar o contato da biomassa com o tratamento hidrotérmico de maneira a se obter um grau mais elevado de fragmentação e hidrólise. Entretanto a redução do tamanho proporciona um custo maior de energia. Assim, o tamanho ótimo de partícula deve ser de tal maneira que proporcione um elevado rendimento dos produtos resultantes da liquefação da biomassa a um custo reduzido. Geralmente, o tamanho de partícula ($dp < 4\text{mm}$) apresenta efeitos insignificantes na liquefação hidrotérmica da biomassa (AKHTAR e AMIN, 2011).

A liquefação hidrotérmica é relativamente insensível ao tamanho da partícula e não há nenhuma necessidade para a redução de tamanho excessiva da matéria prima da biomassa. ZHANG *et al.* (2009) observou o efeito de três tamanhos de partículas diferentes (1in, 2mm e 0,5mm) sobre o rendimento do bio-óleo na liquefação hidrotérmica de grama. De acordo com suas observações pode-se verificar que a redução de tamanho da partícula não melhorou o rendimento do bio-óleo na temperatura de 350°C, porém houve uma redução de 2% no rendimento do bio-óleo nas condições supercríticas (374°C, 22,1MPa).

De acordo com MANI *et al.* (2004), para fins de liquefação hidrotérmica, o tamanho de partícula entre 4 e 10mm é o mais apropriado para superar as limitações de calor e de transferência de massa a um custo razoável.

2.6.3.3. Efeito da Matéria Prima da Biomassa

As diferenças existentes em decorrência das diversas fontes de matéria prima que compõe a biomassa, conduzem às alterações em termos de quantidade e de composição do bio-óleo resultante. Isto é porque os componentes principais da biomassa tais como a lignina, a celulose e a hemicelulose, se comportam diferentemente às variações da temperatura hidrotérmica. Em geral, a elevada presença de celulose e o alto teor de hemicelulose na biomassa produz um maior rendimento de bio-óleo (AKHTAR e AMIN, 2011).

ZHONG e WEI (2004) estudaram o efeito da temperatura na liquefação hidrotérmica de quatro tipos de madeiras diferentes (*C. lanceolata*, *Fraxinus mandshurica*, *Pinus massoniana* Lamb. e *Populus tomentosa* Carr.) e verificaram que o rendimento do bio-óleo foi influenciado pelos índices de temperatura e da lignina da madeira. A temperatura final da pirólise para produzir o máximo rendimento de bio-óleo tende a aumentar com índices de

lignina presentes na biomassa, pois a lignina é difícil de degradar e aparece em maior parte na fração do resíduo. O alto nível da polimerização (>10.000) e da ramificação complexa faz com que a decomposição da lignina seja uma tarefa difícil, mesmo utilizando uma alta temperatura (PETERSON *et al.*, 2008).

As propriedades físicas do bio-óleo dependem do tipo de matéria prima e os índices de oxigênio e de umidade são geralmente elevados no bio-óleo obtido da liquefação da espécie da biomassa. Isto reduz significativamente a qualidade do bio-óleo.

2.6.3.4. Efeito da Taxa de Aquecimento

Tanto no processo de pirólise quanto na liquefação hidrotérmica, taxas de aquecimentos elevadas servem de suporte para a fragmentação da maioria da biomassa e inibem a formação de carvão. Porém as taxas de aquecimento promovem um menor efeito na distribuição de produtos na liquefação do que na pirólise. A razão disto são as melhores dissoluções e estabilizações da espécie fragmentada ocorrerem em meio quente com água comprimida (solvente). Mesmo na pirólise, a presença de umidade resiste a formação do carvão e melhora o rendimento líquido do óleo (DEMIRBAS, 2004).

ZHANG *et al.* (2009) observaram o efeito sinérgico da taxa de aquecimento sobre o rendimento líquido de óleo durante a liquefação hidrotérmica de plantas perenes de pastagens. A taxa de aquecimento na faixa de 5 a 140°C/min aumentou de 63% a 76% o rendimento líquido do óleo.

2.6.3.5. Efeito da Densidade do Solvente

DEMIRBAS (2004); KARAGOZ *et al.* (2006); SASAKI *et al.* (2008) investigaram a o efeito da densidade da água como solvente sobre o rendimento dos processos de liquefação hidrotérmica. A relação entre as massas de água e da biomassa é um parâmetro importante. Segundo SATO *et al.* (2003) a grande quantidade de água é adequada para a produção de líquido e rendimento do gás, possivelmente devido a uma melhor extração ocorrer através de um solvente mais denso. WANG *et al.* (2008) observaram que razão elevada de solvente/massa contribuiu para a redução da quantidade de resíduos restantes. Esta redução pode ser atribuída ao aumento do poder de solvatação nos componentes da biomassa.

Durante o tratamento hidrotérmico da biomassa, os solventes extraem os componentes que melhora a dissolução de fragmentos da biomassa. O processo hidrotérmico tende a se comportar como a pirólise em relações elevadas de solvente com biomassa. Entretanto a crescente relação de biomassa e solvente não provoca um rendimento de líquido elevado. A baixa proporção de biomassa/solvente provoca a redução significativa de óleos (BOOCOCK e SHERMAN, 2009).

2.6.3.6. *Efeito da Pressão*

Outro parâmetro que apresenta forte contribuição na degradação da biomassa mantendo meios monofásicos em liquefações hidrotérmicas sub e supercríticas é a pressão. O sistema bifásico exige uma fonte do calor elevada para manter a temperatura do sistema (GOUDRIAAN *et al.*, 2010).

Conforme relatado por DESHANDE *et al.* (2010) mantendo a pressão acima da pressão crítica do meio, a taxa de hidrólise e a dissolução da biomassa podem ser controladas realçando caminhos de reação favoráveis termodinamicamente para a produção de combustíveis líquidos ou para o rendimento em gás. A pressão igualmente aumenta a densidade do solvente. O meio de alta densidade penetra eficientemente nas moléculas dos componentes da biomassa, o que conduz à decomposição e à extração eficiente.

SANGON *et al.* (2006) observaram que o aumento na pressão (7 - 12MPa) aumentou ligeiramente o rendimento do óleo liquefeito durante a liquefação do carvão em condições supercríticas. KABYEMELA *et al.* (1998) relataram que a mudança da pressão (30 - 40 MPa) em 400°C não influenciou a taxa de hidrólise na liquefação da celobiose e observaram também uma diminuição na taxa de pirólise do mesmo.

2.6.3.7. *Efeito do Tempo de Residência*

QU *et al.* (2003); XU e LANCASTER (2008); HAI-FENG *et al.* (2007); XIAOLI *et al.* (2004) e YAN *et al.* (1999) investigaram o efeito do tempo de residência na liquefação hidrotérmica. A duração dos tempos de reação pode definir a composição dos produtos e a conversão total da biomassa. Enquanto as taxas de hidrólise e de decomposição são relativamente elevadas nos processos supercríticos (SASAKI *et al.*, 2003). Os baixos tempos de residências promovem uma degradação eficaz da biomassa.

Segundo LOPPINET-SERANI *et al.* (2008) a otimização do tempo de residência se faz necessária para a desintegração efetiva dos compostos orgânicos presentes na biomassa.

Tempos de residência mais curtos são geralmente utilizados durante a liquefação hidrotérmica da biomassa. Diferentes estudos relataram alguns resultados sobre o rendimento do bio-óleo em função do tempo de residência. De acordo com BOOCOOCK e SHERMAN (2009) tempos de residência mais longos suprimiram o rendimento do bio-óleo à exceção da biomassa com teor de água elevado. YAN *et al.* (1999) observaram um aumento insignificante em rendimentos líquidos provenientes de tempos de residência longos.

KARAGOZ *et al.* (2004) relataram que o aumento no tempo de residência em baixas temperaturas (150°C) favoreceu o rendimento do óleo e a conversão em líquidos da serragem. O inverso também foi comprovado, uma vez que para altas temperaturas (250 – 280°C) embora a conversão total do rendimento da biomassa e do gás aumentasse com ascensão na temperatura. QU *et al.* (2003) observaram a diminuição no rendimento do óleo pesado utilizando tempos de residência mais longos e concluíram que tempos de residência mais curtos produziram mais quantidade de óleo.

2.7. Estado da Arte

Elevados volumes de resíduos são produzidos anualmente em nível nacional e mundial a partir do processamento de oleaginosas. O Brasil contribui cada vez mais para este cenário em virtude da sua participação na produção de biocombustíveis. A técnica tradicional de extração de óleo de sementes baseia-se na moagem mecânica com a utilização de solventes orgânicos líquidos e a recuperação dos mesmos é feita através da destilação. Porém este método, muito embora eficiente em termos de rendimento, utiliza um volume de solvente considerável com um tempo de extração alto; além de utilizar o hexano que é altamente inflamável e provém de fonte não renovável. Técnicas de extração utilizando fluidos pressurizados, como é o caso do dióxido de carbono e do propano, estão sendo cada vez mais utilizadas em virtude de promover a remoção eficiente dos triglicerídeos dos óleos vegetais, além de facilitar a separação eficiente do solvente do óleo.

Os processos de termoconversão envolvendo a pirólise da biomassa, oriunda da extração do óleo das sementes, na produção de bio-óleo é a técnica mais difundida atualmente no aproveitamento de resíduos, porém este processo proporciona a confecção de um bio-óleo com características indesejáveis tais como: acidez, alta densidade e viscosidade, alto teor de água, instabilidade térmica, alto conteúdo de compostos oxigenados, o que torna o produto resultante mais oneroso.

Processos denominados de liquefação térmica, hidrocrackeamento ou termoliquefação têm sido cada vez mais utilizados, uma vez que estes utilizam solventes como doador de hidrogênio para estabilização dos fragmentos formados na degradação da biomassa resultando na produção de um bio-óleo de maior qualidade.

Entretanto, são poucos os trabalhos científicos voltados para a produção de bio-óleo pelo processo semi-contínuo utilizando etanol em condições supercríticas. Além de agir como um solvente doador de hidrogênio, o etanol esterifica os ácidos que são formados diminuindo a acidez do bio-óleo produzido e transesterifica o óleo residual que possa estar contido no material lignocelulósico a ser degradado. Além dos aspectos abordados, há uma carência de informações na literatura sobre a utilização da torta de girassol como matéria prima para a produção de bio-óleo pelo processo de termoliquefação. Grandes volumes de resíduos são produzidos no Brasil, em virtude da extração do óleo da semente de girassol, possibilitando seu aproveitamento como fonte energética.

Os estudos citados no decorrer desse trabalho foram de grande relevância, visto que prestaram suas contribuições, entretanto o levantamento bibliográfico para a execução desta tese evidenciou a falta de pesquisas anteriores que explorassem alguns pontos abordados neste estudo. Dessa forma, constata-se que apesar dos estudos de termoconversão aplicados em diferentes matrizes oleaginosas, como é o caso da pirólise que constitui uma operação de fundamental importância na produção de bio-óleo, as informações necessárias para utilização direta deste composto como biodiesel, as proximidades entre suas características físico-químicas, a produção de bio-óleo por meio de um processo de hidrolise, a utilização de etanol em condições supercríticas, que proporciona um alto poder de solvatação ainda são muito escassas na literatura.

Outro fato relevante é a carência de informações básicas sobre tipos e quantidades de compostos presentes no bio-óleo, há a necessidade de estabelecer as condições ótimas de produção do mesmo visando preservar a viabilidade da torta, bem como assegurar um bom rendimento e composição dos compostos similares ao biodiesel presente no óleo extraído.

Além da escassez na literatura sobre os aspectos abordados, a utilização da torta de girassol como matéria prima para a produção de bio-óleo, pelo processo de termoliquefação, ainda é pouco estudado. No intuito de contribuir com as informações já contidas na literatura, considerando a relevância da aplicação dos processos estudados na produção de biocombustíveis por meio da utilização da torta de girassol, optou-se por desenvolver o presente trabalho.

Capítulo III

EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL EMPREGANDO SOLVENTES PRESSURIZADOS

Conforme apresentado anteriormente, o objetivo central do presente trabalho visa efetuar a extração do óleo das sementes de girassol utilizando diferentes solventes pressurizados de maneira a fornecer informações importantes para dar suporte a etapa de produção de bio-óleo. Este objetivo é motivado pelas crescentes pesquisas envolvendo a produção de bio-óleo a alta pressão com o uso de acetatos e de etanol, além de poder fornecer subsídio para a integração dos dois processos (extração e produção de bio-óleo) de forma contínua.

Para cumprir este objetivo optou-se por extrair primeiramente o óleo da semente de girassol empregando solventes pressurizados e utilizar a torta resultante da extração para a produção de bio-óleo por termoliquefação empregando etanol a alta pressão em diferentes temperaturas. Assim, neste capítulo são apresentados os materiais, os equipamentos e as metodologias empregadas nas etapas de preparo e caracterização das sementes de girassol e no processo de extração empregando solventes pressurizados. Ainda neste capítulo são apresentados os resultados referentes às etapas citadas acima.

3.1. Materiais e Reagentes

As sementes de girassol (*Helianthus annus L.*) cultivar Embrapa 122/V.2000, safra 2010/2011, de ciclo precoce e alto teor de óleo, foram gentilmente fornecidas pela Embrapa Tabuleiros Costeiros-SE. As sementes foram adquiridas com um teor de umidade de aproximadamente 7% e armazenadas em condições adequadas. Na Figura 3.1 é apresentada uma foto das sementes de girassol do cultivar Embrapa 122/V.2000.



Figura 3.1: Sementes de girassol cultivar Embrapa 122/V.2000.

Para extração do óleo, os solventes utilizados foram: acetato de etila, acetato de metila e etanol com 99,8% de pureza (Vetec); n-Propano (99,5%) obtido da White Martins (Brasil); e para a extração convencional n-Hexano-Merck com 99,5% de pureza. Todos os solventes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Para análise de composição do óleo de girassol extraído utilizaram-se padrões cromatográficos de ácidos graxos (ácido láurico metil éster, ácido misístico metil éster, ácido palmítico metil éster, ácido palmitoléico metil éster, ácido esteárico metil éster, ácido oléico metil éster, ácido linoléico metil éster, ácido linolênico metil éster, ácido araquídico metil éster, ácido behênico metil éster, ácido lignocérico metil éster e padrão interno metilheptadecanoato), todos pertencentes a marca Sigma-Aldrich e, os gases nitrogênio (99,9% pureza) e hidrogênio (99,9% pureza) utilizados nas análises cromatográficas foram adquiridos da White Martins (Brasil).

3.2. Preparo e Caracterização das Sementes de Girassol

A seguir são descritas as metodologias de preparo e caracterização das sementes de girassol de acordo com as normas vigentes e procedimentos adotados nas principais pesquisas científicas.

3.2.1. Preparo da Amostra

Para o preparo das sementes de girassol, primeiramente foi tomada uma amostra de aproximadamente 3kg e, de posse destas amostras, foi feita uma separação manual das impurezas (palhas, bagaços) e das sementes danificadas. Para o seu armazenamento foram utilizados frascos hermeticamente fechados, e a atmosfera em seu interior foi modificada

utilizando nitrogênio (99,9% de pureza, White Martins) a cada abertura, de modo a manter a amostra em atmosfera inerte. Os frascos foram então armazenados sob refrigeração.

3.2.2. *Secagem*

A secagem das sementes de girassol foi realizada em estufa com circulação de ar (Nova Ética, modelo 400/4N), com uma temperatura de 40°C durante 24 horas. Foram realizadas pesagens da massa da semente de girassol em intervalos de tempo pré-estabelecidos, desconsiderando o tempo gasto para efetuar as leituras. Quando as amostras atingiram peso constante, foi realizada a análise de umidade conforme será descrito na sequência.

3.2.3. *Teor de Umidade*

O teor de umidade da matéria prima foi determinado pelo método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer (Metrom, Titrino Plus 870 KF). Para a análise foi utilizado aproximadamente 0,1g da semente de girassol triturada com tamanho de partícula padronizada. O procedimento foi realizado em duplicata.

3.2.4. *Tamanho de Partícula*

Após o processo de secagem as sementes de girassol foram preparadas para a etapa de extração. Para tal, as sementes com cascas foram trituradas com o auxílio de um moinho de facas (MA 340) e separada por peneiras (Astm 500 mesh/Tyler) com abertura entre 16 e 32 mesh de forma a obter um tamanho médio de partícula.

3.2.5. *Teor de Óleo*

O teor de óleo presente nas sementes de girassol foi determinado através de extração pelo método de Soxhlet seguindo a norma da Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1997). Para tal 3,0g de amostra previamente seca e com granulometria padronizada foram acondicionadas em papel de filtro e submersas em n-hexano (Merck, 99,5% de pureza) dentro do tubo de Soxhlet. O tubo é conectado ao balão de boca esmerilhada, contendo 180ml

do solvente, que por sua vez fica sobre uma placa aquecida na temperatura normal de ebulição do solvente.

Neste aparato experimental, o solvente fica sob refluxo (percolando a amostra) e o processo de extração é realizado de forma intermitente por 12 horas, a partir do início do primeiro refluxo. Após este período foi realizada a evaporação do solvente por destilação e o óleo remanescente foi pesado e os resultados expressos em porcentagem. A extração do óleo por *Soxhlet* foi realizada em triplicata. A Figura 3.2 ilustra o procedimento de extração por *Soxhlet*.

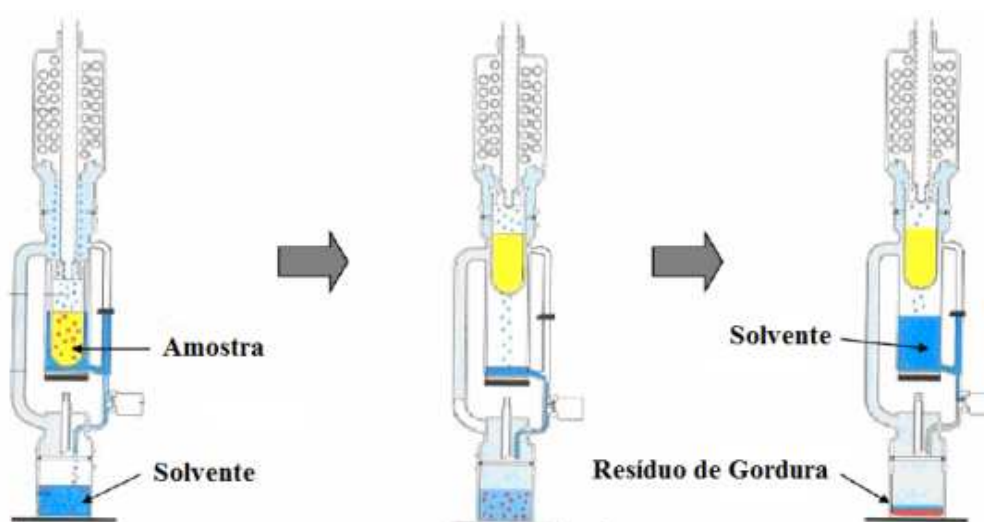


Figura 3.2: Extração de lipídeos pelo método *Soxhlet*. Adaptado de CORREIA (2009).

3.2.6. Resultados da Caracterização das Sementes de Girassol

Conforme descrito anteriormente, as sementes de girassol foram inicialmente preparadas e caracterizadas para o processo de extração empregando solventes pressurizados e para a extração convencional realizada pelo método de *Soxhlet*. Os resultados quanto à umidade, tamanho médio de partícula e teor de óleo são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Resultados referentes à caracterização das sementes de girassol.

Teor de umidade (%)	Tamanho médio da partícula (mm)	Teor de óleo (%)
3,5 ± 0,2	0,8	44,3 ± 0,02

Os resultados apresentados na Tabela 3.1 confirmaram um elevado teor de óleo, obtido pelo método *Soxhlet* de extração, para as sementes de girassol. Este valor está coerente com a

literatura que reporta teores de óleo variando entre 30 e 60%. NIMET *et al.* (2011) e KIRIAMITI *et al.* (2001) encontraram, em seus trabalhos, valores de teores de óleo de 41,0% (w/w) e de 42,55% (w/w) respectivamente.

CORSO *et al.* (2010), em seu trabalho de extração do óleo da semente de sésamo obtiveram 52,6% de rendimento quando utilizou o hexano como solvente. PEDERSSETTI *et al.* (2011) obtiveram teor de óleo de $37 \pm 1,8\%$ em seu trabalho de extração do óleo de sementes de canola.

O teor de umidade e o tamanho de partícula são também adequados para o processo de extração com solventes pressurizados e estão de acordo com valores reportados pela literatura (KIRIAMITI *et al.*, 2001; EVON *et al.*, 2007; NIMET *et al.*, 2011). FIORI (2009) mostrou que o tamanho de partícula tem um efeito significativo sobre o rendimento da extração de óleo de girassol utilizando dióxido de carbono supercrítico.

CORSO *et al.* (2010) utilizaram diâmetro médio próximo ao utilizado neste trabalho (0,72mm) e obtiveram rendimento de óleo significativos. É esperado que existam pequenas variações na composição química das sementes uma vez que as condições do solo e do clima, por exemplo, interferem no desenvolvimento da planta.

3.3. Extração do Óleo das Sementes de Girassol com Solventes Pressurizados

Para os experimentos de extração em modo dinâmico do óleo da semente de girassol empregando solventes pressurizados, os parâmetros investigados foram temperatura, pressão e tipo de solvente. Os solventes utilizados nas extrações foram: etanol, acetato de etila, acetato de metila (99,8% de pureza, Vetec) e propano (99,5% de pureza, White Martins).

Os valores de temperatura estudados foram 20, 40 e 60°C para todos os solventes, na vazão de 1ml.min^{-1} e na pressão de 150bar. Neste trabalho também foram conduzidos experimentos de extração com misturas de solventes contendo propano-etanol e propano-acetato de etila na proporção 50% (v/v) e propano puro a 50bar mantendo a faixa de temperatura (20-60°C) e a vazão de solvente em 1ml.min^{-1} .

3.3.1. Aparato e Procedimento Experimental de Extração

3.3.1.1. Aparato Experimental de Extração

O aparato experimental utilizado para a consecução dos experimentos de extração com solventes pressurizados é apresentado na Figura 3.3 e está disponível no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC/ITP/UNIT).

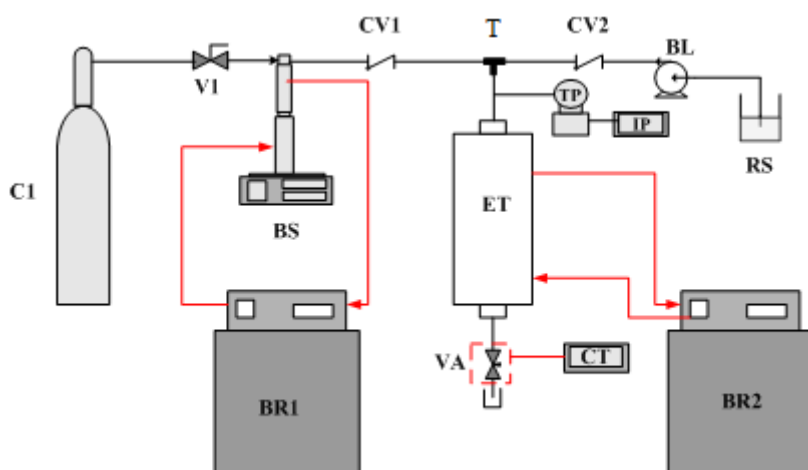


Figura 3.3: Esquema do aparato experimental de extração a alta pressão.

O aparato experimental visualizado na Figura 3.3 permite operar experimentos de extração a alta pressão com apenas um solvente ou com mais de um solvente. O referido aparato consiste dos seguintes itens:

C1 – Cilindro de gás. Armazenamento do fluido empregado como solvente nos experimentos de extração com gases comprimidos;

V1 – Válvula de esfera (Marca Swagelok, Modelo SS-83KS4, pressão de operação até 410bar a temperatura ambiente). Quando aberta, esta válvula permite o fluxo do fluido proveniente do cilindro para a bomba de alta pressão tipo seringa;

BS – Bomba de alta pressão tipo seringa (Marca Teledyne ISCO, Modelo 500D). Este tipo de bomba possui um cilindro interno com capacidade de aproximadamente 500ml, pressão de trabalho de até 258bar e vazão máxima de $170\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, permitindo operação tanto a pressão quanto a fluxo constante;

BR1 – Banho ultratermostático de recirculação (Marca Julabo, Modelo F32). Utilizado para manter a temperatura constante na camisa da bomba tipo seringa;

CV1 – Válvula de uma via (*Check-Valve* - Marca Hip, Modelo 15-41AF1-T, pressão de operação até 1034bar). Este tipo de válvula permite o fluxo em um único sentido. É utilizada entre a bomba tipo seringa e o extrator para impedir que haja refluxo do extrator para a bomba e consequente contaminação do fluido que está armazenado na bomba;

RS – Reservatório de solvente. Recipiente de armazenamento de solvente orgânico utilizado nos experimentos de extração com solventes líquidos comprimidos;

BL – Bomba de HPLC Digital Série III (Marca Acuflo). Bomba utilizada para deslocar o solvente orgânico para o extrator. Este tipo de bomba possui um único pistão que permite operar com taxa constante ($0,1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) tendo uma precisão de $\pm 0,2\%$ sobre toda a faixa de operação. A pressão de trabalho varia de 0 a 414bar com precisão de $\pm 2\%$;

CV2 – Válvula de uma via (*Check-Valve*- Marca Hip, Modelo 15-41AF2-T, pressão de operação até 1034bar). É utilizada entre a bomba de HPLC e o extrator para impedir que haja refluxo de solvente do extrator para a bomba de deslocamento positivo ou sobre pressão na bomba;

T – Conexão tipo T (Marca Swagelok). União do tipo T, à qual estão conectadas a linha de gás comprimido oriundo da bomba tipo seringa e a linha de solvente líquido comprimido oriundo da bomba de HPLC. Quando a extração é realizada com mais de um solvente, os diferentes solvente fluem por linhas separadas até esta união onde, a partir daí, escoam na forma de mistura para dentro do extrator;

TP – Transdutor de pressão: (Marca Novus, Modelo LD 301). É conectado à linha a união tipo T e o extrator para monitorar a pressão no interior deste. Foi utilizado um transdutor de pressão absoluto e de volume zero com faixa de operação de 0 – 450bar para medida da pressão do sistema. De acordo com especificação de fábrica, a precisão do equipamento é de 0,125% da faixa operacional (0,31bar);

IP – Indicador Universal (Marca Novus, Modelo N1500). Os valores de pressão são coletados em um indicador universal que recebe um sinal digital do **TP** indicando a pressão na linha e no extrator;

ET – Extrator. Vaso cilíndrico de aço inox 316 encamisado com diâmetro interno de 2cm e volume aproximado 125ml. O extrator possui uma entrada na parte superior e uma saída na parte inferior. A vedação na parte superior e inferior é feita através de tampas com roscas e anéis de teflon[®]. Ambas as tampas possuem comunicação com as linhas de entrada (parte superior) e de saída (parte inferior) através de conexões tipo “metal-metal”. O extrator

possui sedes na parte superior e inferior onde são inseridos filtros de aço sinterizado para evitar que haja arraste de material sólido para as linhas;

BR2 – Banho ultratermostático de recirculação (Marca Quimis, Modelo Q-214M2). Utilizado para manter a temperatura constante na camisa e consequentemente no interior do extrator no valor desejado, dependendo da condição experimental;

VA – Válvula métrica tipo agulha (Marca Hip, Modelo 15-11AF2, pressão de operação até 1034bar). O objetivo desta válvula é controlar a vazão de solvente da bomba tipo seringa e/ou a pressão da bomba de HPLC no interior do extrator bem como a despressurização da mistura na saída do extrator. Esta válvula permite uma abertura gradual possibilitando uma regulação fina da vazão na saída do extrator favorecendo a coleta do material extraído. Para permitir um melhor controle da abertura da válvula VA bem como da vazão da mistura que sai do extrator, um sistema de aquecimento foi acoplado a esta válvula. Para tal foi utilizada uma fita de aquecimento (Marca Fisatom, Modelo 5.200W de potência) acoplada a um controlador PID – **CT** – (Marca Coel, Modelo HW1450). A válvula **VA** é envolta pela fita de aquecimento, sendo um termopar tipo J inserido entre o corpo da válvula e a fita de aquecimento para servir como elemento de alimentação do controlador de temperatura. A manutenção de uma temperatura alta (geralmente 80°C) impede o congelamento da válvula e permite um maior controle na vazão.

Uma vista geral do aparato experimental descrito acima é apresentada na Figura 3.4. Este aparato é análogo ao utilizado por JACQUES *et al.* (2007); FREITAS *et al.* (2008); CORSO *et al.* (2010); NIMET *et al.* (2011) e JESUS *et al.* (2013), com algumas adaptações.



Figura 3.4: Vista geral do aparato experimental de extração a alta pressão.

3.3.1.2. Procedimento Experimental de Extração

Na metodologia utilizada para a obtenção do óleo das sementes de girassol através da extração empregando solventes pressurizados, o procedimento é realizado de acordo com a descrição a seguir. Inicialmente, a parte inferior do extrator é fechada juntamente com a colocação de um filtro de aço sinterizado. Em seguida, uma pequena quantidade de algodão é inserida pela abertura superior e acomodada no fundo do extrator, sobre o filtro de aço sinterizado de modo a evitar obstrução do mesmo devido a possível entrada de partículas sólidas pelos poros. Após este passo, são pesadas em uma balança analítica (Shimadzu, 0,0001g) aproximadamente 25g de sementes de girassol, trituradas e com tamanho de partícula de 0,8mm, são acondicionadas no interior do extrator e a abertura superior do mesmo é então fechada.

O banho de recirculação (**BR2**) utilizado para manter a temperatura no extrator é então ligado e a temperatura experimental é ajustada no mesmo. Quando a temperatura experimental atinge o valor estabelecido, é iniciado o bombeamento do solvente (etanol, acetato de etila ou acetato de metila) para dentro do extrator com o auxílio da bomba de deslocamento positivo (**BL**) na vazão de $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ até a pressão de 150bar. Atingida esta pressão e, com a temperatura constante no valor desejado o fluxo da bomba é interrompido e o sistema é deixado estático por 30 minutos com o objetivo de permitir a absorção do solvente pela matriz vegetal. Durante este tempo de espera, o sistema de aquecimento da válvula **VA** é acionado. Decorridos os 30 minutos, a bomba de deslocamento positivo é novamente acionada e a válvula **VA** é gradualmente aberta permitindo a retirada da mistura solvente + óleo vegetal. A abertura desta válvula é feita de tal maneira a permitir o controle da pressão do sistema que é monitorada na bomba de deslocamento positivo bem como através do transdutor de pressão (**TP**) e indicador universal (**IP**). Nesta etapa, durante um determinado período de tempo, o leito de matriz vegetal é “lavado” pelo solvente no interior do extrator e é retirado pela válvula **VA**.

A mistura extraída (óleo vegetal + solvente) é então coletada em frascos de vidro âmbar previamente pesados. Em determinados intervalos de tempo o frasco coletor é trocado de modo a se obter coletas em diferentes tempos para a construção das curvas cinéticas de rendimento de extração.

Na finalização do experimento, em uma dada condição experimental, os frascos são acondicionados em estufa a 60°C para a evaporação do solvente até peso constante. O

rendimento em óleo extraído é dado pelo percentual da razão entre a massa de óleo extraída pela massa de matéria prima alimentada ao extrator num determinado volume de solvente.

Já na extração do óleo das sementes de girassol, utilizando o propano puro e misturas de propano como solvente, foram utilizados um cilindro de gás (**C1**), uma válvula de esfera (**V1**) uma bomba de alta pressão do tipo seringa (**BS**) juntamente com o banho ultratermostático de recirculação (**BR1**). O procedimento de pesagem, inserção da amostra e estabilização do sistema é análogo a extração utilizando etanol e acetatos. Antes de entrar na bomba, o solvente é resfriado a 10°C para prevenir sua vaporização. Uma vez resfriado e na fase líquida, o solvente é bombeado e introduzido no sistema, entrando no extrator (**ET**). Inicialmente o sistema é pressurizado (aproximadamente em intervalos de pressão de 20bar) até alcançar a pressão desejada. Após a temperatura do banho de aquecimento alcançar o equilíbrio térmico, inicia-se a extração pelo acionamento da bomba e abertura das válvulas. A vazão volumétrica para o propano foi 1,0ml.min⁻¹. A bomba de seringa (**BS**) tem acoplado um sistema de monitoramento das seguintes variáveis: pressão e volume de solvente gasto. Esta operou a pressão constante. Para as extrações com propano puro como solvente apenas a bomba de seringa era utilizada, entretanto quando as extrações eram realizadas com a mistura de solventes as duas bombas (**BS e BL**) operavam em conjunto e a taxa do fluxo de cada bomba é calculada com base na composição desejada de cada mistura de solventes. A vazão volumétrica do solvente é regulada a partir do ajuste da válvula de expansão, sendo essa válvula mantida a uma temperatura de 80°C. A temperatura é mantida por uma fita de aquecimento acoplada a um controlador PID (**CT**). Na saída do extrator, devido a despressurização, ocorre a separação do óleo do solvente e então a massa de óleo extraída é coletada através de um recipiente de vidro âmbar, previamente pesado em balança analítica. O óleo extraído com solvente n-propano e mistura de solventes é pesado em balança analítica e em seguida levado à capela para evaporar o solvente residual. Em intervalos de 30 minutos são feitas pesagem até atingir peso constante.

A torta resultante de cada extração é colocada em estufa a 60°C para a evaporação do solvente residual e, na sequência é armazenada em um becker sob refrigeração e atmosfera inerte, para posteriormente ser utilizada nos experimentos de termoliquefação a alta pressão.

3.3.1.3. Planejamento Experimental de Extração

Para a consecução dos experimentos de extração empregando solventes líquidos pressurizados, foi investigado o efeito do tipo de solvente (etanol, acetato de etila, acetato de metila, propano e misturas de solventes contendo propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v), da temperatura de extração (20, 40 e 60°C) e da pressão (50 e 150bar) sobre o rendimento em massa de óleo extraído. A vazão foi mantida constante em 1ml.min⁻¹. A partir dos parâmetros a serem investigados, foi proposta uma matriz experimental totalizando 21 experimentos. Destas 21 condições, 4 foram replicadas no sentido de verificar a reprodutibilidade dos experimentos. A matriz experimental é apresentada na Tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2: Matriz experimental de extração do óleo de girassol empregando etanol, acetato de etila, acetato de metila, propano e mistura propano-etanol (50%v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v).

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Solvente
1	20	50	Propano
2	40*	50	Propano
3	60	50	Propano
4	20	150	Propano
5	40*	150	Propano
6	60	150	Propano
7	20	150	Etanol
8	40	150	Etanol
9	60	150	Etanol
10	20	150	Acetato de Etila
11	40*	150	Acetato de Etila
12	60*	150	Acetato de Etila
13	20	150	Acetato de Metila
14	40	150	Acetato de Metila
15	60	150	Acetato de Metila
16	20	150	Mistura Propano-etanol 50% v/v
17	40	150	Mistura Propano-etanol 50% v/v
18	60	150	Mistura Propano-etanol 50% v/v
19	20	150	Mistura Propano-acetato de Etila 50% v/v
20	40	150	Mistura Propano-acetato de Etila 50% v/v
21	60	150	Mistura Propano-acetato de Etila 50% v/v

* Condições experimentais com réplicas.

Inicialmente foram feitas extrações utilizando o propano como solvente com o propósito de avaliar o efeito da pressão e temperatura sobre o rendimento em massa de óleo extraída. Em virtude das extrações com propano apresentarem rendimentos elevados quando

comparados com os demais deste trabalho, devido ao seu alto poder de solvatação, foram avaliados experimentos utilizando o propano puro nas pressões de 50 e 150bar como também as misturas de propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v) na pressão de 150bar. Em seu trabalho, NIMET *et al.* (2011) obtiveram bons resultados em termos de rendimentos de óleo utilizando propano como solvente na faixa de temperatura (30 – 60°C) e pressão (80 – 120 bar). Além deste, há uma gama de trabalhos envolvendo extrações a alta pressão utilizando o propano como solvente na faixa de temperatura e pressão investigadas neste trabalho como é o caso de ILLÉS *et al.* (2000); HAMDAN *et al.* (2008); CORSO (2008); FREITAS *et al.* (2008) e PEDERSSETTI *et al.* (2008).

Na sequência do trabalho, nos experimentos utilizando etanol, acetato de etila e acetato de metila, a pressão foi mantida constante em 150bar, devido a variação da densidade em função da pressão ser bastante pequena em se tratando de líquidos comprimidos ou gases liquefeitos distantes da temperatura crítica (NIMET *et al.*, 2011).

Em se tratando da vazão, seu valor foi mantido constante em $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ na condução destes experimentos. Em seu trabalho de extração de óleo de palma utilizando propano, etanol e misturas desses solventes comprimidos, JESUS *et al.* (2013) avaliaram o efeito da vazão do solvente ($1 - 5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) e verificaram que este parâmetro não teve influência significativa sobre a cinética de extração. PEDERSSETTI *et al.* (2011) e CORSO (2010) em seus trabalhos de extração utilizando o propano como solvente operaram a vazão constante de $0,8\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

A faixa de temperatura adotada neste trabalho (20 - 60°C) está de acordo com as utilizadas em processos de extração de óleo envolvendo oleaginosas. NIMET *et al.* (2011) em seu trabalho de extração de óleo de girassol com o uso de CO₂ supercrítico e propano subcrítico utilizaram a faixa de temperatura de 30 a 60°C obtendo bons resultados de extrações. CORSO *et al.* (2010) e PEDERSSETTI *et al.* (2011) em seus trabalhos de extração de óleo de sementes de sésamo e canola trabalharam nas faixas de temperatura de 40 a 60°C. Estes valores selecionados permitem operar os experimentos de extração em condições ambientes de temperatura bem como nas proximidades da temperatura de ebulição dos solventes investigados. Quando utilizado o etanol e os acetatos como solventes, um aumento na temperatura, promove uma diminuição na viscosidade do solvente com consequente aumento na sua difusividade para o interior da matriz sólida, favorecendo o processo de extração. Já para o propano, por possuir uma maior solubilidade na faixa de temperatura e pressão investigada, promove uma completa miscibilidade do óleo vegetal e com isso favorece a um maior rendimento de extração (NDIAYE *et al.*, 2006).

Ao se tratar dos solventes, o etanol é amplamente utilizado nas reações de transesterificação de óleos vegetais em sistemas pressurizados catalíticos e não-catalíticos (SILVA *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2008; DEMIRBAS, 2009; SILVA *et al.*, 2010; BIKTASHEV *et al.*, 2011; SAWANGKEAW *et al.*, 2011). No caso do acetato de etila e acetato de metila, reações não catalíticas de interesterificação estão atualmente sendo conduzidas empregando estes solventes em estado supercrítico. A vantagem da utilização destes solventes na extração de óleos vegetais é a geração de triacetina, um triglicerídeo de cadeia curta que pode ser utilizado como adjuvante ao biodiesel, ao invés do glicerol. (SAKA e ISAYAMA, 2009; CAMPANELLI *et al.*, 2010; TAN *et al.*, 2011). Já em relação ao propano, o seu uso como solvente proporciona extrações em menor tempo utilizando pressões mais baixas e com uma menor quantidade de solvente. (NIMET *et al.*, 2011; PEDERSSETTI, *et al.*, 2011). Este solvente também pode ser utilizado como cossolvente no processo de transesterificação e interesterificação não catalítica ou até mesmo pode ser utilizado como solvente de reação catalítica com enzimas ou catalisadores químicos. Trabalhos na literatura relatam o uso do CO₂ como cossolvente no processo não catalítico e do propano em processos catalisados por enzimas ou catalisadores químicos.

O etanol e os acetatos quando utilizados como solventes puros no processo de extração de triglicerídeos apresentam rendimentos menores quando comparados ao propano puro. Neste trabalho avaliou-se o rendimento em massa de óleo extraído utilizando-se misturas propano-etanol e propano-acetato de etila na proporção de 50% (v/v) baseado em informações de trabalhos na literatura. JESUS *et al.* (2013) obtiveram melhor rendimento (75,3%) em massa de óleo de palma extraído quando utilizou mistura de propano-etanol na proporção de 50% (v/v). Não se utilizou misturas envolvendo propano e acetato de metila uma vez que as extrações com acetato de metila e etila puros deram rendimentos e curvas cinéticas muito parecidas, dessa maneira optou-se por utilizar somente o acetato de etila em virtude deste solvente estar sendo cada vez mais utilizado em reações de transesterificação de subprodutos, como o glicerol, derivados da produção de biodiesel na produção de diacetina e de triacetina usados para fins de aditivos de combustíveis entre outros (DONÁ, 2012).

A extração de óleos vegetais em sistemas pressurizados empregando estes tipos de solventes é ainda mais interessante quando se vislumbra o acoplamento do processo de extração ao processo de produção de biodiesel em modo contínuo, eliminando diversas etapas dos processos quando avaliados em separado. Outro aspecto de fundamental importância na

seleção desses solventes é a sua utilização, cada vez mais constante, na produção de biodiesel uma vez que estes também são utilizados como reagentes no processo (JESUS *et al.*, 2013).

Diversos trabalhos são reportados na literatura utilizando acetatos de etila e de metila como reagentes em processos de produção de biodiesel (DONÁ, 2012; MOTA *et al.*, 2009; CERON, 2010 e ALVES, 2012).

3.3.2. Caracterização Físico-química do Óleo de Girassol Extraído

3.3.2.1. Teor de Umidade

O teor de umidade do óleo de girassol foi determinado pelo método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer (Metrom, Titrino Plus 870 KF). Na análise foi utilizado aproximadamente 0,2g do óleo de cada amostra. Em virtude da viscosidade, as amostras foram primeiramente diluídas em reagente Karl Fischer e então a mistura foi transferida para o vaso titulador. As análises foram realizadas em duplicata.

3.3.2.2. Densidade

Este parâmetro expressa a razão de massa da amostra em relação à água por unidade de volume a 25°C e é aplicável a todos os óleos e gorduras.

A densidade do óleo de girassol foi determinada através de um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500. O densímetro digital é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O analisador fornece medidas precisas da temperatura da amostra durante a medição e controla a temperatura da mesma. As medidas foram realizadas segundo a norma ASTM D 4052, modificando-se apenas a temperatura, a qual variou de 20°C a 70°C em intervalos de 10°C.

Neste trabalho foram analisadas as densidades do óleo de girassol extraído a alta pressão utilizando o etanol, acetato de etila e acetato de metila como solventes nas temperaturas de extração de 20, 40 e 60°C. Essa análise teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de extração sobre a densidade do óleo obtido. Ainda como base de comparação dos resultados, foram realizadas análises do óleo de girassol comercial em duplicata.

3.3.2.3. Ácidos Graxos

O perfil de ácidos graxos presentes no óleo de girassol extraído com solventes pressurizados foi determinado utilizando o método baseado na AOAC 969.33 (AOAC, 1997) e procedimento descrito por FREITAS *et al.* (2008) empregando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).

Para quantificar os ácidos graxos foi necessária a conversão dos mesmos, presentes no óleo vegetal, em ésteres metílicos. Essa conversão é realizada via derivatização com tri-fluoreto de boro em solução metanólica 12% (BF₃/MeOH) utilizando método baseado na AOAC 969.33 (AOAC, 1997).

Para a análise cromatográfica, foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Marca Shimadzu e Modelo 2010). Ele possui um detector com de ionização em chama DIC, coluna capilar (30m x 0,25mm de diâmetro interno) DB-5 (5% fenil polimetilsiloxano). Inicialmente a temperatura da coluna foi mantida a 170°C por 1 minuto e elevada a 210°C a uma taxa de 10°C.min⁻¹ e a uma taxa de 5°C.min⁻¹ foi elevada até 290°C. O fluxo de gás utilizado foi de 1,5ml.min⁻¹. As análises foram realizadas com temperatura do injetor de 280 °C, fonte de íon de 250 °C e interface de 290 °C e o volume injetado foi de 1,0μL em split de 1:10.

3.3.3. Resultados de Extração e Caracterização do Óleo de Girassol

3.3.3.1. Resultados de Extração Convencional

Para a extração convencional, foi adotado o método *Soxhlet* com a utilização do solvente n-hexano. Neste método o percentual de óleo obtido é considerado 100% do óleo presente na semente. O óleo foi extraído durante um período de 20 horas em temperatura de ebulição do n-hexano (68°C), considerando uma forma exaustiva de extração. Nesse processo de extração, realizado em triplicata, obteve-se um rendimento de $44,3 \pm 0,02$. KIRIAMITI *et al.* 2001 realizou a extração do óleo de girassol, utilizando o solvente n-hexano e obteve um rendimento de 42,55% de óleo e NIMET *et al.* 2011 obtiveram rendimento de $41,0 \pm 0,3\%$.

3.3.3.2. Resultados de Extração com Solventes Pressurizados

Uma vez que um dos objetivos deste trabalho é fornecer parâmetros que deem suporte para o desenvolvimento de um processo integrado de extração de óleos vegetais e a produção de bio-óleo, foram conduzidos experimentos de extração empregando solventes pressurizados.

Um solvente ideal é aquele que extrai a máxima quantidade de óleo com a menor quantidade de solvente possível em um curto espaço de tempo. Os solventes utilizados nos experimentos de extração foram etanol, acetato de etila, acetato de metila e propano. A pressão foi mantida constante em 150bar e a vazão de solvente em 1ml.min^{-1} .

Para cada solvente, os experimentos de extração foram conduzidos nas temperaturas de 20, 40 e 60°C. Ainda foram avaliados neste trabalho o propano puro como solvente na pressão de 50bar e as misturas de propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v) na pressão de 150bar sendo mantidas constantes a faixa de temperatura investigada (20 - 60°C) e a vazão do solvente em 1ml.min^{-1} .

Os resultados do rendimento da massa de óleo de girassol extraído, obtidos a partir das diferentes condições de extração e diferentes solventes são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Resultados do rendimento em massa de óleo obtidos das extrações com etanol, acetato de etila, acetato de metila, propano e mistura propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v).

Exp.	Solvente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rendimento em Óleo (%)
1	Propano	20	50	40,81
2	Propano*	40	50	40,42 ± 0,43
3	Propano	60	50	39,87
4	Propano	20	150	40,41
5	Propano*	40	150	41,33 ± 1,30
6	Propano	60	150	43,14
7	Etanol	20	150	23,42
8	Etanol	40	150	32,17
9	Etanol	60	150	40,97
10	Acetato de Etila	20	150	36,74
11	Acetato de Etila*	40	150	38,32 ± 1,07
12	Acetato de Etila*	60	150	40,11 ± 0,28
13	Acetato de Metila	20	150	36,80
14	Acetato de Metila	40	150	39,18
15	Acetato de Metila	60	150	40,27
16	Mistura Propano-etanol 50% v/v	20	150	37,88
17	Mistura Propano-etanol 50% v/v	40	150	39,57
18	Mistura Propano-etanol 50% v/v	60	150	42,49
19	Mistura Propano-acet. de Etila 50% v/v	20	150	37,19
20	Mistura Propano-acet. de Etila 50% v/v	40	150	38,67
21	Mistura Propano-acet. de Etila 50% v/v	60	150	39,41

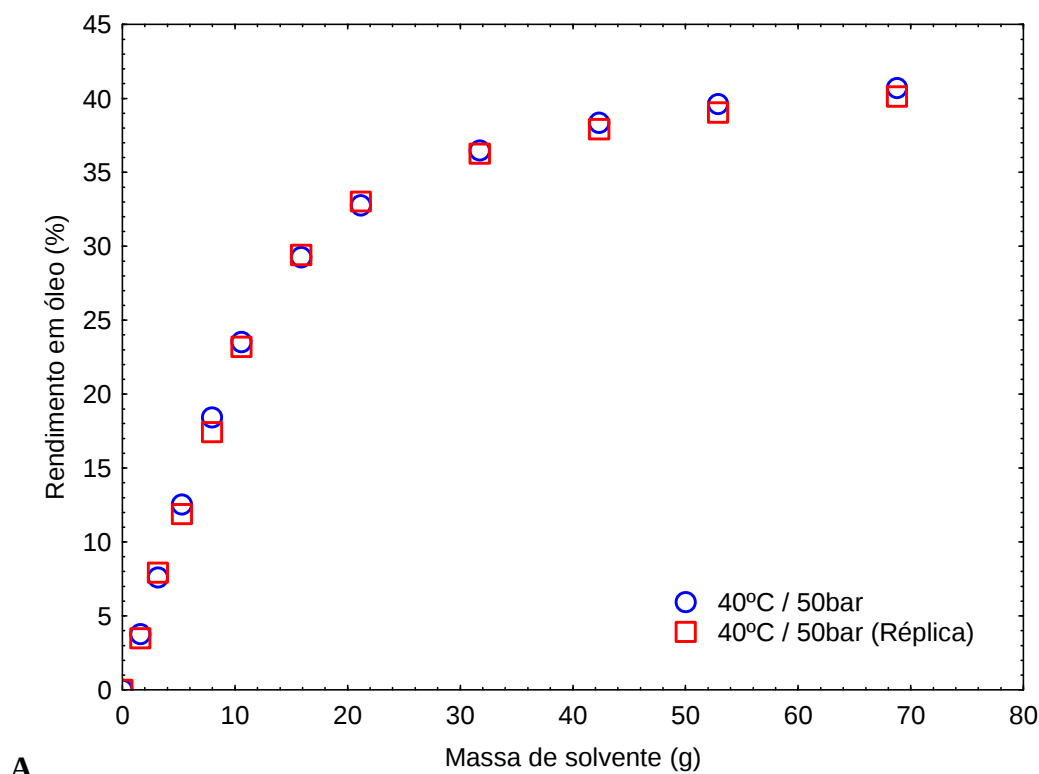
* Condições replicadas.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3.3 é possível observar que quando o propano foi utilizado como solvente, um aumento na pressão e na temperatura simultaneamente ocorre um aumento no rendimento. O efeito da temperatura na taxa de extração, a uma pressão constante, se deve a dois mecanismos: um é o aumento na temperatura do processo que aumenta a solubilidade em virtude do aumento da pressão de vapor do soluto e assim possibilita uma redução na solubilidade devido à diminuição da densidade do solvente. Como estes efeitos sobre a solubilidade do soluto no fluido pressurizado são antagônicos, a influência da temperatura é considerada complexa (JAHN, 2004). Portanto, na extração do óleo de girassol, a condição que teve melhor rendimento de massa de óleo foi a que utilizou o propano como solvente na temperatura de 60°C e pressão de 150bar que corresponde a condição com a maior poder de solvatação do solvente, tendo um rendimento de 43,14%.

Quando comparado com o resultado da extração convencional por *Soxhlet*, que proporcionou um rendimento de $44,3\% \pm 0,02$, o propano foi o solvente que mais extraiu óleo. Conforme apresentado em seu trabalho, HERRERO *et al.* (2006) a técnica de extração utilizando fluidos pressurizados favorece um melhor contato entre a matriz vegetal e o solvente de forma contínua através da célula de extração, o que pode explicar ligeiramente o rendimento significativo obtido com o propano quando comparado com o hexano.

Comparando os resultados para a melhor condição com etanol puro (experimento 9; $T=60^{\circ}\text{C}$; $P=150\text{bar}$), com acetato de etila (experimento 12; $T=60^{\circ}\text{C}$; $P=150\text{bar}$) e com o acetato de metila (experimento 15; $T=60^{\circ}\text{C}$; $P=150\text{bar}$) com a melhor condição do n-propano (experimento 6; $T=60^{\circ}\text{C}$; $P=150\text{bar}$), mostram que o n-propano é o melhor solvente extrator.

Os experimentos de extração do óleo de girassol empregando acetato de etila na temperatura de 40°C e na pressão de 150bar e propano na temperatura de 40°C e pressão de 50bar foram replicados com o objetivo de verificar a reprodutibilidade do procedimento experimental e são apresentados na Figura 3.5.



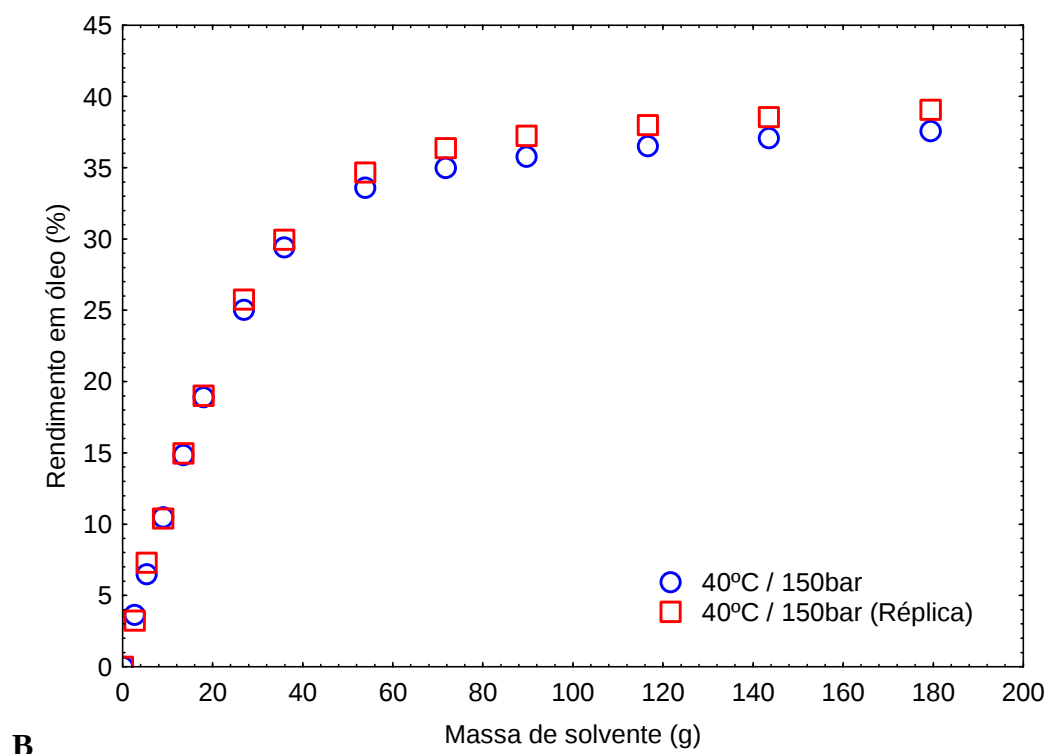


Figura 3.5: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando propano pressurizado na temperatura de 40°C e na pressão de 50bar (A), acetato de etila pressurizado na temperatura de 40°C e na pressão de 150bar (B), demonstrando a reprodutibilidade da técnica de extração utilizada.

A partir das curvas cinéticas de extração apresentadas na Figura 3.5 é possível observar a excelente reprodutibilidade do aparato experimental utilizado, pois se trata de réplicas de experimentos independentes, demonstrando assim boa confiabilidade nos resultados proporcionando maior segurança na consecução dos demais experimentos de extração.

Após a validação da técnica e procedimento experimental, os demais experimentos de extração propostos com propano, etanol, acetato de etila, acetato de metila, e misturas propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v) foram conduzidos. A Figura 3.6 apresenta o resultado das curvas cinéticas de extração quando o propano puro foi utilizado como solvente nas temperaturas de 20 a 60°C e pressões de 50 e 150bar.

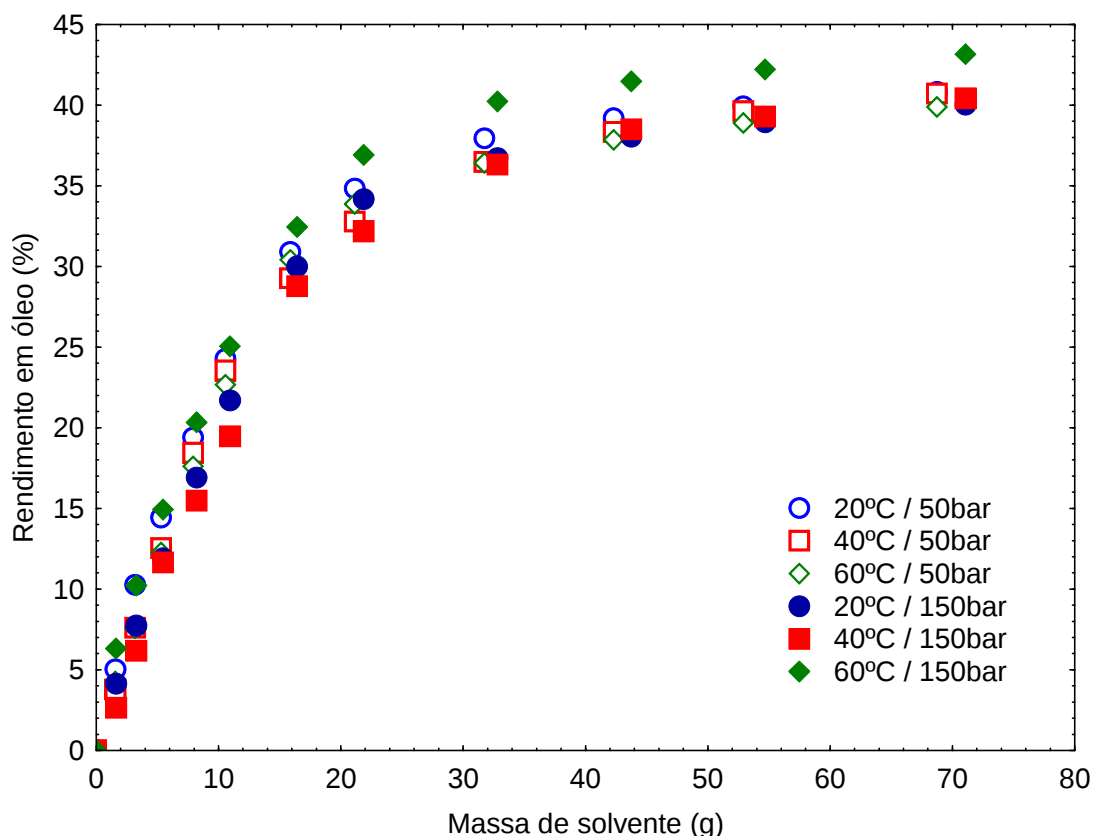


Figura 3.6: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando propano puro pressurizado em diferentes temperaturas, nas pressões de 50 e 150bar e vazão de solvente de $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

A partir da análise das curvas cinéticas de extração apresentadas na Figura 3.6 observou-se que nas condições de pressão a 50bar as curvas foram semelhantes indicando que a extração é efetuada em condições de processo em que a temperatura e a pressão apresentam efeito secundário sobre a quantidade de óleo solúvel no solvente. Este fato pode ser justificado em virtude do propano pressurizado ser um bom solvente na extração de triglicerídeos (NDIAYE, *et al.*, 2006; HEGEL, *et al.*, 2006; LANZA *et al.*, 2005).

Ainda é possível observar na Figura 3.6 que a cinética de extração, utilizando o propano puro como solvente, foi mais rápida à medida que se elevou a temperatura e a pressão sendo este parâmetro mais expressivo nas curvas descritas com pressões de 150bar. Isso se deve ao fato do n-propano apresentar uma maior solubilidade no óleo de girassol na região próxima ao seu ponto crítico ($T = 60^{\circ}\text{C}$). Neste sentido, o aumento da pressão promoveu um efeito mais pronunciado na densidade do solvente na temperatura de 60°C com a conseqüente melhoria no poder de solvatação do propano. Resultados similares foram alcançados nos trabalhos de JESUS *et al.* (2013).

O efeito do aumento da pressão, à temperatura constante, no aumento da solubilidade é devido ao fato da capacidade de solubilização dos fluidos supercríticos estar diretamente relacionada com a densidade conforme relatado em seus trabalhos AZEVEDO (2001). Incrementos na pressão a temperatura constante elevam a densidade do fluido ocasionando um aumento no poder de solubilização.

Na faixa de temperatura investigada notou-se que seu efeito sobre o rendimento em óleo extraído, foi pouco expressivo favorecendo a uma baixa taxa de extração. O aumento na temperatura resulta em uma maior quantidade de óleo vegetal solvatado no solvente de forma que esse aumento conduz ao incremento na pressão de vapor do soluto e melhora as propriedades de solvatação para o solvente (JESUS *et al.*, 2013).

O experimento que apresentou melhor rendimento foi a condição que teve a maior temperatura e maior pressão ($T = 60^{\circ}\text{C}$ e $P = 150\text{bar}$), obtendo um rendimento de 43,14%. Como reportado no trabalho de HERRERO *et al.*, 2006 a extração utilizando propano puro pressurizado em modo dinâmico (PLE) permite um melhor contato entre a matriz e o solvente bombeado continuamente na célula de extração proporcionando melhores rendimentos. Embora a pressão e a temperatura tenham apresentado um baixo efeito sobre o rendimento de extração, seus efeitos foram mais significativos na região próxima ao ponto crítico. Nesse sentido a pressão de 150bar produziu um efeito mais pronunciado sobre a densidade do solvente na temperatura de 60°C . Conforme relatado no trabalho de JESUS *et al.*, 2013, um aumento na pressão produz um efeito mais significativo na densidade do solvente e consequentemente melhora o poder de solvatação do mesmo. O aumento na temperatura também resulta em uma maior quantidade de óleo vegetal solvatado no solvente uma vez que, o seu aumento, conduz a um realce na pressão de vapor do soluto melhorando a propriedade de solvatação do solvente.

É importante frisar que, para a condição em que o propano puro foi utilizado, o óleo vegetal é totalmente miscível na faixa experimental de temperatura e pressão utilizadas (NDIAYE *et al.*, 2006).

O resultado das curvas cinéticas de extração para o solvente etanol puro, na faixa de temperatura investigada, é apresentado na Figura 3.7.

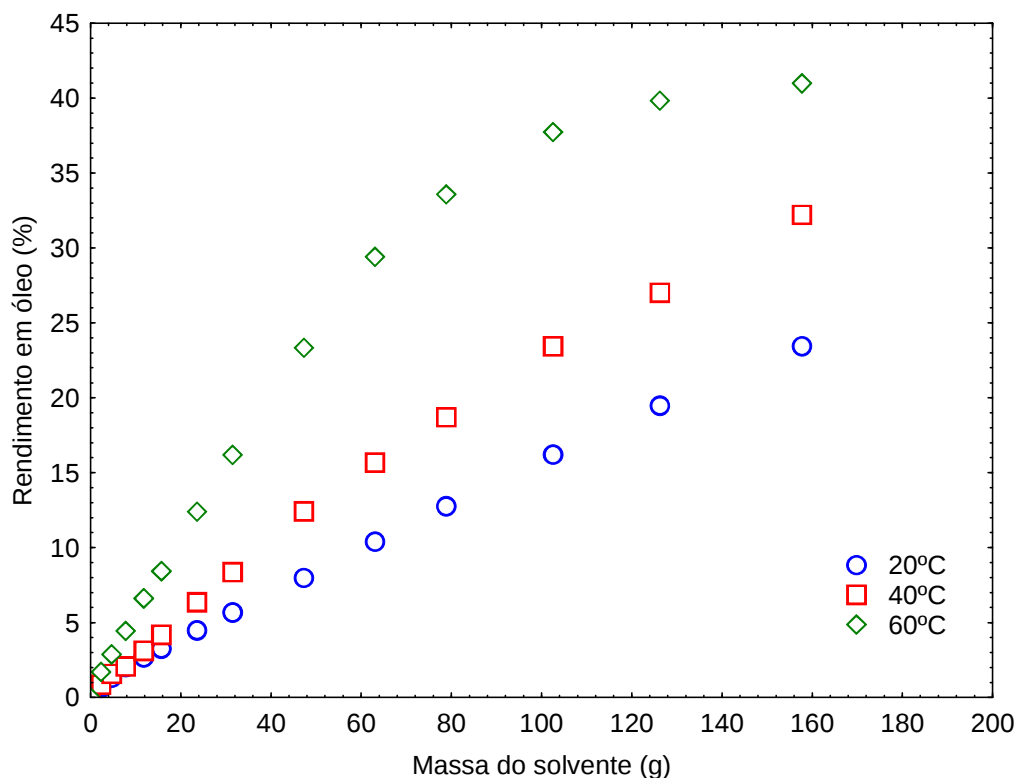


Figura 3.7: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando etanol pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min⁻¹.

Quando o etanol foi utilizado como solvente, conforme pode ser observado na Figura 3.7, a taxa de extração foi bastante dependente da temperatura de extração. Em seu trabalho de extração do óleo de palma utilizando propano pressurizado na faixa de temperatura de 20 a 60°C na pressão de 100bar, JESUS *et al.* (2013) obtiveram resultados similares.

Conforme relatado nos trabalhos de BRUNNER, 2005; PERRUT, 2000 e NIETO *et al.* (2010) à medida que o etanol está muito abaixo da sua temperatura crítica, a pressão produz um baixo efeito sobre as propriedades de solvência do solvente.

Como o etanol possui alta polaridade, comparado com os acetatos, a solubilidade do óleo neste solvente é menor. Consequentemente é necessário elevar a temperatura de extração para proporcionar uma diminuição na viscosidade tanto do óleo quanto do solvente, proporcionando assim uma maior difusividade do solvente para o interior da matriz sólida.

JESUS *et al.* (2013), afirma que o etanol, nas suas condições naturais, apresenta capacidade limitada para extrair triglicerídeos quando comparado com o propano ou alcanos mais pesados. Entretanto, rendimentos superiores a 50% são possíveis de serem alcançados quando este solvente é utilizado sob condições pressurizadas.

Nas condições operacionais investigadas neste trabalho, a mudança da temperatura promoveu um pequeno efeito sobre a densidade do etanol puro, dessa maneira um incremento na temperatura tem como consequência direta melhores condições de extração como: redução na viscosidade do óleo e do solvente, aumento no coeficiente de difusão e aumento na pressão de vapor do soluto (FREITAS *et al.*, NIMET *et al.*, PEDERSSETTI *et al.*, 2011; CORSO, *et al.*, 2010; SOVOVÁ, 2005).

Em seus trabalhos, JESUS *et al.* (2013) observaram que um aumento na temperatura proporcionou uma melhoria na solubilidade aparente do óleo de palma em etanol; essa melhoria se deve ao etanol uma vez que esse álcool não é um excelente solvente para os triglicerídeos (HEGEL *et al.*, 2006; LANZA *et al.*, 2005).

Os resultados das curvas cinéticas de extração para os solventes acetato de etila e acetato de metila, na faixa de temperatura investigada, são apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9 respectivamente.

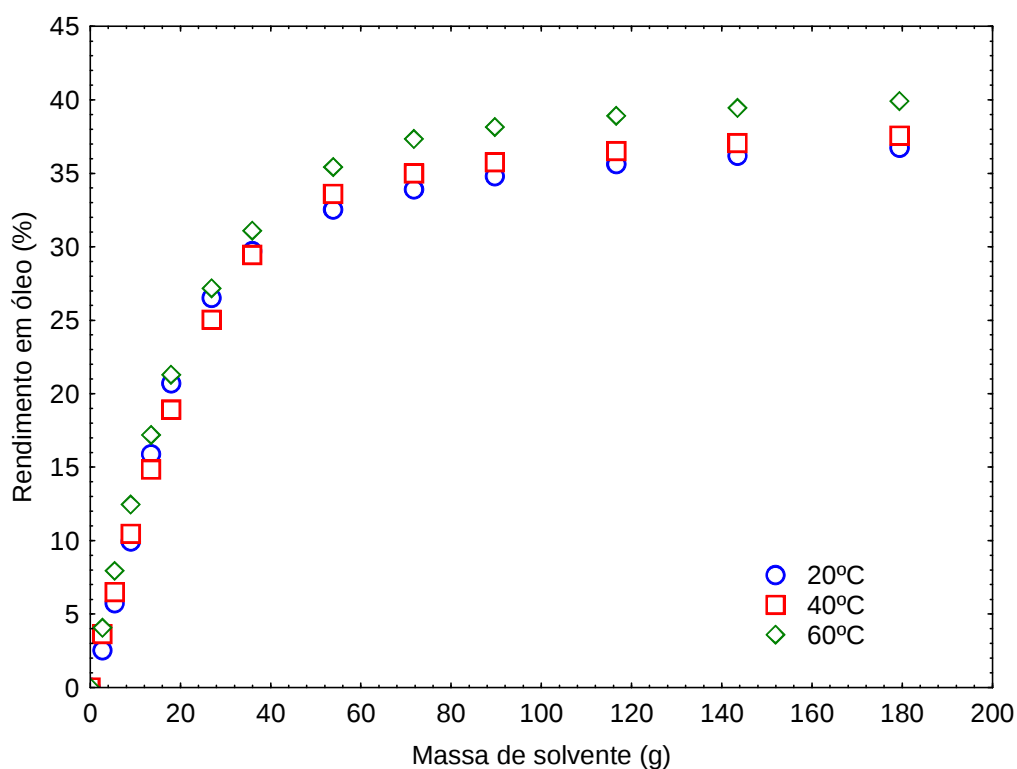


Figura 3.8: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando acetato de etila pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

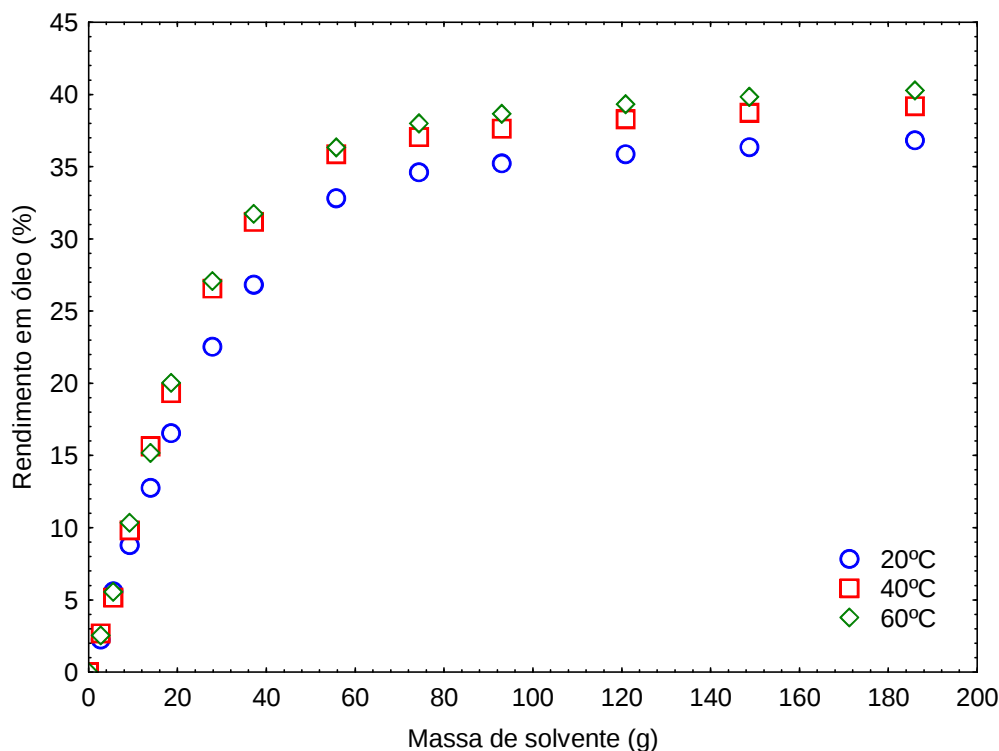


Figura 3.9: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando acetato de metila pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min⁻¹.

Conforme pode ser observado nas Figuras 3.8 e 3.9, as taxas de extração de óleo da semente de girassol, comparando com as obtidas com etanol, foram maiores para o acetato de etila e acetato de metila devido a alta solubilidade do óleo vegetal nestes solventes por se tratarem de solventes com baixa polaridade. Além disso, a temperatura praticamente não teve influência sobre a taxa de extração e sobre o rendimento final em massa de óleo nas temperaturas de 40 e 60°C para ambos os acetatos em função de praticamente não haver variação na densidade dos solventes.

Na temperatura de 20°C o rendimento foi menor em relação às outras duas temperaturas. O pequeno aumento no rendimento quando a temperatura aumentou de 20°C para 60°C para os acetatos, refere-se ao aumento da difusividade do solvente para o interior da matriz sólida devido à diminuição da viscosidade do mesmo. Outro fato a ser destacado refere-se ao baixo volume de solvente necessário para extrair praticamente todo o óleo presente na matriz quando os acetatos foram utilizados.

Cerca de 80ml de solvente (acetato de etila ou metila) são suficientes para a extração do óleo nas condições investigadas. Este comportamento é muito similar aos resultados encontrados na literatura para a extração de óleo de girassol com propano pressurizado

(SALGIN *et al.*, 2006; COCERO e CALVO, 1996; BRĂȚFĂLEAN *et al.*, 2008; NIMET *et al.*, 2011).

As Figuras 3.10 a 3.12 apresentam os resultados das curvas cinéticas de extração comparando o efeito dos diferentes tipos de solvente utilizados neste trabalho parametrizados nas temperaturas de 20, 40 e 60°C.

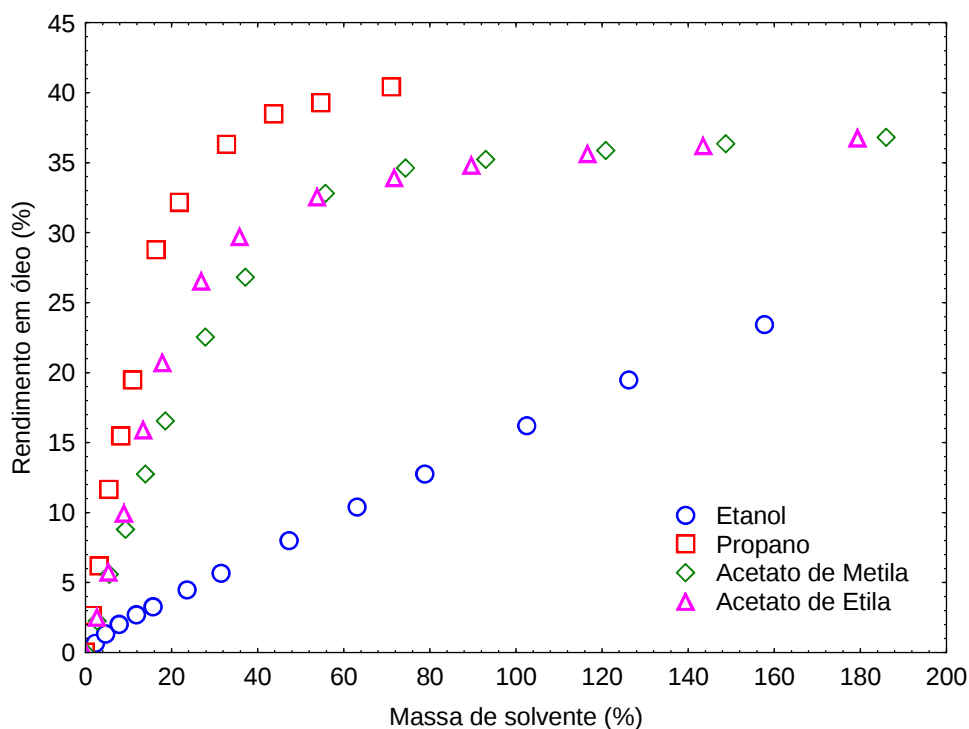


Figura 3.10: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando etanol, propano, acetato de metila e acetato de etila pressurizados na temperatura de 20°C, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1m.min⁻¹.

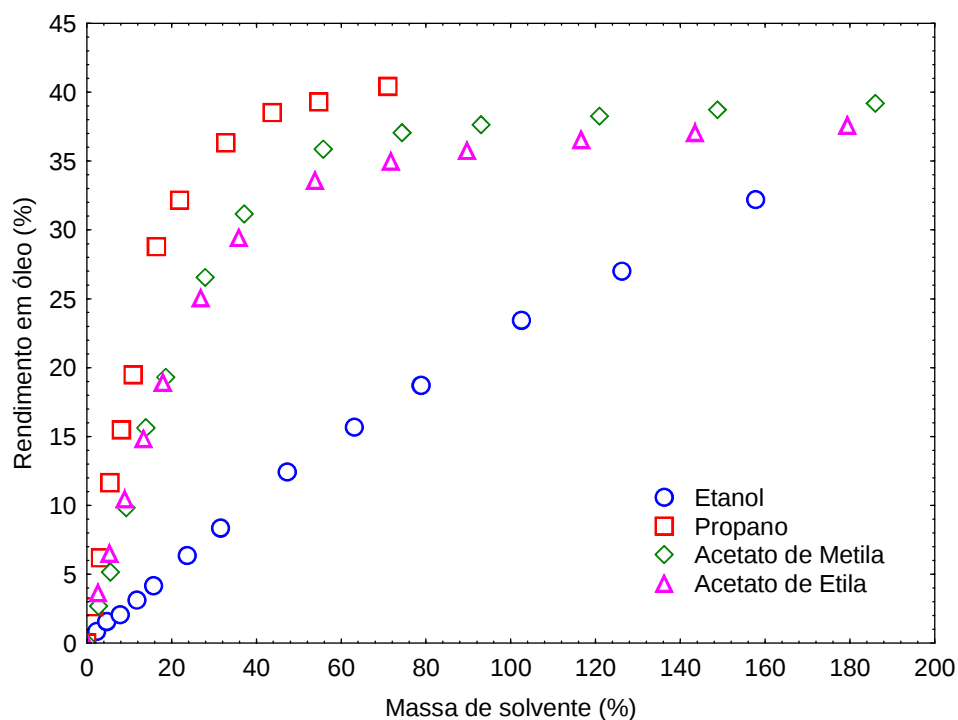


Figura 3.11: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando etanol, propano, acetato de metila e acetato de etila pressurizados na temperatura de 40°C, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min⁻¹.

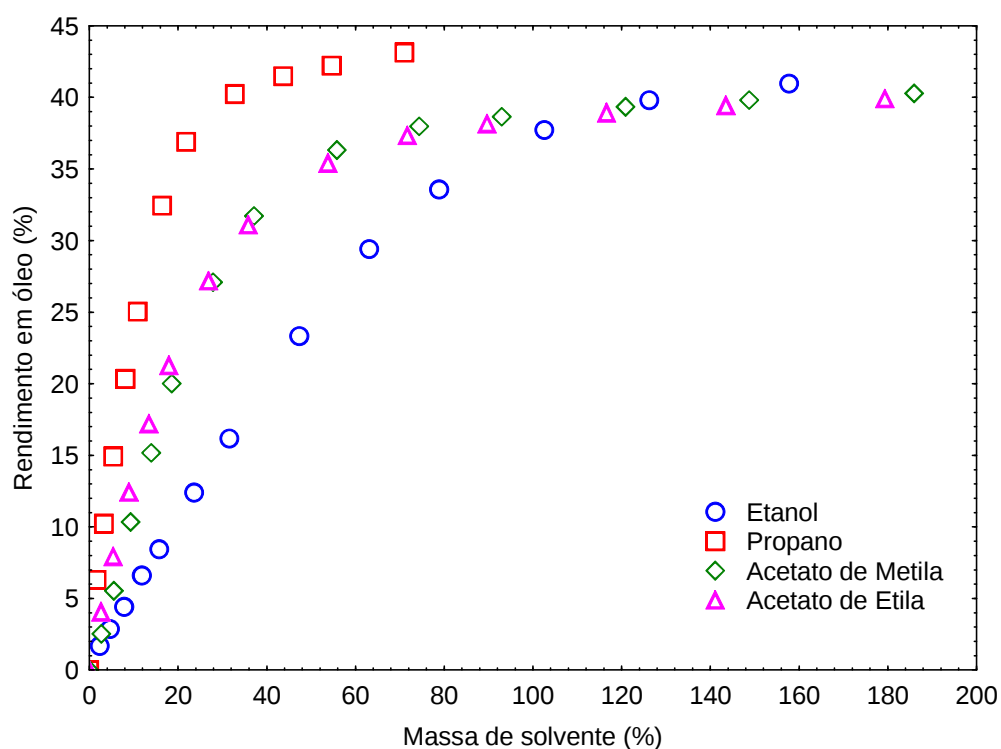
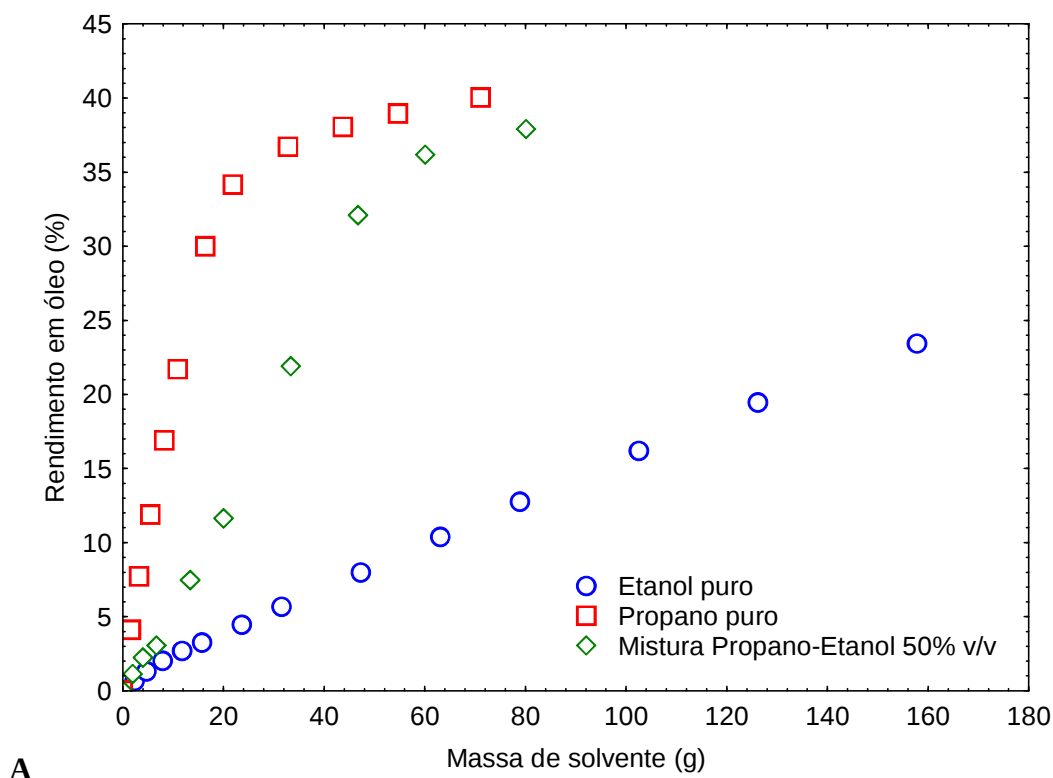


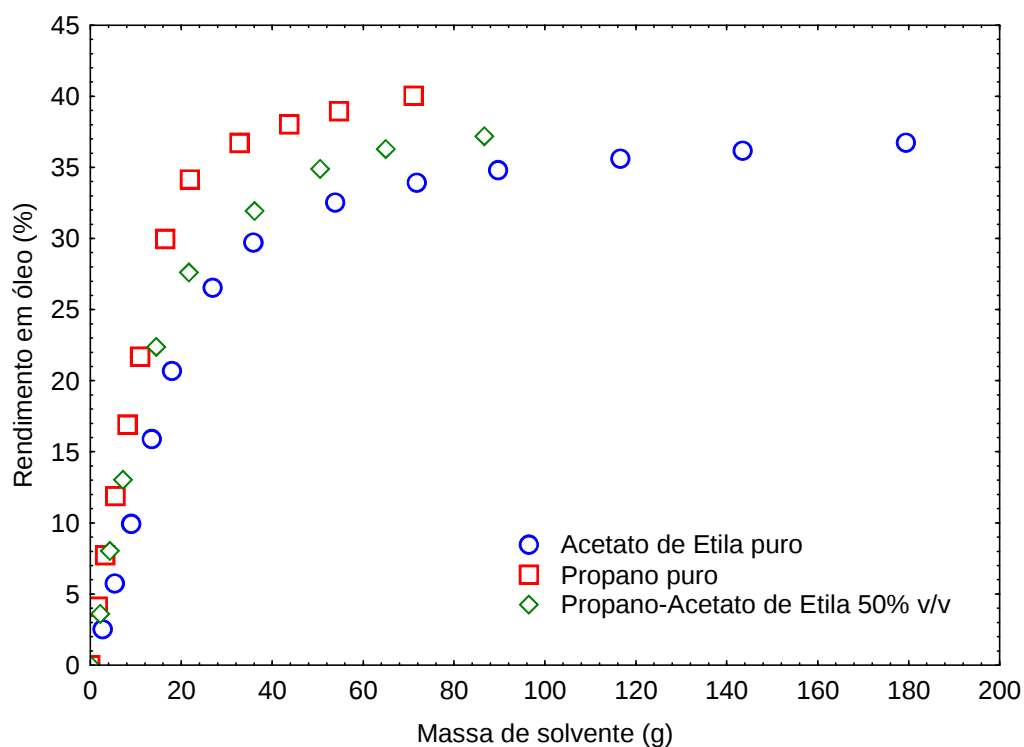
Figura 3.12: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando etanol, propano, acetato de metila e acetato de etila pressurizados na temperatura de 60°C, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min⁻¹.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 3.10 a 3.12 foi possível observar o efeito positivo da temperatura sobre o rendimento líquido do óleo extraído. Na faixa de temperatura investigada e pressão adotada, o propano apresentou maiores rendimentos quando comparados com os acetatos e com o etanol. O efeito das temperaturas de 20°C e 40°C sobre o rendimento em óleo extraído apresentado nas Figuras 3.11 e 3.12 foi mais expressivo quando os acetatos foram utilizados comparados ao etanol.

A taxa de extração de óleo das sementes de girassol foi mais lenta quando o etanol foi utilizado como solvente. O efeito da temperatura praticamente foi desprezível quando foram empregados acetato de etila e acetato de metila. Esse fato proporcionou curvas cinéticas de extração semelhantes para os dois acetatos fato pelo qual neste trabalho optou-se por utilizar um dos solventes (acetato de etila) como componente na mistura com o propano na proporção de 50% (v/v).

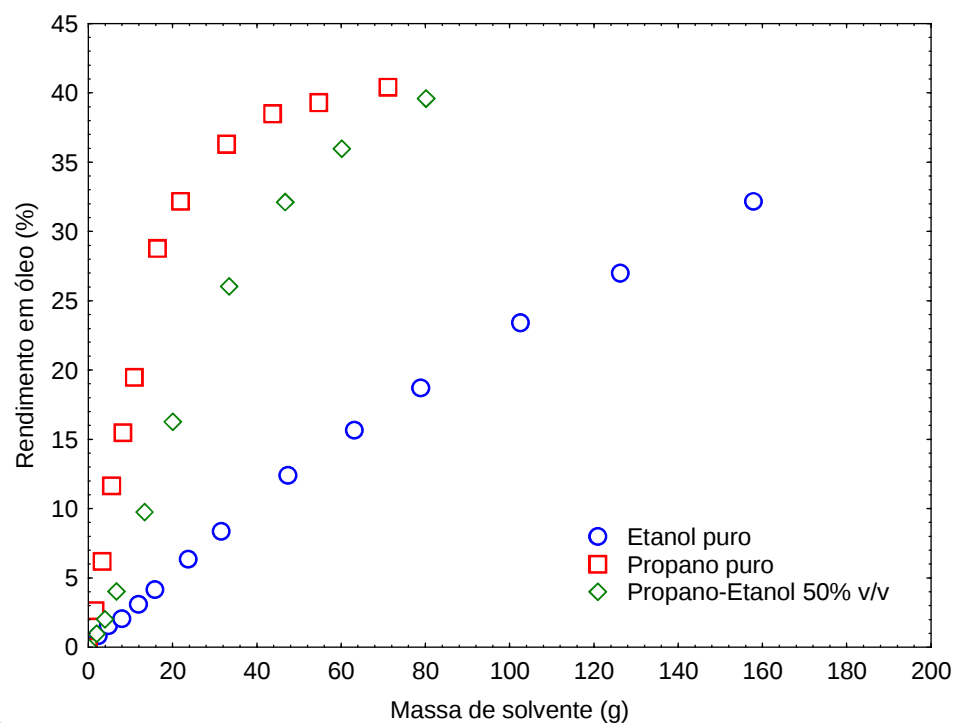
As Figuras 3.13 a 3.15 apresentam os resultados das curvas cinéticas de extração efetuando uma comparação dos solventes puros (propano, etanol e acetato de etila) com as misturas de solventes (propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v) em termos de rendimento em massa de óleo extraído.



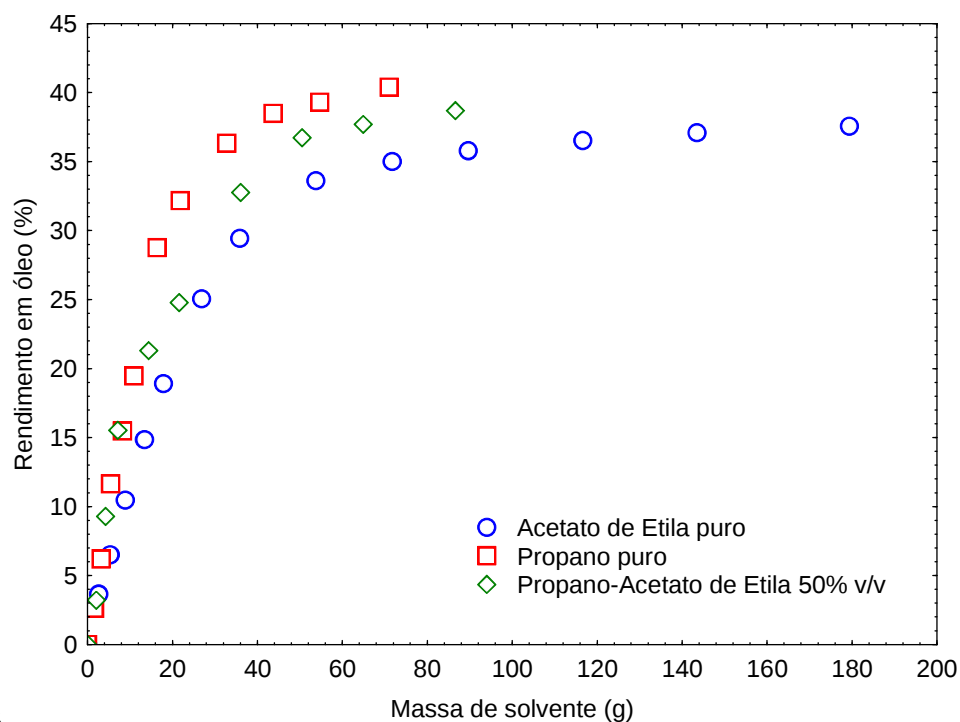


B

Figura 3.13: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando diferentes solventes pressurizados na temperatura de 20°C, pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min⁻¹. (A) Etanol puro, propano puro e mistura propano-etanol (50% v/v); (B) Acetato de etila puro, propano puro e mistura propano-acetato de etila (50% v/v).

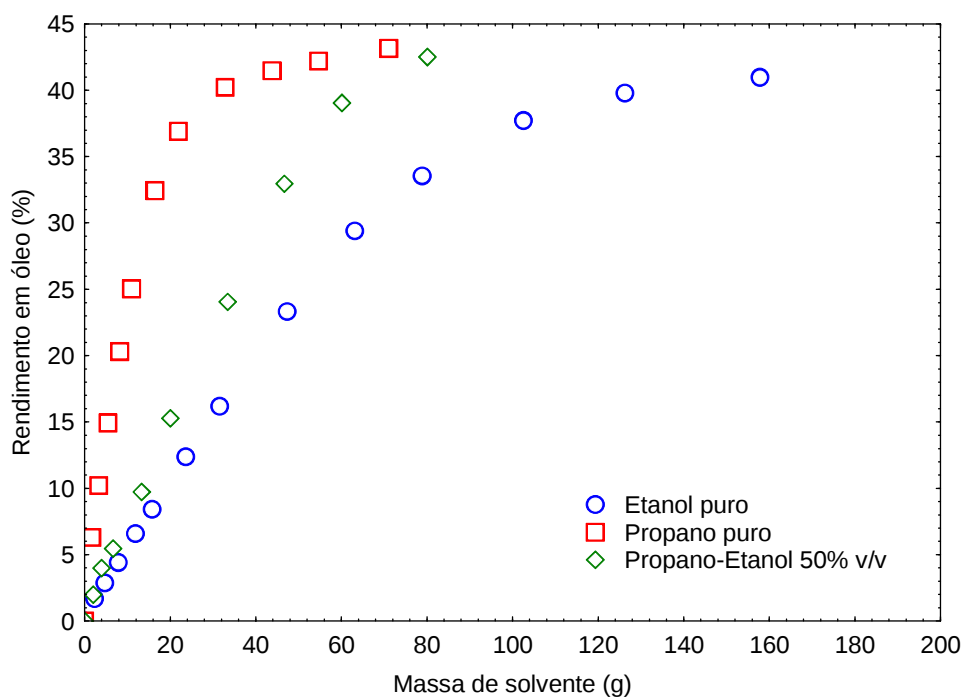


A

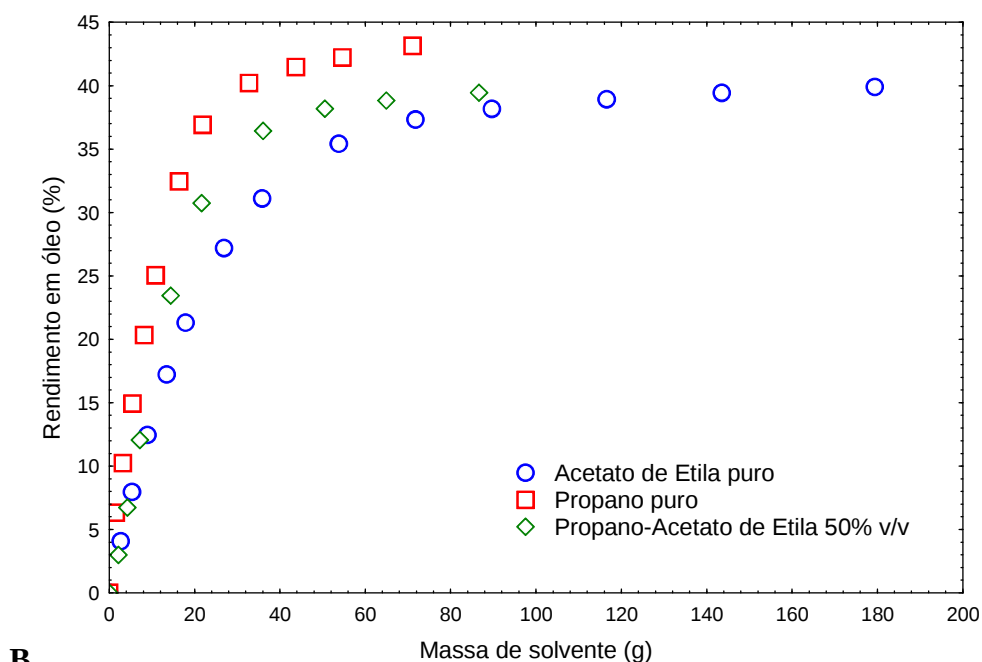


B

Figura 3.14: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando diferentes solventes pressurizados na temperatura de 40°C, pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min⁻¹. (A) Etanol puro, propano puro e mistura propano-etanol (50% v/v); (B) Acetato de etila puro, propano puro e mistura propano-acetato de etila (50% v/v).



A



B
 Figura 3.15: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando diferentes solventes pressurizados na temperatura de 60°C, pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min⁻¹. (A) Etanol puro, propano puro e mistura propano-etanol (50% v/v); (B) Acetato de etila puro, propano puro e mistura propano-acetato de etila (50% v/v).

A partir dos resultados das curvas cinéticas de extração apresentados nas Figuras 3.13 a 3.15 pode-se observar que os rendimentos em óleo extraído foram mais expressivos quando se utilizou o propano puro como solvente em toda faixa de temperatura investigada.

Conforme reportado em seu trabalho de extração do óleo de palma utilizando propano pressurizado, JESUS *et al.* (2013) observou que o uso do propano como solvente aumenta o rendimento da extração de óleo em todas condições operacionais investigadas, proporcionando extrações de óleos vegetais com rendimentos superiores àquelas quando utilizou-se o etanol. A composição de propano tem um efeito direto sobre o valor da solubilidade.

De uma maneira geral o rendimento em óleo extraído aumentou com o aumento da temperatura e foi mais evidente quando o etanol foi utilizado na mistura de solventes quando comparado com o uso do acetato. Através da análise das Figuras 3.13 a 3.15 pode-se observar que as misturas propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v) proporcionaram um rendimento superior do que quando o etanol puro e o acetato de etila puro foram utilizados na faixa de temperatura investigada. Estes resultados são potencialmente atraentes quando considera-se um processo de extração voltado para a produção de biodiesel

em que o solvente da extração pode ser aplicado diretamente como um reagente para a reação de transesterificação.

Na sequência dos experimentos, foi avaliado o efeito das temperaturas de 20, 40 e 60°C nas misturas dos solventes propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v) pressurizados a 150bar. As Figuras 3.16 e 3.17 apresentam as curvas cinéticas das extrações quando foram utilizados como solventes as misturas propano-acetato de etila (50% v/v) e a mistura propano-etanol (50% v/v) nas temperaturas de 20 a 60°C e pressão de 150bar

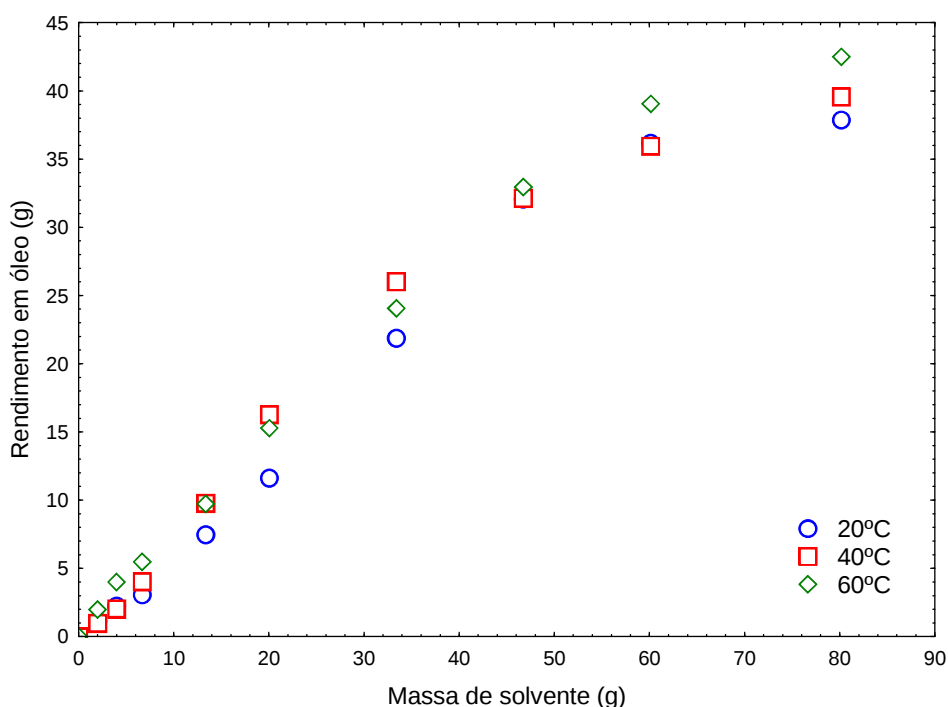


Figura 3.16: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando mistura de propano-etanol (50%v/v) pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de 1ml.min⁻¹.

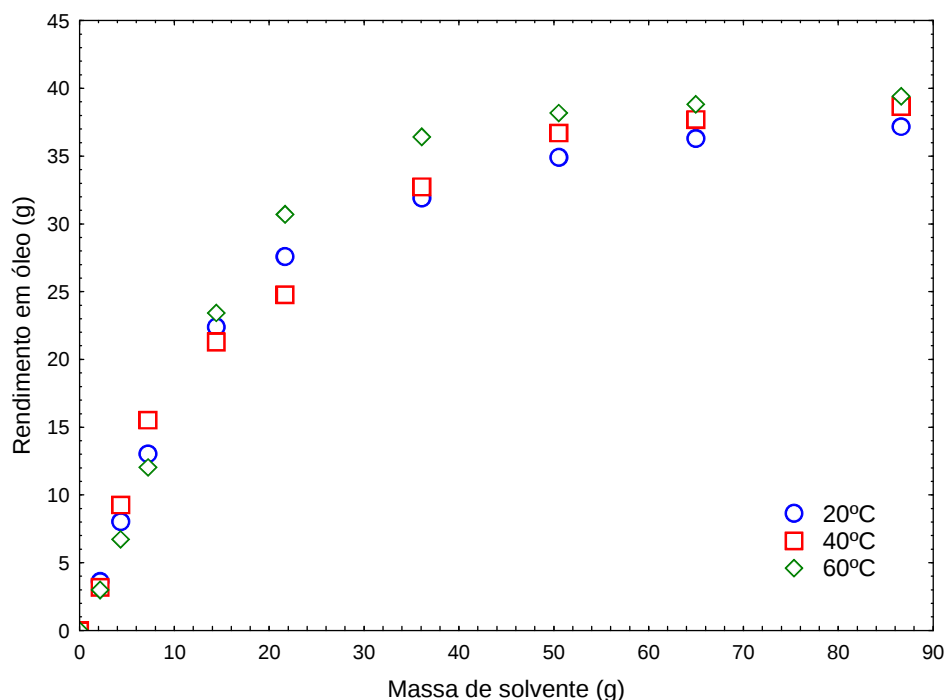


Figura 3.17: Curvas cinéticas de extração do óleo das sementes de girassol empregando mistura de propano-acetato de etila (50% v/v) pressurizado em diferentes temperaturas, na pressão de 150bar e vazão de solvente de $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

A partir dos resultados obtidos das Figuras 3.16 e 3.17 foi possível notar que a mistura propano-etanol (50% v/v) apresentou rendimentos superiores quando comparada com a mistura propano-acetato de etila (50% v/v). A taxa de extração foi mais expressiva na mistura propano-etanol e foi mais evidente na temperatura de 60°C. Já para a mistura propano-acetato de etila (50% v/v) não houve diferença significativa no rendimento dentro da margem de erro investigada.

3.3.4. Resultados de Caracterização Físico-química do Óleo de Girassol Extraído

3.3.4.1. Teor de Umidade

O óleo de girassol extraído com solventes pressurizados e com misturas de solventes apresentou um teor de umidade variando entre 0,4 e 0,8%.

3.3.4.2. Densidade

A fim de avaliar a influência das condições de processos adotadas neste trabalho sobre a densidade do óleo de girassol extraído em um sistema pressurizado, foram realizadas as medidas de densidade das amostras de óleo de girassol para cada condição experimental. Para cada condição de temperatura do óleo extraído (20, 40 e 60°C) foram realizadas medidas de densidade na faixa de 20 a 70°C com variação de 10 em 10°C. Os resultados das densidades do óleo de girassol extraído, em sistemas pressurizados, utilizando os solventes etanol, acetato de etila e acetato de metila e, como forma de comparação, o resultado da densidade do óleo de girassol comercial, são apresentados na Figura 3.18.

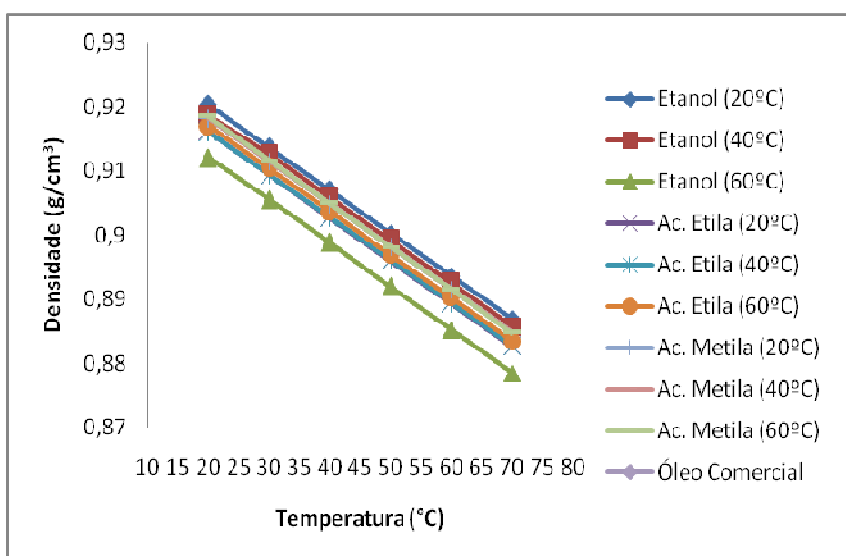


Figura 3.18: Densidade do óleo de girassol extraído em diferentes condições operacionais e de uma amostra comercial.

A partir da análise das densidades apresentadas na Figura 3.18, pode-se perceber que a densidade apresenta uma dependência linear com a temperatura na faixa de 0,87 a 0,92g.cm⁻³. Além disso foi possível perceber que o óleo extraído com etanol apresentou uma mudança mais expressiva na densidade quando comparados aos outros solventes. Esse resultado sugere que os componentes polares possam ser extraídos em conjunto com os triglicerídeos do óleo vegetal. Resultados bastante similares foram obtidos por JESUS *et al.* (2013).

3.3.4.3. Perfil de Ácidos Graxos do Óleo de Girassol

Para a quantificação dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol, foi adotada a técnica de reação de derivatização utilizando o trifluoreto de boro metanol. Nessa análise foram avaliados os óleos extraídos das sementes de girassol decorrentes das extrações utilizando propano, etanol, acetato de etila, acetato de metila e as misturas contendo propano-etanol (50%v/v) e propano-acetato de etila (50%v/v) em todas as condições de pressão e temperatura investigadas. A Tabela 3.4 apresenta os dados reportados na literatura (ANVISA, 2000) e as condições operacionais utilizadas na extração do óleo de girassol.

Tabela 3.4: Teores de ácidos graxos e condições de extração do óleo de girassol utilizando etanol, acetato de etila, acetato de metila, propano e misturas propano-etanol (50% v/v) e propano-acetato de etila (50% v/v) como solventes, nas temperaturas de 20, 40 e 60°C na pressão de 150bar e vazão do solvente de 1ml.min⁻¹.

Ácido Graxo	Literatura*	Etanol			Acetato de Etila			Acetato de Metila			Propano (50bar)			Propano (150bar)			Soxhlet	Mistura Propano-etanol (50%v/v)	Mistura Propano-acetato de etila (50%v/v)
		20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C	ND	40°C	40°C
C12:0 Láurico	< 0,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C14:0 Mirístico	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	0,0	0,1	ND	ND	ND
C16:0 Palmítico	3,0 – 10,0	4,60	3,17	3,38	4,53	3,09	3,92	3,99	4,86	4,39	6,7	6,1	6,2	6,6	6,3	6,8	6,6	6,4	6,8
C16:1 Palmitoleato	< 1,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C18:0 Esteárico	1,0 – 10,0	2,86	2,77	3,41	3,45	3,62	2,94	2,96	3,58	3,33	4,8	4,6	5,0	5,0	4,8	4,9	5,0	4,8	4,4
C18:1 Oléico	14,0 – 35,0	22,28	22,31	20,03	20,59	21,55	21,61	19,09	20,23	20,97	18,9	18,3	19	18,4	18,8	18,7	18,9	19	17,9
C18:2 Linoleico	55,0 – 75,0	70,27	71,75	73,18	71,43	71,73	71,53	73,96	71,34	71,30	68,5	66,3	69	68,0	68,8	68,9	67,9	66,5	65,9
C18:3 Linolenico	< 0,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
C20:0 Araquidico	< 1,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C22:0 Behênico	< 1,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C24:0 Lignocérico	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* BRASIL (1999) e ND: Não Detectado

Os resultados apresentados na Tabela 3.5, referentes à análise do perfil de ácidos graxos, mostram que os teores de ácidos graxos do óleo de girassol, obtidos em todas as condições operacionais, estão de acordo com a legislação vigente (ANVISA, 2000) sendo os ácidos graxos linoleico e oléico, encontrados em maior quantidade, seguidos pelos ácidos palmítico e esteárico. As condições utilizadas na extração não afetaram os teores de ácidos graxos presentes no óleo, mantendo assim a qualidade do mesmo.

NIMET *et al.* (2011) efetuaram a extração do óleo das sementes de girassol utilizando o CO₂ supercrítico e o propano subcrítico e obtiveram resultados similares, na determinação dos ácidos graxos, aos encontrados neste trabalho.

Através desta análise, também foi possível demonstrar que as condições de processos adotadas neste trabalho não afetaram a composição química referentes aos principais ácidos graxos presentes no óleo. FREITAS *et al.* (2008) em seu trabalho chegaram à resultados semelhantes com a análise de óleos de sementes de uva. JESUS *et al.* (2013) verificaram, em seu trabalho de extração de óleo de palma com propano, etanol e misturas de solventes pressurizados, que as condições operacionais de extração não afetaram o teor de ácidos graxos presentes no óleo.

Capítulo IV

TERMOLIQUEFAÇÃO DA TORTA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL EMPREGANDO ETANOL SUPERCRTICO

No presente capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e metodologias, bem como os resultados da etapa de termoliquefação, empregando etanol supercrítico, da torta oriunda do processo de extração do óleo das sementes de girassol utilizando solventes pressurizados, apresentados no Capítulo III.

4.1. Materiais e Reagentes

A torta resultante do processo de extração do óleo das sementes de girassol (cultivar Embrapa 122/V.2000) empregando solventes pressurizados foi inicialmente separada por granulometria e armazenada em recipientes com atmosfera modificada com nitrogênio e isolados termicamente para serem submetidas a um processo de termoliquefação com o objetivo de produzir o bio-óleo.

Para a consecução dos experimentos de termoliquefação da torta de girassol foi utilizado o solvente etanol com 99,8% de pureza (Vetec). Para a caracterização do bio-óleo utilizou-se a solução de derivatização de trifluoreto de boro-metanol (BF_3 /methanol-Sigma Aldrich) nas análises de GC/MS (Cromatografia gasosa com espectrometria de massa) dos compostos de ácidos graxos. Para a solubilização do bio-óleo foram utilizados os solventes diclorometano (VETEC, grau P.A.) e o tolueno (VETEC, grau P.A.).

4.2. Caracterização Físico-química da Torta de Girassol

4.2.1. Teor de Umidade

O teor de umidade presente na torta de girassol foi determinado pelo método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer (Metrom, Titrino Plus 870 KF) no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - NUESC, do ITP/UNIT. Para a análise foi utilizado aproximadamente 0,1g da torta de girassol com granulometria média de 0,8mm. O procedimento foi realizado segundo a norma (ASTM E-203/01) em duplicata.

4.2.2. Teor de Óleo Residual

Com o objetivo de avaliar quantitativamente o teor de óleo residual presente na torta de girassol, resultante do processo de extração, foi aplicado o método de *Soxhlet* conforme descrito no item 3.2.5.

4.2.3. Teor de Cinzas

O teor de cinzas presente na torta de girassol foi determinado pelo método da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1995), com três repetições para cada lote. As cinzas residuais foram calculadas pela diferença entre o peso do cadinho, previamente tarado mais o peso da amostra, e o peso com a amostra calcinada. Os resultados foram expressos em porcentagem (g/100g).

4.2.4. Teor de Carbono Volátil

A porcentagem de matérias volátil é determinada a partir da amostra previamente seca pelo método da umidade. O procedimento experimental é baseado na norma NBR 8290 e é descrito a seguir. Inicialmente foi pesado em balança analítica de precisão 2g da amostra previamente seca em cadinho de porcelana. Em seguida, com o auxílio de uma mufla, deu início ao seu aquecimento até a temperatura de 950°C. Ao atingir a temperatura de 950°C e com a porta da mufla aberta foi colocado o cadinho na parte externa da mesma por dois minutos (temperatura aproximadamente 300°C); passados dois minutos foi colocado novamente, ainda com a porta entreaberta, o cadinho na beira da abertura da mufla por três minutos (temperatura aproximadamente 500°C) e finalmente colocou-se as amostras no fundo da mufla por seis minutos com a porta fechada. Após o tempo de seis minutos a amostra foi esfriada no dessecador por vinte minutos. O cálculo da matéria volátil foi dado pela Equação 02.

$$M_{ve}(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100 \quad (02)$$

Onde:

m_2 : massa de cadinho + massa de carvão depois da retirada umidade na estufa;

m_3 : massa de cadinho + massa de carvão depois de retirada da determinação de voláteis.

4.2.5. Teor de Carbono Fixo

A determinação do carbono fixo é feita por diferença. Calculadas as porcentagens de umidade, de matéria volátil (propriamente dita) e de cinza, a diferença entre 100 e a soma dessas três porcentagens dará a porcentagem do carbono fixo conforme a Equação 03.

$$C_f(\%) = (100 - \%U - \%M_{vt} - \%Z) \quad (03)$$

Onde:

U: Umidade; M_{vt} : Massa de voláteis e Z: Cinzas.

4.2.6. Composição Lignocelulósica

Os três principais constituintes da biomassa são a lignina, celulose e hemicelulose. O percentual destes polímeros na biomassa indica previamente o perfil químico do bio-óleo produzido (BARNETO *et al.*, 2009; LAVOIE *et al.*, 2011; YIN e TAN, 2012). Para a análise da composição lignocelulósica, uma amostra da torta de girassol foi encaminhada ao Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Tabuleiros Costeiros-SE para determinação de celulose, lignina e matéria seca conforme metodologia reportada por SILVA e QUEIROZ (2002). Já a hemicelulose foi determinada a partir da Fibra em Detergente Neutro (FDN) e da Fibra em Detergente Ácido (FDA) conforme metodologia descrita por SOUZA (1999). Todas as análises foram feitas em triplicatas. A metodologia para a determinação lignocelulósica é descrita a seguir.

4.2.6.1. Lignina

Para a determinação de lignina, cerca de 1,0g da torta de girassol seca e com granulometria padronizada foi colocada em um almofariz (300ml de capacidade) junto com 17ml de ácido sulfúrico (72% m/m) e levada a uma geladeira com temperatura de 10 a 15°C antes do uso. Em seguida a mistura (torta + ácido) foi agitada até não haver mais partículas visíveis não solubilizadas e armazenada por 24 horas para efetuar a digestão. Após este período adicionou 306 ml de água destilada ao almofariz para diluir o ácido sulfúrico a 4%, transferiu quantitativamente o conteúdo para um balão de 1.000ml, em várias porções, foi levado o balão para uma manta aquecedora e o conectou a um condensador, mantendo-se o

material sob aquecimento e refluxo por 4 horas, contadas a partir do início da fervura. Findo o tempo de refluxo, desligou-se o aquecimento e aguardaram-se alguns minutos até o balão atingir a temperatura ambiente. O conteúdo do balão foi transferido para o funil, com uma agitação constante, para evitar a perda de precipitado para o interior do funil. Na metade da operação, desligou-se a bomba e recolheu o material filtrado. Com essa porção, foi determinado o teor de lignina solúvel. O material recolhido foi mantido em um frasco protegido da luz, e resfriado em uma geladeira até o momento da determinação, para evitar a degradação. O precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado obtivesse um pH próximo ao da água utilizada. Com base na massa do funil limpo e seco (Mf); na massa da amostra (Ma); na massa do funil somada à massa de lignina, após a secagem em estufa (Mfl); e na massa do funil com cinzas, após calcinação em mufla (Mfc) e de posse do teor de umidade (Tu) e do teor de extrativos (Te), foram calculados o teor de cinzas ($Tc\%$) e o teor de lignina insolúvel ($Tli\%$), conforme as equações 04, 05 e 06:

$$Tc(\%) = \frac{Mfc - Mf}{Ma} \times 100\% \quad (04)$$

$$Tli(\%) = \left(\frac{Mfl - Mf}{Ma} \times 100\% \right) - Tc(\%) \quad (05)$$

$$Tli(\%)_{corrigido} = \frac{Tli(\%) \times [100 - (Te\% + Tu\%)]}{100} \quad (06)$$

4.2.6.2. Hemicelulose

Para a determinação da hemicelulose, adicionou-se cerca de 3,0g da torta de girassol previamente seca e com granulometria padronizada a 120ml de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio ($NaCl_2$ – 80% de pureza), 1ml de ácido acético glacial (> 99,85% de pureza) e uma barra magnética, para garantir uma agitação constante durante a reação, em um erlenmeyer (500ml) e com seu conteúdo de hemicelulose a ser determinado. O conjunto erlenmeyer-reagentes foi tampado com um erlenmeyer de 25ml, mergulhado no banho, aquecido por uma hora, e mantido sobre um agitador magnético ligado. Após esse tempo, adicionou-se 2,5g de clorito de sódio e 1ml de ácido acético, mantendo a temperatura de $70 \pm 2^\circ C$ por mais uma hora. Findo esse tempo, adicionou-se, mais uma vez, 2,5g de clorito de sódio e 1ml de ácido acético, e prosseguiu-se com o aquecimento em banho por mais três horas. Após esse tempo o conteúdo do erlenmeyer foi submetido a um banho de gelo em toda a sua extensão por 30

minutos. No final do experimento, foi efetuada a filtração do material por meio de uma bomba de vácuo conectada ao kitassato. O conteúdo do balão foi transferido para o funil, com uma agitação constante para evitar a perda de precipitado no interior do funil. Ligou-se a bomba de vácuo para agilizar o processo. Com água desionizada ou destilada, lavou-se o erlenmeyer e transferiu o conteúdo para o funil, tanto para não ocorrer perdas de hemicelulose, quanto para lavar o material recolhido. O precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado obtivesse um pH próximo ao da água utilizada. O filtrado ácido foi recolhido em um frasco apropriado, e tratado com um agente alcalinizante (hidróxido, carbonato, ou óxido de metal alcalino ou alcalino terroso) para ser neutralizado. Com base na massa do funil limpo e seco (M_f); na massa da amostra (M_a); e na massa do funil somada à massa de hemicelulose, e de posse do teor de umidade (T_u) e do teor de extrativos (T_e), após a secagem em estufa (M_{fh}), foi calculado o teor de hemicelulose ($Th\%$) conforme as equações 07, 08.

$$Th(\%) = \frac{M_{fh} - M_f}{M_a} \times 100\% \quad (07)$$

$$Th(\%)_{corrigido} = \frac{Th(\%) \times [100 - (T_e\% + T_u\%)]}{100} \quad (08)$$

4.2.6.3. Celulose

Para a determinação da celulose, foi adicionado cerca de 1,0g da torta de girassol, previamente seca e com granulometria padronizada, a 15ml de uma solução de NaOH a 17,5% em um almofariz (100ml) e aguardou dois minutos de contato entre a solução e a celulose, e, então, começou a triturar o material por oito minutos. Após esse tempo foi adicionado 40ml de água destilada ao almofariz e transferiu todo o conteúdo para o funil a uma agitação constante, de modo a evitar a perda de precipitado no interior do instrumental. O precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado obtivesse um pH próximo ao da água utilizada. O resíduo alcalino da filtração foi neutralizado por meio de uma solução ácida antes do descarte final. Com essa neutralização, ocorreu, como esperado, a precipitação de betacelulose, que foi removida da fase aquosa. Com base na massa do funil limpo e seco (M_f); na massa da amostra de hemicelulose (M_{ah}); e na massa do funil somada à massa de celulose, após a secagem em estufa (M_{fa}), foi calculado o teor de celulose ($Tc\%$), conforme a Equação 09:

$$Tc (\%) = \frac{Mfa - Mf}{Mah} \times 100\% \quad (09)$$

4.2.7. Composição Elementar - CHNO

A determinação do conteúdo de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio da torta de girassol foi quantificada no Laboratório de Análise Elementar do Instituto de Química da UNICAMP. Para tal foi usado um Analisador Perkin-Elmer, modelo PE 2400. As análises foram feitas em triplicata. Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio são dados como resultados finais, pelo detector do equipamento. O teor de oxigênio é calculado por diferença.

4.2.8. Análise Termogravimétrica – TGA

A avaliação do comportamento térmico das amostras da torta oriunda da extração do óleo das sementes de girassol foi realizada através da análise termogravimétrica. O perfil de degradação térmica da biomassa fornecida por esta análise apresenta informações fundamentais acerca da faixa de temperatura onde ocorre a maior degradação da biomassa bem como os tempos necessários para a ocorrência da degradação térmica da biomassa em diferentes taxas de aquecimento da amostra (LUANGKIATTIKHUN *et al.*, 2008).

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Energias e Materiais-LEM, do ITP/UNIT em um analisador termogravimétrico (ATG) (Shimadzu, DTG-60H). O procedimento de análise foi baseado no trabalho de LUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008). Inicialmente, cerca de 4,0mg da torta de girassol, com granulometria média de 0,8mm, foi pesada em balança analítica de precisão (Shimadzu, 0,0001g) e selada hermeticamente em cadinho de alumina. Em seguida a amostra foi inserida no equipamento de ATG e aquecida da temperatura ambiente até 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. O nitrogênio com alto grau de pureza (99,9995%, White Martins) foi utilizado a uma vazão constante de 100cm³min⁻¹ como gás de purga no sentido de proporcionar uma atmosfera inerte em torno da amostra durante as análises. A variação da massa de amostra em relação à temperatura (TG) foi continuamente monitorada com o auxílio de um computador. Os resultados são graficados como a perda de massa em função da temperatura.

4.3. Resultados de Caracterização Físico-química da Torta de Girassol

4.3.1. Composição Centesimal e Óleo Residual da Torta

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de composição centesimal e do teor de óleo residual presente na torta resultante da extração de óleo de girassol com solventes pressurizados. Os experimentos foram conduzidos utilizando a torta de girassol apresentando óleo residual.

Tabela 4.1: Teor de umidade, cinzas e óleo residual presente na torta de girassol.

Composto	Valor (%)
Umidade	$3,5 \pm 0,2$
Cinzas	$5,69 \pm 1,35$
Voláteis	68,07
Carbono Fixo*	17,5
Óleo Residual	$5,24 \pm 0,18$

* O Carbono Fixo foi determinado por diferença

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 indicam um valor de cinzas de $5,69 \pm 1,35\%$. Isto demonstra a presença de matéria inorgânica dentro da faixa normalmente encontrada em outros resíduos. Resultados similares foram reportados na literatura. BALAN *et al.* (2009) em seus trabalhos obtiveram 7,2% de cinzas para a torta de girassol. CHUNG *et al.* (2009) e SILVA *et al.* (2003) avaliaram a composição química da torta de girassol e encontraram 4,45% e 4,68% de material mineral respectivamente.

Outro ponto relevante observado na Tabela 4.1 é a baixa concentração de óleo ($5,24 \pm 0,18$) presente na torta de girassol, assim como era esperado, uma vez que a extração por meio de solventes pressurizados, apesar de eficiente, ainda deixa uma pequena parcela de óleo na torta.

O teor de umidade é um parâmetro de fundamental importância na composição da biomassa, seu valor influencia diretamente no processo de termoliquefação afetando as propriedades físicas e a qualidade do bio-óleo resultante (DEMIRBAS, 2004).

A composição de voláteis e carbono fixo obtida neste trabalho está em conformidade com o reportado na literatura. DEMIRBAS (2006) obteve teores de voláteis e de carbono fixo para conchas de girassol de 76,2% e 19,8% respectivamente. GERÇEL (2002) efetuou a análise de composição centesimal do bagaço prensado de girassol e obteve valores (em base

seca) de 76,1% para materiais voláteis e de 5,8% de umidade. PUTUN *et al.* (2006) em seu trabalho de composição e rendimento dos produtos de pirólise e hidropirólise do bagaço de girassol em leito fixo, efetuaram a análise da composição centesimal do bagaço de girassol prensado, chegando ao seguintes valores: 5% de umidade, 6,9% de cinzas, 73,8% de voláteis e 14,3% de carbono fixo.

SANCHEZ *et al.* (2009) reportaram, em seu trabalho de pirólise de resíduos agrícolas, valores para composição centesimal de girassol de 8,1% de umidade, 74,5% de matéria volátil, 8,3% de cinzas e 17,2% de carbono fixo.

YOUGUN *et al.* (2001) em seu trabalho de caracterização do óleo e do bagaço de girassol obtidos por processo de pirólise, efetuaram a composição centesimal do bagaço de girassol obtendo valores de 78,4% de matéria volátil, 10,5% de carbono fixo, 6,1% de cinzas e 5,0% de umidade.

4.3.2. Composição Lignocelulósica

A composição lignocelulósica da torta de girassol, em base seca, resultante do processo de extração utilizando solventes pressurizados, é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Composição lignocelulósica da torta de girassol (b. s).

Composto	Valor (%)
Celulose	53,71 ± 0,35
Hemicelulose (FDN e FDA)	21,84 ± 0,94
Lignina	24,45 ± 1,11

O conhecimento prévio total de cada componente lignocelulósico (celulose, hemicelulose e lignina) presente na biomassa é de extrema importância em processos de conversão da biomassa como é o caso deste; uma vez que esses dados estão ligados diretamente à eficácia do processo de conversão (LOPPINET-SERANI *et al.*, 2008).

Através da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.2, verificou-se que a torta de girassol apresentou 75,06% de polissacarídeos dos quais o composto predominante foi a celulose representando 53,47% da composição lignocelulósica total. PEREZ *et al.* (2011) relatam em seu trabalho que a composição química da torta e do farelo é influenciada pelos tipos de sementes e pelos pré-tratamentos utilizados em laboratórios os quais afetam a estrutura celular, pelo tamanho, geometria das partículas, método e temperatura utilizados na

extração do óleo, bem como o tipo de solo, a variedade genética, o clima, os métodos de extração e processamento do óleo também são fatores que contribuem para essa variação (KARUNAJEEWA *et al.*, 1989; VIEIRA *et al.*, 1992).

Conforme relatado no trabalho de SBARTAI *et al.* (2008), as fibras lignocelulósicas encontradas na composição química do girassol são, na sua grande maioria, provenientes da casca que envolve a semente. A casca do girassol, conhecida também por pericarpo representa até 45% do total da semente e é composta principalmente por substâncias fibrosas, em iguais proporções de lignina e materiais celulósicos (GROMPONE, 2005). Essa afirmação está de acordo com os resultados obtidos na Tabela 4.2, pois os valores apresentados para lignina e hemicelulose foram próximos entre si.

Em seu trabalho de análise lignocelulósica de conchas de girassol, DEMIRBAS (2006) obteve teores de celulose, hemicelulose e lignina de 48,4%; 34,6% e 17,0% respectivamente.

4.3.3. Composição Elementar – CHNO

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da composição elemental, referentes ao teor de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio (CHNO) presentes na torta de girassol.

Tabela 4.3: Teor de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio (CHNO) presentes na torta de girassol.

Composto	Valor (%)
Carbono	45,05%
Hidrogênio	5,84%
Nitrogênio	7,66%
Oxigênio	41,45%

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.3 foi possível observar que a torta de girassol apresenta uma composição de CHNO próximo dos valores clássicos para biomassa. SHIE *et al.* (2008) efetuaram análise da composição elemental da torta de girassol (em base seca), em seu trabalho de pirólise utilizando um processo de tocha de plasma da torta e do óleo de girassol apresentando teores de 54,18% de carbono, 8,14% de hidrogênio, 3,42% de nitrogênio e 33,99% para o oxigênio.

Em seus trabalhos CARRIER *et al.* (2011) obtiveram valores similares, com a análise da samambaia, aos encontrados neste trabalho {C = 48,2 ± 1,0 (%); H = 6,1 ± 0,2 (%); N = 0,9 ± 0,09 (%); O = 42 ± 2 (%)}.

ANTAL (2007) ao efetuar a análise elementar de amostras aleatórias de cascas de sementes de girassol obtiveram valores de C, H, N e O correspondente a 50,48%, 5,82%, 0,49% e 43,33% respectivamente.

O teor de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio (CHNO) obtidos neste trabalho está em conformidade com o reportado na literatura. DEMIRBAS (2006) obteve teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio para conchas de girassol de 47,4%; 5,8%; 1,4% e 41,4 respectivamente. Resultados estes, com exceção do nitrogênio, muito próximos ao encontrado neste trabalho. GERÇEL (2002) efetuou a análise de composição elementar do bagaço prensado de girassol e obteve valores (em base seca) de 49,81% para o carbono, 6,22% para o hidrogênio, 4,87% para o nitrogênio e 39,10% para o oxigênio.

PUTUN *et al.* (2006) em seu trabalho de composição e rendimentos dos produtos obtidos da pirólise e hidropirólise do bagaço de girassol em leito fixo, efetuaram a análise da composição elementar do bagaço de girassol prensado, chegando aos seguintes valores: 49,6% de carbono, 7,4% de hidrogênio, 4,4% de nitrogênio e 38,6% de oxigênio.

SANCHEZ *et al.* (2009) reportaram, em seu trabalho de pirólise de resíduos agrícolas, valores para composição elementar de girassol de 43,6% de Carbono, 5,8% de Hidrogênio, 1,0% de Nitrogênio e 49,3% de Oxigênio.

YOOGUN *et al.* (2001) em seu trabalho de caracterização do óleo e do bagaço de girassol obtidos por processo de pirólise, efetuaram a composição elementar do bagaço de girassol obtendo valores de 53,2% de carbono, 7,1% de hidrogênio, 8,0% de nitrogênio e 31,7% de oxigênio.

4.3.4. Análise Termogravimétrica – TGA

O estudo térmico de materiais sólidos é importante para este trabalho, pois auxilia no entendimento do comportamento da cinética das reações de termoliquefação pela perda de massa em função da temperatura de trabalho. A termoliquefação da biomassa pode ser dividida em quatro estágios: remoção de umidade (água adsorvida), decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e da lignina. O conhecimento das características destes três componentes é essencial para o entendimento do processo de conversão térmica da biomassa durante a termoliquefação (YANG *et al.*, 2007). A análise termogravimétrica efetuada na torta de girassol apresentou uma perda de aproximadamente 90% em massa da

temperatura ambiente até 770°C. Os dados da ATG e a taxa de degradação são apresentados na Figura 4.1.

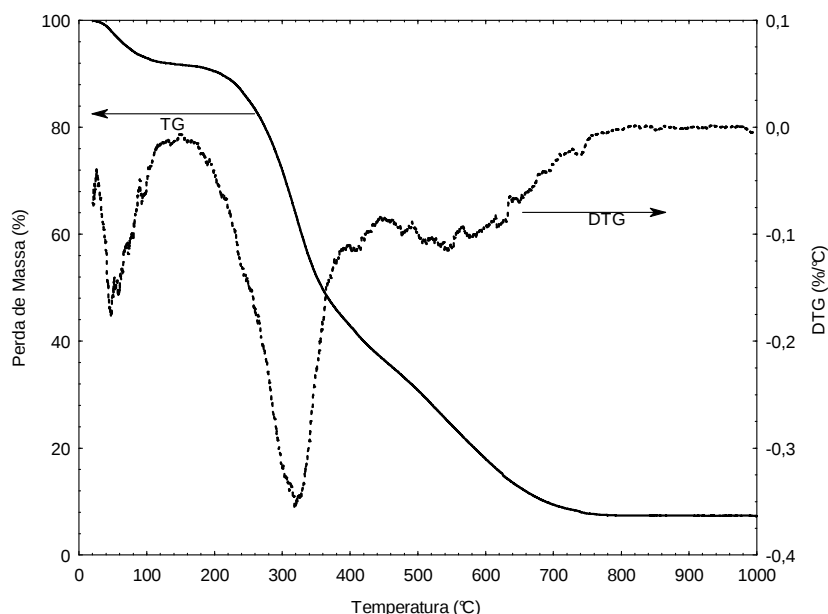


Figura 4.1: Curvas TG/DTG da amostra da torta das sementes de girassol.

A análise minuciosa das curvas TG/DTG apresentado na Figura 4.1 mostra que, na primeira faixa de degradação, que vai até em torno de 220°C ocorre perda de massa em torno de 11%, compreendendo a perda de compostos voláteis e umidade. Isso indica que nesta faixa de temperatura, em um intervalo de tempo razoável, não é possível termoliquefazer a torta de girassol. Na segunda faixa de degradação (~220 - 350°C) ocorre a efetiva degradação do material lignocelulósico (principalmente celulose e hemicelulose), em torno de 53% de perda de massa. A terceira faixa corresponde ao término da degradação da lignina e compostos mais pesados, ocorrendo perda de massa até aproximadamente 750°C, estando estes dados de acordo a literatura conforme descrito a seguir.

ACIKALIN (2011) em seu trabalho, avaliou o comportamento da degradação térmica da casca de noz em um analisador termogravimétrico tendo como temperatura final de 800°C nas taxas de aquecimento de 2, 10 e 15°C.min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio de 50 ml.min⁻¹ e obteve como resultado (curvas de TG e DTG) três zonas distintas de perda de massa que puderam ser atribuídas a remoção da água, decomposição da hemicelulose com a celulose seguida da decomposição da lignina. A maior perda de massa ocorreu na segunda zona (56%) e foi atribuída a zona ativa do processo de pirólise.

ISA *et al.* (2011) avaliou a degradação térmica da casca de arroz utilizando um analisador termogravimétrico programado na faixa de temperatura de 25 a 800°C sob fluxo de

nitrogênio de 150 ml.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20°Cmin⁻¹ obtendo perda de umidade em torno de 135,86°C, seguida da degradação térmica da celulose e hemicelulose (250 a 400°C). O resíduo remanescente foi de 44,22% e cerca de 55,8% foi decomposto.

O perfil de degradação depende da composição lignocelulósica de cada biomassa. A lignina é o primeiro composto a iniciar sua degradação, começando em baixa temperatura até 900°C, a hemicelulose é um composto de fração leve que inicia sua decomposição também em baixas temperaturas, 160°C até 360°C. A celulose é o último componente a iniciar a degradação, na faixa de temperatura entre 240-360°C, por ser um polímero mais pesado (SRICHAROENCHAIKUL e ATONG, 2009).

LUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008), mostram que a taxa de aquecimento afeta significativamente a taxa de decomposição do material lignocelulósico, na qual, a taxa de decomposição máxima tende a aumentar e ocorrem em temperaturas mais altas quando degradados a taxas mais elevadas de aquecimento. Isso ocorre provavelmente devido ao efeito de transferência de calor que provoca o atraso de transferência de temperatura em torno e no interior da partícula.

WANG *et al.* (2008) no seu trabalho de estudo termogravimétrico da pirólise dos três componentes da biomassa de serragem (celulose, hemicelulose e lignina) utilizou um analisador termogravimétrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20°C.min⁻¹) e observou que a pirólise da serragem iniciou em cerca de 196°C, similar ao da hemicelulose, e apresentou uma taxa máxima de perda de peso em cerca de 361°C. O resíduo do rendimento foi de 18%, mais elevado que a da celulose, porém foi menor que a da hemicelulose e da lignina.

Fazendo uma análise dos dados obtidos neste trabalho com os reportados na literatura, dos três constituintes lignocelulósicos presentes na biomassa, a hemicelulose é o mais fácil de ser pirolisado, e, em seguida a celulose, enquanto que a lignina é o mais difícil. Acredita-se que este fato seja atribuído à suas estruturas químicas. A hemicelulose tem uma estrutura amorfa aleatória com pouca força, e que é facilmente hidrolisado por ácido ou base diluída. Em contraste, a molécula de celulose é um polímero muito longo de unidades de glicose, sem quaisquer ramos. Já a lignina é composta de polissacáridos, composto de três tipos de benzeno-propano, e é fortemente reticulada. A estabilidade térmica da lignina é assim muito elevada e de difícil decomposição (FERDOUS *et al.*, 2002).

4.4. Termoliquefação da Torta de Girassol Empregando Etanol Pressurizado

Os experimentos de termoliquefação da torta resultante da extração do óleo de girassol foram realizados em uma unidade de bancada semi-contínua disponível no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - NUESC/ITP/UNIT.

De acordo com o que a literatura reporta em termos de termoliquefação de biomassa, investigou-se temperaturas entre 250 e 550°C, taxas de aquecimento entre 5 e 50°C.min⁻¹ e tempos de residência entre 10 e 30min (DEMIRBAS, 2000; BEHRENDT *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2010; AKHTAR *et al.*, 2011; TOOR *et al.*, 2011). Os valores para estes parâmetros foram definidos também a partir dos resultados da análise termogravimétrica que foi realizada para verificar o perfil de degradação da torta de girassol em função da temperatura.

A pressão e a vazão do solvente foram mantidas constantes em 150bar e 1ml.min⁻¹ respectivamente estando de acordo com valores reportado na literatura. OLIVEIRA (2012) em seu trabalho de termoconversão da fibra do dendê (*Elaeis sp.*) empregando etanol supercrítico utilizou a pressão de 150bar e vazão de 1ml.min⁻¹ obtendo rendimentos de 87,2% ± 1,2 em conversão de bio-óleo.

Em relação ao solvente, foi utilizado o etanol. Este solvente é amplamente utilizado tanto no processo de termoliquefação de biomassa quanto no processo de *up grade* de bio-óleo produzido por pirólise de biomassa. Seu efeito está relacionado à doação de átomos de hidrogênio visando estabilizar os fragmentos da quebra do material lignocelulósico bem como à esterificação de compostos ácidos formados durante o processo de liquefação, aumentando o pH do bio-óleo formado. (ZOU *et al.*, 2009; XIONG *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2011; GUNAWAN *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2012; PEI *et al.*, 2012).

4.4.1. Aparato Experimental de Termoliquefação

As partes que compõem o aparato experimental utilizado para a condução dos experimentos de termoliquefação da torta de girassol serão brevemente descritas. Maiores detalhes podem ser obtidos em OLIVEIRA (2012). Uma vista geral deste aparato é apresentada na Figura 4.2.

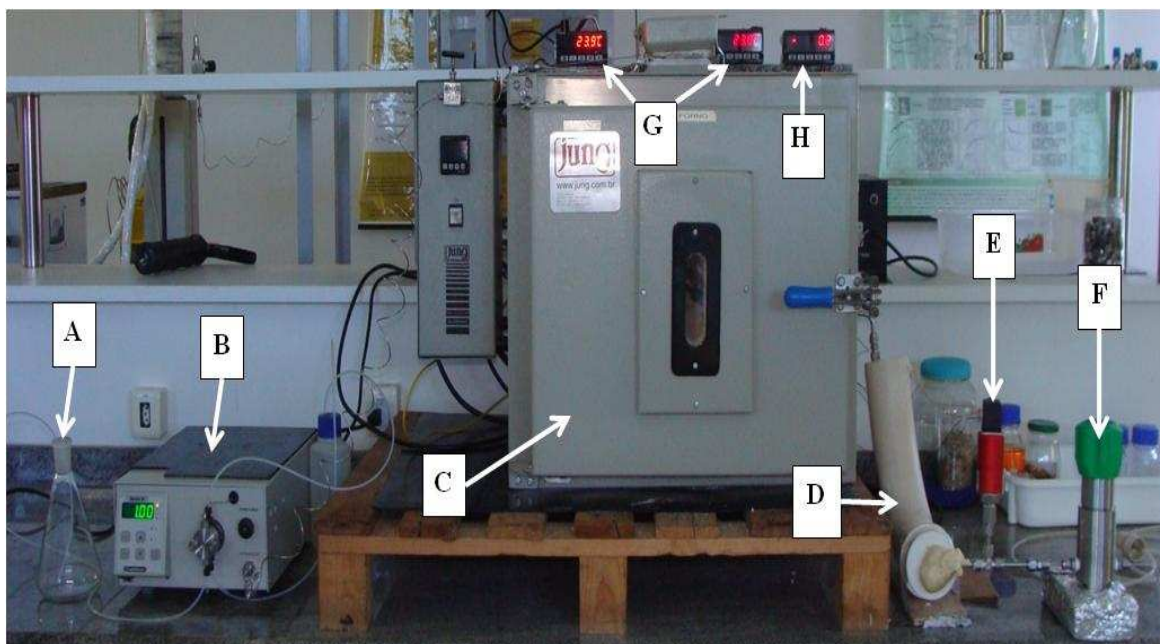


Figura 4.2: Unidade experimental de termoliquefação a alta pressão para produção de bio-óleo. Adaptado de OLIVEIRA (2012).

Basicamente o aparato é composto por:

A) Reservatório de solvente orgânico: reservatório a partir do qual o solvente é bombeado por toda a linha, passando pelo forno de alta temperatura até chegar à válvula reguladora de pressão onde o produto da reação é coletado;

B) Bomba isocrática digital microprocessada Series III (Fischer Scientific): bomba utilizada para deslocar o solvente para o forno de alta temperatura. Este tipo de bomba possui um único pistão que permite operar com vazão constante ($0,1$ a 10ml.min^{-1}) tendo uma precisão de $\pm 0,2\%$ sobre toda a faixa de operação;

C) Forno tipo mufla: Forno de aquecimento (Marca JUNG, Modelo 2310) potência de $3,6\text{kW}$, com controlador e indicador de temperatura (Marca NOVUS, Modelo N1100). Este forno é dotado de resistências internas responsáveis pelo aquecimento no seu interior até a temperatura desejada para uma dada condição experimental de termoliquefação. No interior do forno é inserido o reator, construído em aço inox 316 sem costura Marca SWAGELOK. Termopares são inseridos na entrada e na saída do reator para possibilitar a tomada da temperatura em distintas posições e conectados a indicadores de temperatura (G) Marca NOVUS, Modelo N1500. A Figura 4.3 apresenta uma vista do interior do forno de aquecimento mostrando o posicionamento do reator e dos termopares. Na Figura 3.6 também podem ser visualizadas as resistências responsáveis pelo aquecimento do forno, bem como a zona de pré-aquecimento composta por um tubo de aço inox de $1/16$ polegadas de diâmetro

externo e comprimento de 2 metros. O reator é constituído de um tubo de aço inox 316 sem costura com diâmetro externo de 3/8 polegadas.

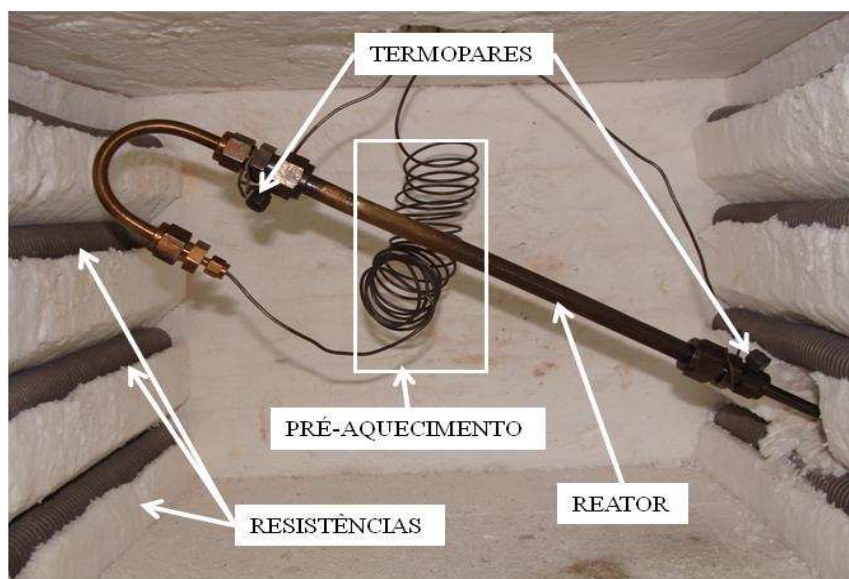


Figura 4.3: Vista interna do forno de aquecimento utilizado para as reações de termoliquefação de biomassa a alta pressão com detalhes para o reator e os sensores de temperatura (OLIVEIRA, 2012).

D) Trocador de calor: Depois de decorrida a reação, o produto da reação passa por um trocador de calor construído em plástico PVC com água a temperatura ambiente, com o objetivo de diminuir a temperatura do meio para posterior amostragem;

E) Transdutor de pressão (Marca NOVUS, Modelo TP-691 Huba Control). É conectado à linha após o trocador de calor para monitorar a pressão em toda a linha que vai da bomba isocrática até a válvula reguladora de pressão. O sinal emitido pelo transdutor é captado e indicado por um indicador universal (Marca NOVUS, Modelo N1500) **(H)**. Foi utilizado um transdutor de pressão absoluto com faixa de operação de 0 a 800bar para a medida da pressão do sistema. De acordo com as especificações do fabricante, a precisão do equipamento é de 0,3% sobre toda a faixa operacional;

F) Válvula reguladora de pressão (Marca Swagelok, Série KHB, Modelo 1W0A4C6P60000). Esta válvula permite que se realize a regulação da pressão desde a bomba de HPLC até ela independentemente da vazão. É construída em aço inox 316 com uma porta de entrada e uma de saída. De acordo com o fabricante, o controle de pressão é ajustável na faixa de 4 a 400bar, com temperatura de operação entre ambiente e 100°C. A pressão na porta de entrada que é regulada por esta válvula é monitorada no indicador universal **(H)** e no visor da bomba isocrática.

Cabe salientar que todas as válvulas, conexões e tubos foram utilizados seguindo as instruções do manual do fabricante.

4.4.2. Procedimento Experimental de Termoliquefação

O procedimento experimental a ser empregado na termoliquefação da torta de girassol é análogo ao utilizado por OLIVEIRA (2012) e será brevemente descrito. Aproximadamente 1,5g da torta de girassol previamente seca, foi pesada em balança analítica de precisão (Shimatzu 0,0001g) e inserida ao reator. Em seguida conectou-se as extremidades do reator na linha de alimentação do sistema no interior do forno de aquecimento. Para evitar perda de biomassa durante o experimento e obstrução da linha, filtros de aço sinterizado são inseridos nas extremidades do reator.

Após conectar o reator ao sistema, é iniciado o bombeamento do solvente a uma vazão de $0,2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ com o auxílio da bomba de deslocamento positivo, a temperatura ambiente, com o objetivo de preencher toda a linha com solvente e aumentar a pressão do sistema até a pressão de trabalho. Conforme descrito anteriormente, a pressão é controlada pela válvula reguladora, e uma vez que esta atinge o valor desejado, a temperatura do forno é então aumentada até a temperatura final desejada. Dependendo da taxa de aquecimento desejada, esta é programada no controlador de temperatura.

A vazão de solvente é mantida em um valor bastante baixo ($0,2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) para evitar refluxo da mistura de dentro do reator para a bomba de HPLC durante a etapa de aquecimento e craqueamento. Após a temperatura experimental ter sido alcançada, o sistema permanecerá nesta temperatura por um tempo de 30 minutos para que a termoliquefação da biomassa ocorra. Posteriormente, a vazão de solvente é então aumentada para $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e a mistura reacional é coletada por um período de 90 minutos. Findadas as coletas, a temperatura do sistema é diminuída até temperatura ambiente e o sistema é despressurizado através da abertura gradual da válvula reguladora.

Com o sistema despressurizado e ao atingir a temperatura ambiente, o reator é desconectado do sistema e em seguida todo material presente em seu interior é retirado e disposto em frasco de vidro, previamente pesado, que é levado à estufa com circulação de ar para evaporar o solvente residual. O frasco é pesado até peso constante para quantificar o carvão.

O bio-óleo resultante da termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol pressurizado foi quantificado com o uso do rotaevaporador. Inicialmente o bio-óleo colhido em cada condição experimental foi disposto em balões de 25ml, previamente pesados em balança analítica de precisão, e conectado ao rota evaporador. Regulava-se a temperatura e a pressão do sistema e iniciava-se o processo de separação do solvente do bio-óleo. Após um período de tempo, quando não havia mais solvente na mistura, o sistema era desligado e o balão era levado à capela de exaustão com a finalidade de evaporar o solvente residual. Em seguida os balões eram pesados até peso constante. O total de bio-óleo produzido foi calculado entre a diferença do balão com óleo e o balão limpo.

4.4.3. Parâmetros Operacionais de Termoliquefação

Na realização dos experimentos utilizando etanol supercrítico, foram mantidos constantes alguns parâmetros operacionais tais como: pressão em 150bar de maneira a manter o etanol em condição supercrítica; tempo de craqueamento em 30 minutos para permitir uma maior interação do solvente com a biomassa; vazão do solvente em $1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ para favorecer o fluxo do solvente e não permitir o deslocamento da biomassa no interior do reator; e o solvente álcool etílico (Vetec com 98,5% de pureza) por ser de fonte renovável, de baixo custo, com capacidade de doar hidrogênio para estabilizar fragmentos da biomassa e ainda esterificar ácidos.

Parâmetros como temperatura e taxa de aquecimento foram variados com a finalidade de estudar seus efeitos no rendimento e qualidade dos produtos formados. Na termoliquefação da torta de girassol, as temperaturas de trabalho foram de 250, 300, 350, 400, 450, 500 e 550°C , em função do perfil de degradação térmica da torta previamente estudada nos testes de ATG, como já reportado em função da temperatura crítica do solvente e de acordo com o que é exposto na literatura por MAZAHARI *et al.* (2010) e AKHTAR e AMIN (2011). As taxas de aquecimento adotadas foram a de 5 e de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Esse parâmetro foi definido com base nos estudos feitos por WILSON *et al.* (2011); IDRIS *et al.* (2010) e LUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008).

A Tabela 4.4 apresenta as condições operacionais utilizadas na termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol supercrítico.

Tabela 4.4: Condições operacionais utilizadas para reações de termoliquefação da torta de girassol a alta pressão empregando etanol supercrítico.

Experimento	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura de Termoliquefação (°C)
1	5	250
2	5	300
3	5	350
4*	5	400
5*	5	450
6	5	500
7*	5	550
8	5	250
9*	30	300
10*	30	350
11	30	400
12*	30	450
13	30	500
14	30	550

* Condições Replicadas

4.4.4. Determinação da Conversão Global e dos Rendimentos de Bio-óleo, Carvão e Gás

Para determinação da conversão global e dos rendimentos das frações líquida (bio-óleo), sólida (carvão) e gasosa (gás) resultantes do processo de termoliquefação da torta de girassol foram utilizadas as equações 10, 11, 12 e 13 respectivamente:

$$Cg (\%) = \frac{Ma - Mc}{Ma} \times 100 \quad (10)$$

$$Bo (\%) = \frac{Mbo}{Ma} \times 100 \quad (11)$$

$$C (\%) = \frac{Mc}{Ma} \times 100 \quad (12)$$

$$G (\%) = 100\% - [Bo (\%) + C(\%)] \quad (13)$$

Onde:

Cg = Conversão Global (%); Bo = Bio-óleo (%); C = Carvão (%); G = Gás (%); Ma = Massa da Amostra (g); Mbo = Massa do Bio-óleo (g) e Mc = Massa do Carvão (g).

4.4.5. Caracterização Química do Bio-óleo

A análise cromatográfica do bio-óleo oriundo da torta de girassol foi realizada em um cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC-2010 Plus) equipado com detector seletivo de massas tipo quadrupolo, cujas condições estão apresentadas na Tabela 4.5.

Os componentes das amostras, previamente separadas nas taxas de 5 e 30°C.min⁻¹ em temperaturas de 350, 450 e 550°C, foram separados em uma coluna capilar DB-5 (poli-dimetilsiloxano com 5 % de grupos fenila) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária (Agilent J&W GC Columns, Estados Unidos). O gás de arraste utilizado foi hélio ultra-puro (99,999%) da Air products, com um fluxo de 1mL.min⁻¹.

Tabela 4.5: Condições cromatográficas para a análise do bio-óleo.

Parâmetros	GC/qMS
Coluna	DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)
Volume e modo de injeção	1 µL/splitless
Temperatura do injetor e detector	280°C
Gás carreador/velocidade de fluxo	Hélio / 1 mL min ⁻¹
Programação de temperatura do forno	40°C (2 min) – 3°C.min ⁻¹ – 150°C – 8°C.min ⁻¹ – 280°C (10 min)
Aquisição de dados	25 Hz
Varredura de massa	45 – 550Da

Todas as amostras de bio-óleo foram preparadas com uma concentração de 1000 ppm utilizando balões volumétricos calibrados, diluídas com diclorometano (VETEC, grau P.A.), após, submetidas à injeção manual no equipamento GC/qMS. Em seguida, foi feita uma análise qualitativa detalhada de cada componente (similaridade e área), comparando os espectros de massas com os do banco de dados da biblioteca do equipamento (NIST 08s e NIST 27). Foram desconsiderados picos de solvente e compostos não identificados pelo processamento do software. As áreas percentuais de cada composto nas amostras em relação à área total foram adquiridas pelo software do próprio equipamento (GCMS Solution).

4.4.6. Resultados da Termoliquefação da Torta de Girassol

A torta resultante da extração do óleo das sementes de girassol utilizando solventes pressurizados, após terem sido padronizados teor de umidade e tamanho de partícula, foi

submetida ao processo de termoliquefação, utilizando etanol supercrítico, para a produção de bio-óleo.

Inicialmente com a unidade experimental de bancada previamente montada, foram realizados alguns testes preliminares de maneira a verificar a necessidade de adaptações exigidas para a produção do bio-óleo nas condições experimentais determinadas.

Todos os testes preliminares foram realizados visando certificar os seguintes parâmetros: fluxo contínuo de solvente na linha com e sem pressão, linearidade no aquecimento do forno de acordo com a temperatura programada, controle de pressão no manuseio da válvula, precisão nos indicadores de pressão e temperatura de acordo com os sensores utilizados e grau de vedação nas tubulações com solvente pressurizado. Após checadas estas condições, foram feitos ajustes nas tubulações por onde percorre o solvente em virtude de problemas de entupimento. Sanados os problemas, todas as corridas foram realizadas na mesma condição de montagem.

4.4.7. Rendimentos dos Produtos da Termoliquefação da Torta de Girassol

Os rendimentos percentuais dos produtos, bio-óleo, carvão e gás, e a conversão total da termoliquefação (m/m %) da torta de girassol, utilizando etanol supercrítico, na faixa de temperatura investigada (250 a 550°C) e nas taxas de aquecimento de 5 e 30°C.min⁻¹ são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Rendimentos percentuais dos produtos obtidos da termoliquefação da torta de girassol empregando etanol pressurizado.

Exp	Taxa de Aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura de Craqueamento (°C)	Conversão da Biomassa (%)	Rendimento em bio-óleo (%)	Rendimento em Gás (%)	Rendimento em carvão (%)
1	5	250	79,7	54,1	25,6	20,3
2	5	300	83,8	53,7	30,1	16,2
3	5	350	84,2	59,9	24,3	15,8
4*	5	400	84,4 ± 1,4	62,0 ± 1,7	22,4 ± 0,3	15,6 ± 1,4
5*	5	450	83,7 ± 1,8	66,0 ± 13,2	17,7 ± 11,4	16,3 ± 1,8
6	5	500	84,2	64,9	19,3	15,8
7	5	550	81,1	74,7	6,4	18,9
8*	30	250	70,9 ± 0,3	50,8 ± 0,2	20,1 ± 0,5	29,1 ± 0,3
9*	30	300	83,7 ± 3,6	53,5 ± 5,0	30,2 ± 1,4	16,3 ± 3,6
10	30	350	81,1	65,1	16,0	18,9
11*	30	400	79,5 ± 2,7	73,5 ± 1,4	6,0 ± 1,3	20,5 ± 2,7
12	30	450	82,6	70,9	11,7	17,4
13	30	500	79,6	61,2	18,4	20,4
14	30	550	81,3	47,9	33,4	18,7

*Condições Replicadas

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.6, é possível observar altos rendimentos na fração líquida (bio-óleo), uma vez que a literatura apresenta rendimentos, obtidos por processos de pirólise, inferiores aos alcançados neste trabalho. Esse fato pode ser explicado pelo uso do solvente e pela alta pressão empregada no processo. DEMIRBAS (2006) em seu trabalho de análise dos produtos de pirólise de quatro variedades de oleaginosas obteve rendimentos líquidos máximo de 37,2; 39,4; 38,3 e 34,2% para as cascas de avelã, noz, amêndoa e de girassol, respectivamente.

Os valores apresentados na Tabela 4.6 demonstram que na faixa de temperatura de 250 à 300°C com taxa de 5°C.min⁻¹ houve um aumento significativo na conversão total da biomassa de 79,7% para 83,8% na taxa de 5°C.min⁻¹ e de 70,9 para 83,7% na taxa de 30°C.min⁻¹ respectivamente. Ainda nessa mesma faixa foi possível também verificar um aumento no rendimento em gás de 25,6 a 30,1% na taxa de 5°C.min⁻¹ e de 20,1 a 30,2% na taxa de 30°C.min⁻¹. CHENG *et al.* (2009), em seu trabalho de investigação da conversão rápida de gramíneas utilizando água subcrítica na faixa de temperatura de 250 à 350°C na pressão de 10Mpa, constataram um aumento significativo tanto na conversão total como no rendimento em gás na temperatura de 300°C quando comparado com a temperatura de 250°C. Estes resultados confirmam que as reações de decomposição secundárias são favorecidas em temperaturas de 300°C.

De modo geral, o aumento da temperatura proporcionou maiores conversões em bio-óleo, entretanto para a taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹, o aumento da temperatura manteve a elevação no rendimento em bio-óleo na faixa de temperatura de 250 a 400°C seguida de uma diminuição na faixa de temperatura de 450 à 550°C com consequente aumento na quantidade de gás gerado. Um ponto relevante na explicação desse fenômeno é que em virtude deste trabalho utilizar o etanol pressurizado na região próxima do seu ponto crítico, pequenas variações de temperatura e pressão provocam consideráveis alterações na densidade deste solvente fazendo com que ele tenha uma maior ou menor afinidade com o soluto (MAZAHARI *et al.*, 2010) justificando dessa forma o decréscimo do rendimento em bio-óleo na faixa de 450 a 550°C.

Baixas conversões em bio-óleo foram obtidas na temperatura de 250°C para a taxa de 30°Cmin⁻¹ e na temperatura de 300°C para a taxa de 5°Cmin⁻¹ apresentando rendimento em bio-óleo de 50,8% ± 0,2 e 53,7% respectivamente. Nas condições operacionais investigadas foi possível atingir o máximo de rendimento em bio-óleo no experimento 7 (T=550°C e Taxa = 5°C.min⁻¹) com 74,7% no qual apresentou 6,4% para a produção de gás, sendo este o menor

nível produzido para esta fração. AKHTAR e AMIN (2011), em seus estudos, informaram que a degradação da biomassa nestas condições proporciona altos rendimentos, pois, o fluido adquire alto poder de solvatação, degradando de forma mais efetiva o material lignocelulósico e ainda estabiliza os fragmentos formados na quebra da biomassa aumentando o rendimento do bio-óleo.

Em seu trabalho, MAZAHARI *et al.* (2010) obteve um aumento gradual no rendimento em bio-óleo, produzido a partir da liquefação da fibra de palma utilizando etanol sub e supercrítico, em função do aumento da temperatura. Comportamento similar foi observado por HUI *et al.* (2010), estes informam, em seu trabalho, que a baixa temperatura favorece o surgimento de reações de decomposição já em temperaturas mais elevadas ocorre a reação de polimerização entre etanol e os radicais livres formados na decomposição, aumentando o rendimento de óleo.

Com relação aos rendimentos de gás e carvão, foi observado, de maneira geral, um comportamento oposto ao apresentado para o bio-óleo. Na taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ o rendimento em gás foi reduzido de 25,6% para 6,4% nas temperaturas de 250 e 550°C respectivamente representando uma redução de 75%. Já para a taxa de $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ o rendimento em gás foi elevado de 20,1% para 33,4% nas temperaturas de 250 e 550°C respectivamente representando um aumento de 66,1%. Em menores taxas de aquecimento o aumento da temperatura contribuiu para a redução na formação de gases, em contrapartida em taxas de aquecimento mais elevadas, o aumento da temperatura promoveu um aumento significativo na formação de gases. Este comportamento, conforme relatado por AKHTAR e AMIN (2011), pode ser explicado em virtude da utilização do solvente que favorece a dissolução dos gases formados, a repolimerização e a estabilização, com o aumento da temperatura que ocorrem entre eles permitindo uma conversão maior em fração oleosa. Na faixa de temperatura e nas taxas de aquecimento investigadas, o aumento da temperatura contribuiu para a redução do rendimento em carvão.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de rendimento das frações sólidas, líquidas, gasosas e a conversão total resultantes do processo de termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol supercrítico na taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

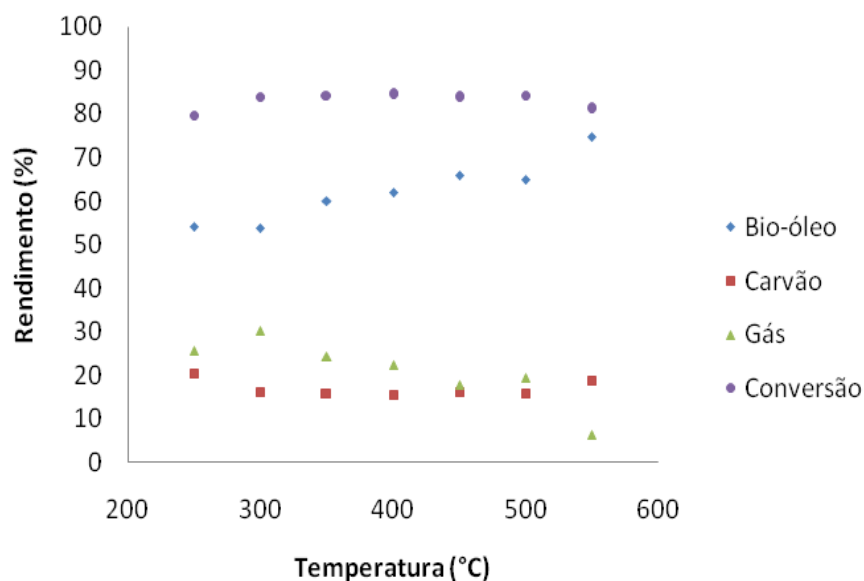


Figura 4.4: Curvas de conversão total e de rendimento dos produtos resultantes da termoliquefação utilizando etanol supercrítico em diferentes temperaturas na taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.4, observa-se que para uma taxa de aquecimento mais lenta, como é o caso da taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ utilizada neste trabalho, é possível obter uma conversão total razoável na temperatura de 250°C . Esse fato pode ser explicado em virtude da transferência de calor em torno da partícula ocorrer de maneira uniforme e com isto proporcionar uma maior quebra dos compostos durante o processo de craqueamento. Entretanto, nesta condição, o processo torna-se inviável em virtude do longo período de reação, uma vez que maiores conversões podem ser alcançadas em temperaturas mais elevadas com menores tempos de reação.

O efeito da temperatura na taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ foi significativo na conversão em bio-óleo uma vez que, o aumento da temperatura na faixa investigada, aumentou o seu rendimento em 38%. XU e LAD (2008) em seu trabalho de liquefação direta da serragem de pinho utilizando como solvente a água em estado subcrítico e próximo a região crítica, com e sem a utilização de catalisadores, na faixa de temperatura de 280 à 380°C obtiveram comportamento semelhante na conversão do produto líquido (bio-óleo).

Como relatado nos trabalhos de AKHTAR e AMIN (2011), a temperatura aumenta o efeito sinérgico sobre a produção de líquidos devido à extensiva fragmentação da biomassa com o aumento da temperatura. Quando a temperatura é suficientemente maior do que a energia de ativação para a quebra das ligações, ocorre a despolimerização de biomassa. Isto aumenta a concentração de radicais livres e a probabilidade de repolimerização de espécies fragmentadas.

A partir da análise da Figura 4.4, é possível notar que o melhor rendimento em bio-óleo foi de 74,7%, a uma temperatura de 550°C, na taxa de 5°C.min⁻¹. Esta temperatura é capaz de degradar praticamente todo o material lignocelulósico, como foi comprovado pelos testes de ATG. Em função do longo período de craqueamento, a uma taxa baixa de aquecimento, a distribuição de calor alcança toda a partícula, convertendo a biomassa em maior fração líquida e menor produção de gás.

No geral o rendimento na fração líquida foi maior com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque a decomposição primária da biomassa acontece a uma menor temperatura de termoliquefação e, quando a temperatura aumenta, os vapores são quebrados em compostos orgânicos de baixo peso molecular promovendo a formação de produtos líquidos (THANGALAZHY-GOPAKUMAR *et al.*, 2010).

A Figura 4.5 apresenta as curvas de rendimento das frações sólidas, líquidas, gasosas e a conversão total resultantes do processo de termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol supercrítico na taxa de 30°C.min⁻¹.

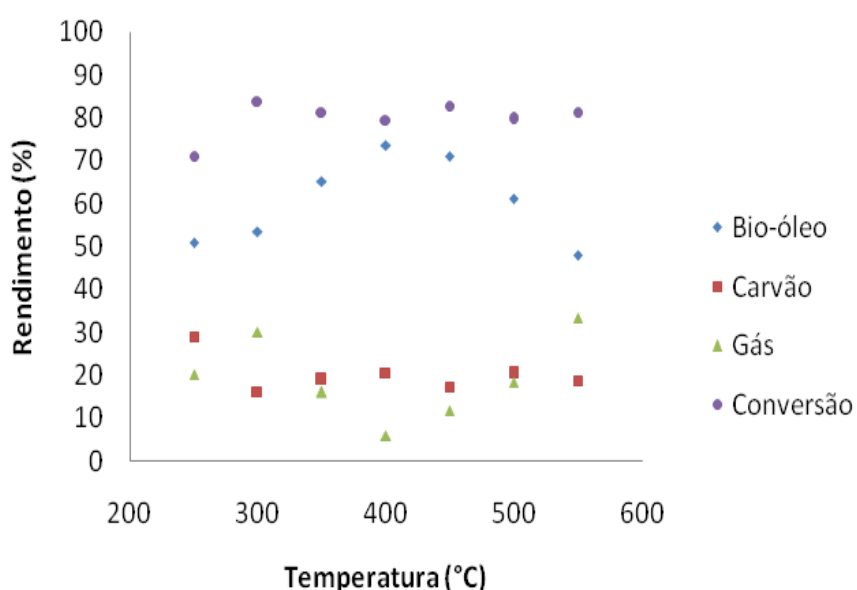


Figura 4.5: Curvas de rendimento e conversão total dos produtos resultantes da termoliquefação utilizando etanol supercrítico em diferentes temperaturas na taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.5, observa-se que, na taxa de 30°C.min⁻¹, o rendimento em carvão diminuiu com o aumento da temperatura de 250 a 400°C e aumentou na faixa de temperatura de 400 a 500°C. Esse fato pode ser explicado em virtude da reação de decomposição da biomassa ocorrer em baixas temperaturas enquanto a reação de polimerização acontece em temperaturas mais elevadas.

Na Faixa de 250 à 300°C a biomassa foi decomposta na presença do etanol resultando num decréscimo de carvão. Em contraste, na faixa de 300 à 400°C ocorre a reação de polimerização de radicais livres (derivadas de uma maior decomposição dos fragmentos produzidos a partir da decomposição da biomassa) de modo que a conversão para as frações de óleo e de carvão contribuiu para o incremento do óleo e do rendimento em carvão. Essa afirmação é semelhante à reportada para o mecanismo de liquefação de materiais lignocelulósicos, tais como madeira, palha de arroz e etc. utilizando diversos tipos de solventes (LI *et al*, 2009; XU e ETCHEVERRY, 2008; YUAN *et al.*, 2009). Os autores mostraram que a decomposição e as reações de polimerização foram as principais reações em baixa e alta temperatura na liquefação de biomassa, respectivamente.

Uma outra justificativa para o fenômeno acima descrito, é que uma conversão de radicais livres em carvão e frações de bio-óleo foi promovida na presença de etanol, resultando num incremento da produtividade de óleo e de carvão a alta temperatura. Na faixa de 320 a 400°C, o etanol reagiu com os radicais livres gerados a partir do processo de decomposição da biomassa para produzir bio-óleo e produtos sólidos e, conseqüentemente, o rendimento de óleo e frações de carvão foi incrementado.

HUI *et al.* (2010) em seu trabalho de formação de bio-óleo a partir da deoxi-liquefação de lama utilizando etanol supercrítico na faixa de temperatura de 260 à 400°C e pressão de 13Mpa, obtiveram resultados similares ao reportado neste trabalho. Estes autores constataram que o rendimento de carvão diminuiu com o aumento da temperatura na faixa de 260 à 320°C, e aumentou com a temperatura na faixa de 320 à 340°C.

Ainda foi possível observar que na taxa de 30°C.min⁻¹ houve um aumento da conversão de bio-óleo nas temperaturas de 250 a 400°C seguida de um decréscimo até 550°C. Esse fenômeno é devido ao aumento da produção de gás em temperaturas elevadas proveniente da volatilização dos produtos do bio-óleo (BRIDGWATER, 2004).

A competição entre hidrólise, reações de fragmentação e repolimerização define o papel da temperatura durante a termoliquefação. A despolimerização da biomassa é uma reação dominante durante os estágios iniciais e a repolimerização torna-se ativa em fases posteriores levando à formação de carvão. Temperaturas intermediárias geralmente produzem quantidades mais elevadas de bio-óleo, no entanto, a temperatura adequada para a produção de bio-óleo também depende do tipo de biomassa (AKHTAR e AMIN, 2011).

A Figura 4.6 apresenta o efeito da temperatura do processo sobre o rendimento dos produtos oriundos da termoliquefação na taxa de 5°C.min⁻¹.

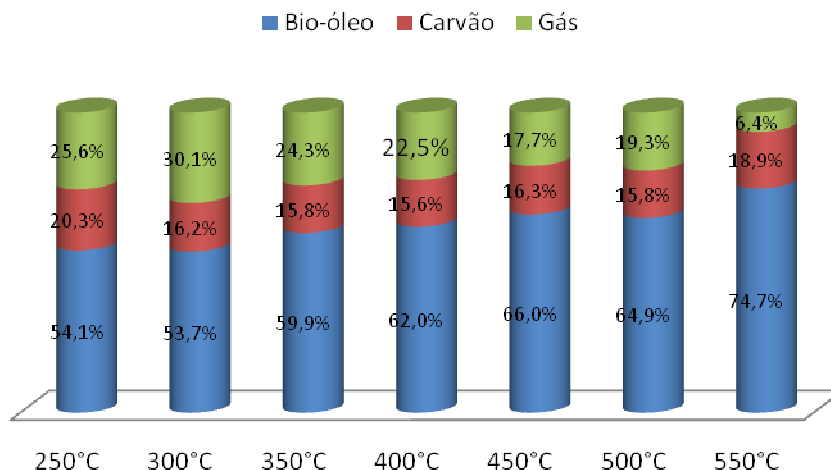


Figura 4.6: Comparação entre a variação de temperatura do processo sobre o efeito nos rendimentos dos produtos da termoconversão na taxa de aquecimento 5°C.min⁻¹

A partir da análise dos dados da Figura 4.6 pode-se notar que na taxa de 5°C.min⁻¹ as temperaturas de 250 e 300°C foram as que apresentaram menores níveis de rendimento em bio-óleo (54,1 e 53,7%) e maior formação de resíduo sólido (20,3 e 16,2%). Como pode ser comprovado pelos resultados de ATG, a esta temperatura o material lignocelulósico apresenta em torno de 16,3% em perda de massa, não sendo uma temperatura capaz de degradar efetivamente a biomassa para formação de bio-óleo no tempo de craqueamento investigado. À medida que aumentou a temperatura para 350°C houve um aumento efetivo, para todas as condições, na conversão alcançada em relação às temperaturas anteriormente discutidas. A produção percentual de bio-óleo foi incrementada em 10,7%, com um decréscimo de 5% e de 22,16% no rendimento em gás e carvão respectivamente. A esta temperatura o material lignocelulósico apresenta em torno de 53% em perda de massa o que justifica um aumento na produção do bio-óleo com uma redução mais significativa na quantidade de carvão gerado.

De maneira geral a Figura 4.6 aborda que maiores níveis de fração líquida foram alcançados em temperaturas elevadas. O rendimento em bio-óleo obtido na temperatura de 550°C quando comparado à temperatura de 500°C foi de 74,7% e 64,9% respectivamente.

CHUMPOO e PRASASSARAKICH (2010) estudaram a liquefação do bagaço de cana utilizando etanol supercrítico e água como solvente doador de hidrogênio na faixa de temperatura de 250 a 330°C e pressão de 1,0 a 5,0 Mpa e obtiveram um rendimento máximo de 59,6% em bio-óleo (similar ao reportado neste trabalho para a faixa de temperatura investigada) quando utilizou o etanol 100% (v/v) com conversão de biomassa de 89,8% na

temperatura de 330°C e pressão de 4,93 Mpa. Os autores ainda concluíram que para nas condições operacionais utilizadas o aumento da temperatura proporcionou um aumento do rendimento em bio-óleo seguido da diminuição do carvão gerado. Esses resultados são decorrentes de reações de ciclização e condensação no líquido, observado também por XU *et al.* (2008).

A Figura 4.7 apresenta o efeito da temperatura do processo sobre o rendimento dos produtos oriundos da termoliquefação na taxa de 30°C.min⁻¹.

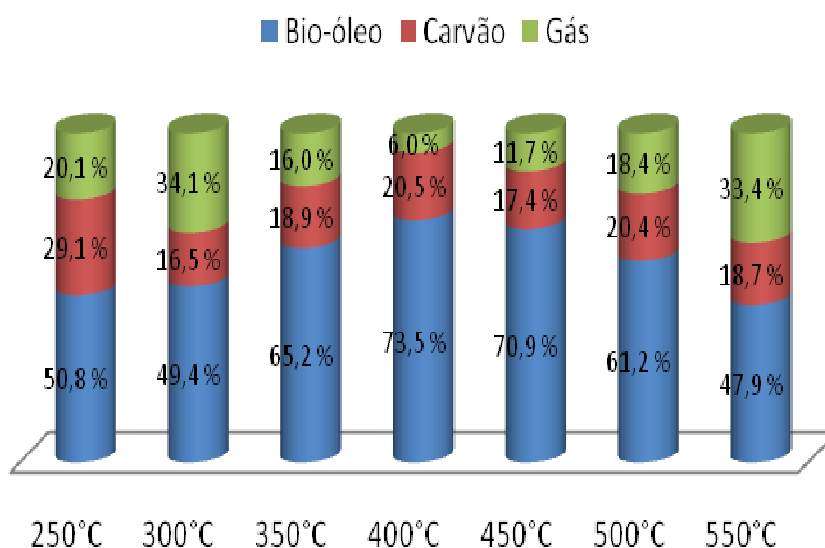


Figura 4.7: Comparação entre a variação de temperatura do processo sobre o efeito nos rendimentos dos produtos da termoconversão na taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹.

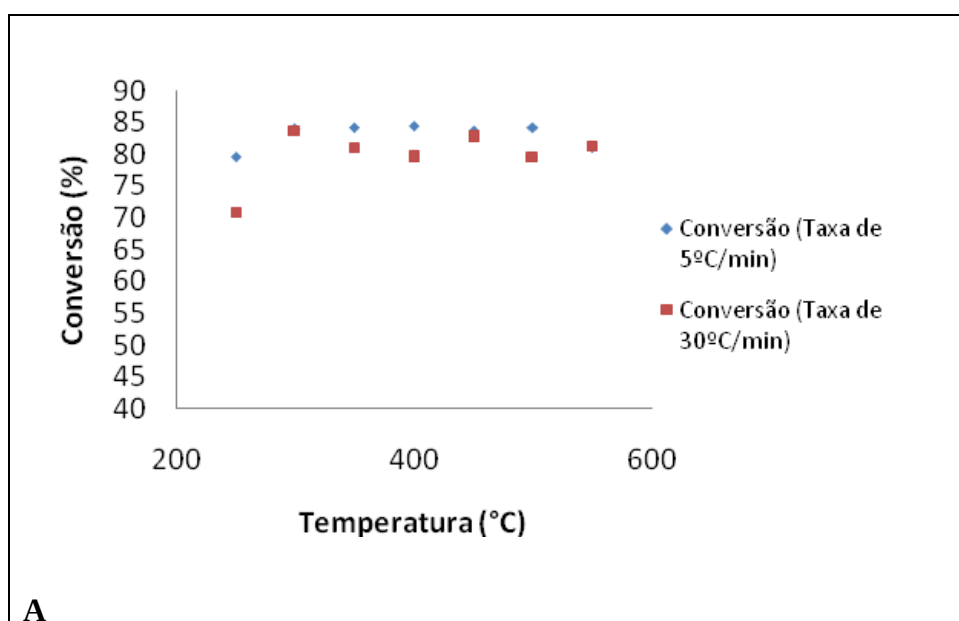
A partir da análise da Figura 4,7, observou-se que na faixa de temperatura de 250 até 400°C o rendimento em bio-óleo variou de 50,8% ± 0,2 para 73,5% ± 1,4 representando um aumento percentual de 44,6% com uma redução significativa no rendimento de carvão. Já na faixa de temperatura de 400 até 550°C o rendimento em bio-óleo variou de 73,5 ± 1,4 para 47,9% representando um decréscimo percentual de 34,8% com um ligeiro aumento no rendimento de carvão. CHENG *et al.* (2010) em seu trabalho de liquefação da madeira utilizando etanol e água como cossolvente a uma pressão de 200bar e com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ obtiveram resultados similares. Esses resultados sugeriram uma conversão severa do bio-óleo em carvão através de reação de condensação dos produtos líquidos do bio-óleo.

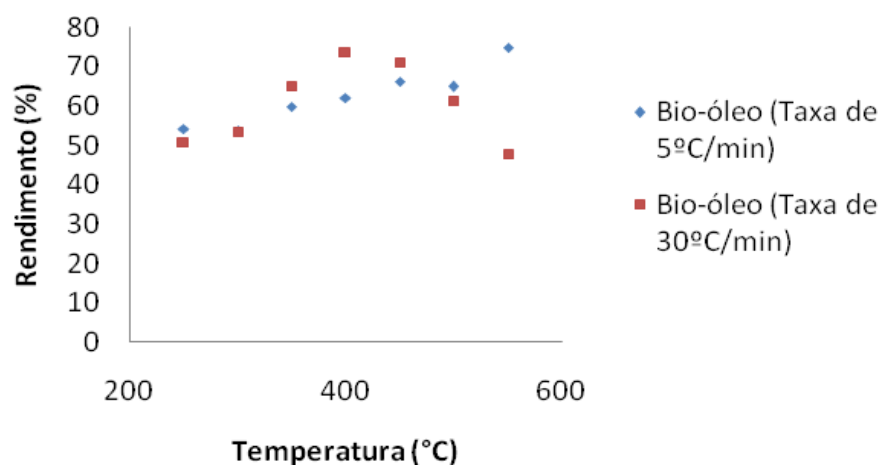
Efetuando uma análise comparativa das Figuras 4.6 e 4.7 pode-se notar que numa taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹ a fração líquida obtida para a temperatura de 550°C foi de

47,9%, enquanto que na temperatura de 500°C foi de 61,2%. A taxa de aquecimento rápida resultou em uma fração média menor de bio-óleo na faixa de temperatura investigada que foi em torno de 59,84% para a taxa de 30°C.min⁻¹ e 62,62% pra a taxa de 5°C.min⁻¹. LUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008) em seu trabalho informa que esta temperatura é capaz de degradar grande parte do material lignocelulósico, de acordo com o indicado pelos testes termogravimétricos e, com uma taxa de aquecimento lenta, a distribuição de calor alcança toda a partícula, convertendo a biomassa em maior fração líquida.

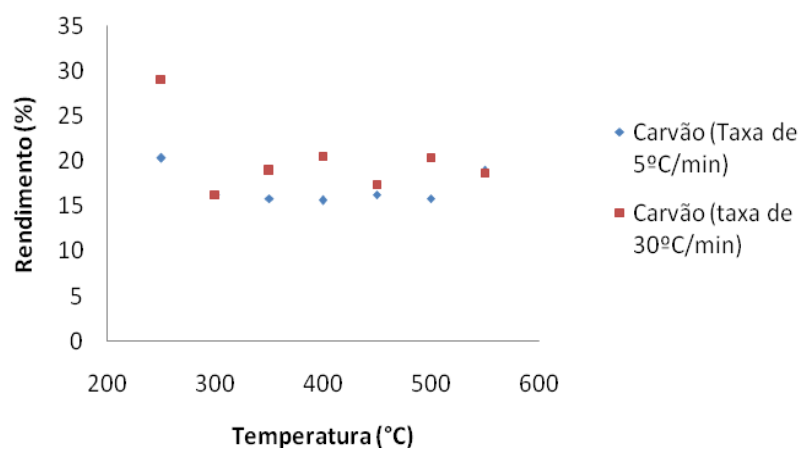
Outro ponto a relatar da análise das Figuras 4.6 e 4.7 é que independente da taxa de aquecimento utilizada nos experimentos de termoliquefação, as baixas temperaturas (250 e 300°C) favoreceram para um rendimento baixo em bio-óleo. AKALIN *et al.* (2012) em seus trabalhos de liquefação hidrotérmica de caroços de cerejas na faixa de temperatura de 200 à 300°C com tempos de residência de 0, 15 e 30 minutos, constataram que as condições de liquefação hidrotérmica na temperatura de 200°C em tempos de residência de 0, 15 e 30 minutos não são eficazes para um rendimento máximo em bio-óleo.

A Figura 4.8 apresenta o efeito da taxa de aquecimento sobre a conversão total e as curvas de rendimento em bio-óleo, carvão e gás dos compostos resultantes da termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol supercrítico em diferentes temperaturas.





B



C

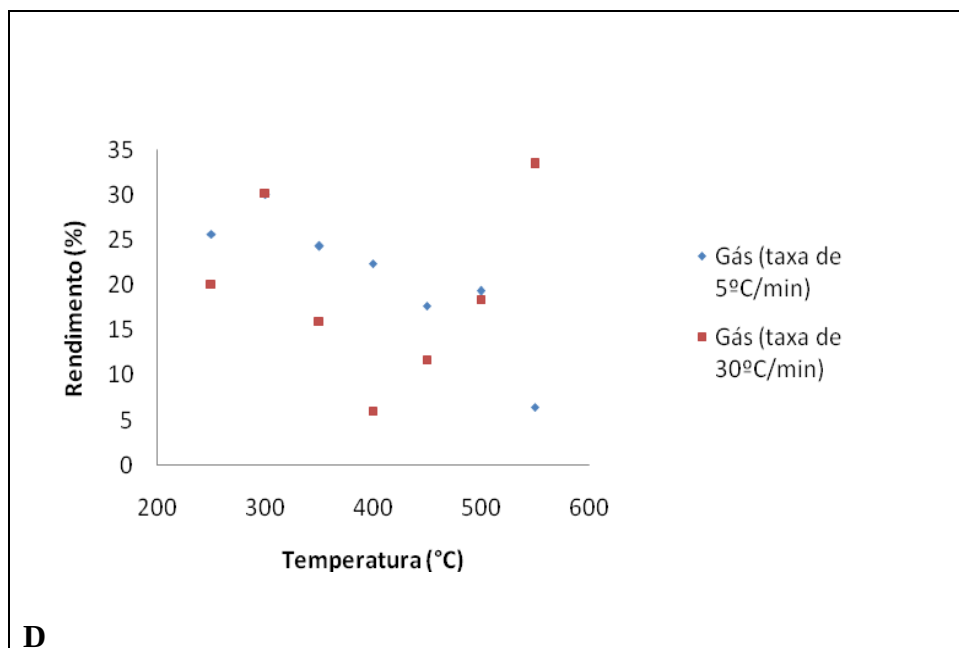


Figura 4.8: Curvas de rendimento dos compostos resultante da termoliquefação utilizando etanol supercrítico em diferentes temperaturas nas taxas de aquecimento de 5 e 30°C.min⁻¹ para: (A) Conversão total, (B) Rendimento em bio-óleo, (C) Rendimento em carvão e (D) Rendimento em gás

A partir da análise da Figura 4.8 A é possível observar, dentro da faixa de temperatura investigada, que a taxa de 5°C.min⁻¹ promoveu uma conversão média de 83,01% apresentando uma elevação percentual de 1,7% da temperatura de 250 a 550°C. Para a taxa de 30°C.min⁻¹ a conversão média foi de 79,81%, apresentando uma elevação percentual de 14,66% da temperatura de 250 a 550°C, evidenciando que o aumento da temperatura promoveu uma maior contribuição, na taxa de 30°C.min⁻¹ do que na taxa de 5°Cmin⁻¹, para a conversão da biomassa. Uma maior conversão da biomassa ocorreu na temperatura de 400°C e na taxa de 5°C min⁻¹, nesta temperatura, conforme análise termogravimétrica, a torta apresentou 38,45% de perda de massa. A taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ promove uma distribuição uniforme do calor no interior da partícula favorecendo à transferência de massa do interior para a parte externa e com isso aumentando a conversão (LUANGKIATTIKHUN *et al.*, 2008).

Da análise da Figura 4.8 B pode-se observar, dentro da faixa de temperatura investigada, que a taxa de 5°C.min⁻¹ promoveu um rendimento médio em bio-óleo de 62,18% apresentando uma elevação percentual de 38% da temperatura de 250 a 550°C. Para a taxa de 30°C.min⁻¹ o rendimento médio em bio-óleo foi de 60,41%, apresentando uma elevação percentual de 44,6% da temperatura de 250 a 400°C, seguido de uma redução de 34,8% na temperatura de 400 a 550°C. Para a taxa de 5°Cmin⁻¹ o aumento da temperatura aumentou o rendimento em bio-óleo em toda a faixa investigada.

Uma ligeira redução no rendimento do bio-óleo pode ser notada na taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ na temperatura de 250 a 350°C (54,1 para 53,7%) seguida de uma elevação até 550°C . HUANG *et al.* (2011) obtiveram comportamento similar com o rendimento do bio-óleo de microalga produzido por liquefação termoquímica utilizando etanol sub e supercrítico nas temperaturas de 280 a 320°C . Estes resultados poderiam ser atribuídos às seguintes competições de reação: (I) formação de um sólido por ciclização, condensação e repolimerização dos produtos líquidos e formação de gases a partir de degradação dos produtos líquidos e (II) formação de produtos líquidos de decomposição da agregação de sólidos e dos gases (LIU e ZHANG, 2008).

Os resultados apresentados na Figura 4.8 C demonstram uma redução no rendimento de carvão (20,3 para 15,6%) na faixa de 250 a 400°C na taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ representando, em termos percentuais, uma redução de 23,15%. Nesta condição a temperatura apresentou efeito antagônico ao obtido no rendimento em de bio-óleo contribuindo mais significativamente para a redução de carvão. HUANG *et al.* (2011) observaram, na faixa de temperatura de 280 à 320°C , o mesmo efeito em seus resultados de rendimento dos produtos resultantes da liquefação termoquímica de microalgas utilizando etanol em estado sub e supercrítico. Já na faixa de 400 à 550°C , ainda na taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, houve um aumento no rendimento em carvão de 15,6 para 19,9% representando um aumento percentual de 27,5%. Seguido do aumento do rendimento em bio-óleo. Foi possível perceber que em temperaturas mais elevadas (acima de 400°C) houve uma contribuição mais efetiva para a formação de carvão. Durante a liquefação, a biomassa foi decomposta e despolimerizada em fragmentos de moléculas mais leves e, em seguida, estes fragmentos instáveis foram rearranjados por meio de condensação, ciclização e polimerização formando novos compostos (YUAN *et al.*, 2007; QU *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2009). Além disso, o álcool também pode agir como um substrato da reação reagindo na decomposição de compostos intermediários especialmente em temperaturas mais altas, o que promoveu a formação do bio-óleo e realizou reações de formação de resíduos sólidos intermediários de decomposição relativamente bloqueados, LI *et al.* (2010) afirmaram que na faixa de temperatura de 320 à 400°C , o etanol pode reagir com os radicais livres derivados de uma maior decomposição de fragmentos produzidos a partir do processo de decomposição de lamas.

Da análise dos resultados apresentados na Figura 4.8 D, pode-se observar, dentro da faixa de temperatura investigada, que a taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ promoveu um rendimento médio em gás de 20,82% apresentando uma redução percentual de 75% da temperatura de 250 a 550°C

(25,6 para 6,4%). Dessa maneira constatou-se que, para a taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, o aumento da temperatura contribuiu para a redução significativa do rendimento em gás onde maiores rendimentos desse produto foram alcançados em baixas temperaturas, sendo seu maior valor alcançado em 300°C (30,1%). Na taxa de $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, dentro da faixa de temperatura investigada, o rendimento médio em gás foi de 19,4% apresentando uma elevação percentual de 66,1% (20,1 para 33,4%) efeito esse antagônico ao apresentado na taxa de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Esta análise evidencia que a contribuição da temperatura para taxa de $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ é de elevação no rendimento em gás, sendo a temperatura de 550°C a que proporcionou maior rendimento (33,4%).

4.4.8. Resultados da Caracterização Química do Bio-óleo.

Os compostos presentes no bio-óleo produzido pela termoliquefação da torta de girassol foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).

Devido à complexa composição dos bio-óleos, não foi possível a separação perfeita de todos os picos. Apenas os compostos separados que surgiram em valor considerável foram avaliados semi-quantitativamente, com base nas áreas dos picos selecionados e seus cromatogramas de íons totais (TIC) ou fragmentos característicos. Neste trabalho, a probabilidade de existência dos compostos presente no bio-óleo foi determinada pelo arquivo de pesquisa do equipamento (biblioteca NIST) e apenas foram considerados identificados (ou tentativamente identificados) picos com semelhança entre os espectros (biblioteca e amostra) maior que 85% e com base nos compostos presentes em bio-óleos oriundos de matrizes oleaginosas submetidas ao processo de liquefação disponíveis na literatura.

Neste trabalho os compostos foram classificados genericamente segundo suas classes químicas como: ácidos, álcoois, hidrocarbonetos (considerando alifáticos, aromáticos, cíclicos e oleofínicos), fenois, siringois, guaiacois, mista e ésteres (considerando etílico e metílico). Os ésteres etílicos provenientes da termoliquefação com etanol e os ésteres metílicos da derivatização com tri-fluoreto de boro em solução metanólica (BF_3/MeOH).

As funções foram consideradas uma única vez, levando em consideração o nome oficial do composto: Exemplos: ácido hexenoico, classificado com ácido; etilfenol classificado como fenol.

A partir da análise efetuada por cromatografia gasosa acoplada a um espectro de massas (GC/MS) do bio-óleo resultante da termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol supercrítico nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e nas taxas de aquecimento de 5 e de 30°C.min⁻¹, 44 compostos foram tentativamente identificados sendo que 9 deles foram comuns a ambas as taxas.

Para a taxa de 5°C.min⁻¹ 29 compostos foram tentativamente identificados. As amostras derivadas das temperaturas de 350, 450 e 550°C favoreceram ao surgimento de 13, 22 e 14 compostos respectivamente, sendo a temperatura de 450°C a que promoveu um maior surgimento de compostos.

Para a taxa de 30°C.min⁻¹ 24 compostos foram tentativamente identificados. As amostras derivadas das temperaturas de 350, 450 e 550°C favoreceram ao surgimento de 9, 16 e 7 compostos respectivamente, sendo a temperatura de 450°C a que promoveu um maior surgimento de compostos.

A Tabela 4.7 apresenta a tentativa de identificação dos compostos presentes no bio-óleo resultante da termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol supercrítico nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e nas taxas de aquecimento de 5 e 30°C⁻¹.

Tabela 4.7: Compostos tentativamente identificados no bio-óleo oriundo da torta de girassol nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e nas taxas de aquecimento de 5 e 30°C.min⁻¹.

Pico	Composto	Classe Química	Fórmula	Taxa de 5°C.min ⁻¹			Taxa de 30°C.min ⁻¹		
				350°C	450°C	550°C	350°C	450°C	550°C
1	Xileno	Hidrocarboneto	C ₈ H ₁₀	x	x	x			
2	Xileno	Hidrocarboneto	C ₈ H ₁₀		x	x			
3	Propenoato de butila	Ester	C ₇ H ₁₂ O ₂		x	x			
4	Ácido hexanoico	Ácido	C ₆ H ₁₂ O ₂					x	
5	Cresol	Fenol	C ₇ H ₈ O					x	
6	Ácido hexenoico	Ácido	C ₆ H ₁₀ O ₂					x	
7	Metil-pentenediol	Álcool	C ₆ H ₁₄ O ₂					x	
8	Nonanol	Álcool	C ₉ H ₁₈ O				x		
9	Metil-pentenediol	Álcool	C ₆ H ₁₄ O ₂					x	
10	Hidroxi etil ciclopentenona	Mista	C ₇ H ₁₀ O ₂		x				
11	Dimetil fenol	Fenol	C ₈ H ₁₀ O					x	
12	Metil pentanodiol	Álcool	C ₆ H ₁₄ O ₂		x				
13	Etilfenol	Fenol	C ₈ H ₁₀ O					x	
14	Hexanoato de etila	Ester***	C ₈ H ₁₄ O ₂		x				
15	Deceno	Hidrocarboneto	C ₁₀ H ₂₀					x	
16	Etil guaiacol	Guaiacol	C ₉ H ₁₂ O ₂	x					
17	Vinil guaiacol	Guaiacol	C ₉ H ₁₀ O ₂		x				
18	Propanoato de etil benzeno	Ester***	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	x					
19	Dietil fenol	Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O		x				
20	Dimetoxifenol	Siringol	C ₈ H ₁₀ O ₃		x			x	
21	Propil-guaiacol	Guaiacol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	x					
22	Metoxi-propenil-fenol,	Guaiacol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	x	x				
23	Nonadeceno	Hidrocarboneto	C ₁₉ H ₃₈				x		
24	Palmitato de metila	Ester*	C ₁₇ H ₃₂ O ₂						x
25	Metoxi-alil fenol	Siringol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃		x		x	x	
26	Nonadeceno	Hidrocarboneto	C ₁₉ H ₃₈		x				
27	Nonadecano	Hidrocarboneto	C ₁₉ H ₄₀					x	
28	Tricosanol	Álcool	C ₂₃ H ₄₈ O				x		
29	Ácido hexanoico	Ácido	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		x	x			
30	Palmitato de etila	Ester***	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	x	x	x	x	x	x
31	Pireno	Hidrocarboneto	C ₁₆ H ₁₀			x			
32	Linoleato de metila	Ester*	C ₁₉ H ₃₄ O ₂		x	x		x	x
33	Oleato de metila	Ester*	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	x	x	x		x	x
34	Ácido linoleico	Ácido	C ₁₉ H ₃₄ O ₂		x				
35	Squaleno	Hidrocarboneto	C ₃₀ H ₅₀					x	

36	Ácido oleico	Ácido	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	x	x	x			
37	Linoleato de etila	Ester**	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	x	x	x			x
38	Oleato de etila	Ester**	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	x	x	x	x		x
39	Estearato de etila	Ester**	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	x	x	x	x	x	x
40	Tetracosano	Hidrocarboneto	C ₂₄ H ₅₀				x		
41	Araquidato de etila	Ester**	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	x					
42	Behenato de etila	Ester**	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	x					
43	Nonacosano	Hidrocarboneto	C ₂₉ H ₆₀				x	x	
44	Stigmasterol	Álcool	C ₂₉ H ₅₀ O		x	x			

* Ester metílico, ** Ester etílico

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.7, foi possível observar que a maioria dos compostos tentativamente identificados pertence às classes de ácidos, alcoóis, ésteres, fenóis, guaicois, hidrocarbonetos, e siringois. Estes compostos estão de acordo com as encontradas em outros bio-óleos produzidos a partir de diferentes fontes de biomassa (MILNE *et al.*, 1997). Compostos semelhantes foram também identificados por ZHOU *et al.* (2010) no bio-óleo obtido a partir da liquefação hidrotermica catalítica de alga verde.

Para ambas as taxas de aquecimento, a temperatura de 450°C foi a que promoveu uma maior formação de compostos sendo um total de 22 compostos na taxa de 5°C.min⁻¹ e 16 compostos na taxa de 30°C.min⁻¹.

Alguns compostos voláteis de baixas concentrações não puderam ser perfeitamente determinados devido a complexidade de seus picos apresentados nos cromatogramas. Esse fato pode ser resolvido através do fracionamento do bio-óleo em várias partes e, em seguida, efetuar uma análise de cada parte (OASMAA *et al.*, 2003; PÉREZ *et al.*, 2007). Além disso, é importante frisar que bio-óleos contêm muitos compostos não-voláteis que não são eluídos por cromatografia gasosa. A análise destes compostos tem que recorrer a outros métodos analíticos (SCHOLZE *et al.*, 2001; BAYERBACH *et al.*, 2006).

Os compostos encontrados na amostra de bio-óleo, que apresentaram áreas acima de 10%, produzidos na taxa de 5°C.min⁻¹, foram o linoleato de etila e o oleato de etila, ambos estiveram presentes nas temperaturas de 350, 450 e 550°C. Já para a taxa de 30°C.min⁻¹, o composto presente na amostra de bio-óleo com área maior que 10% foi o oleato de etila nas temperaturas de 350 e 450°C.

HUAMIN *et al.* (2011), em seu trabalho de melhoramento do bio-óleo produzido por liquefação de milho utilizando etanol sub e supercrítico com pré-tratamento com ácido clorito

obtiveram, através da análise CG/MS, um bio-óleo composto de uma variedade de ácidos, ésteres e fenóis, tais como o ácido benzóico, 2,6-dimetoxi-fenol, éster de 5-oxo-etil-2-pirrolidinocarboxílico e ácido acexamico.

QIANG *et al.* (2008) efetuaram a análise do bio-óleo produzido por pirólise da casca de arroz na temperatura de 475°C, por cromatografia gasosa com espectrometria de massa, e obtiveram compostos ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres de açúcares, furanos, guaiacóis além de compostos multifuncionais.

O bio-óleo produzido por liquefação apresenta estrutura molecular variada de acordo com a desintegração na composição lignocelulósida da biomassa. Compostos fenólicos geralmente são derivados da degradação da lignina, embora eles também possam resultar da celulose por meio de hidrólise de açúcares, seguido de desidratação (KRUSE, A.; GAWLIK, 2003). Os ésteres, álcoois, cetonas e aldeídos são provavelmente formados a partir da decomposição da fração de celulose e de hemicelulose da biomassa.

A torta de girassol utilizada neste trabalho apresentou composição de celulose, hemicelulose e de lignina de 53,47; 21,59 e 24,21% respectivamente; dessa maneira já era esperado uma maior composição química, presente no bio-óleo, de ésteres etílicos além da contribuição do solvente etanol utilizado no processo como doador de hidrogênio e esterificador dos ácidos. CHENG *et al.* (2010) observaram, através da análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massas – GC/MS, um bio-óleo rico em 2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol (21,01%), 2-metoxi-fenol (6,79%), outros compostos fenólicos (16,5%) e seus derivados, benzenóide e composto aromático (7,1%), álcool (10,9%), e éster (7,4%) decorrentes da liquefação utilizando etanol como solvente.

Para uma melhor compreensão dos dados e também para promover a classificação e distribuição dos compostos identificados, foi construído um gráfico (usando o *software* Excel TM) relacionando a classe química de acordo com a taxa de aquecimento e temperatura. A Figura 4.9 apresenta o total de compostos identificados por suas respectivas classes químicas nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e na taxa 5°C.min⁻¹.

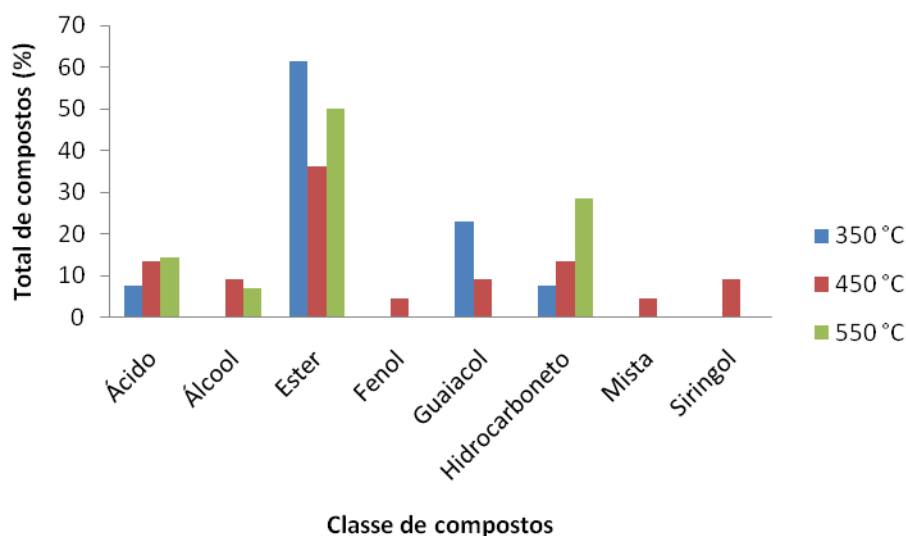


Figura 4.9: Total de compostos identificados por classe química nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e na taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.9 verificou-se que para a taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ menores temperaturas (350°C) promoveram uma maior formação de compostos ésteres e em temperatura mais elevadas (550°C) houve uma maior formação de hidrocarbonetos. Uma menor concentração de ésteres em 550 °C do que em 350 °C, pode ser em virtude da degradação destes pela alta temperatura de trabalho. Como explica ANISTECU *et al.* (2008), a faixa de temperatura de degradação dos ésteres inicia-se por volta de 350 °C.

Os principais compostos ácidos identificados foram ácido hexanoico, ácido hexenoico, ácido linoléico e ácido oléico. Esses ácidos são provenientes da presença de triglicerídeos na amostra. A formação de ácidos graxos em bio-óleos de liquefação hidrotérmica foi reportado em estudo anteriores (QUITAIN *et al.*, 2003; KARAGOZ *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2006; GARROTE *et al.*, 2007; VALDEZ *et al.*, 2011).

As frações de fenois presentes no bio-óleo, conforme observado na Figura 4.9, ocorreram na temperatura de 450°C. ANASTASAKIS *et al.* (2011) obtiveram comportamento semelhante na análise dos compostos presentes no bio-óleo produzido por liquefação hidrotérmica de macro-algas.

CHUMPOO e PRASASSARAKICH (2010) avaliaram a composição química, por GC/MS, do bio-óleo resultante da liquefação do bagaço de cana utilizando etanol 100% (v/v) na pressão de 4.93Mpa na temperatura de 330°C e obtiveram compostos fenólicos (majoritários) seguido por ésteres, cetonas e compostos aromáticos em menores níveis.

A concentração de guaiacol e seus derivados diminuíram à medida que a temperatura aumentou de 350 a 450°C. Comportamento semelhante foi observado para o bio-óleo produzido a partir outros materiais lignocelulósicos por DEMIRBAS (2007) e BERTERO *et al.* (2011). Isto porque, conforme a temperatura aumenta, os compostos são convertidos para fenóis, cresóis e catecóis em virtude de quebras secundárias e terciárias.

A Figura 4.10 apresenta o total de compostos identificados por suas respectivas classes químicas nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e na taxa 30°C.min⁻¹.

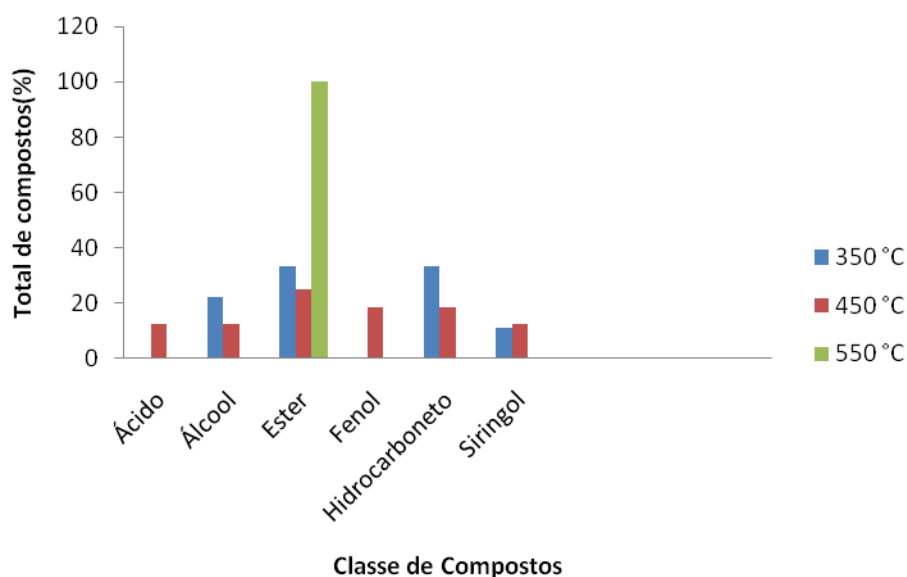


Figura 4.10: Total de compostos identificados por classe química nas temperaturas de 350, 450 e 550°C e na taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹.

Através da análise da Figura 4.10 pode-se verificar que, na taxa de 30°C.min⁻¹, a concentração relativa de compostos fenólicos, tais como o cresol, dimetil fenol, dietil fenol e etil fenol (apresentados na Tabela 4.6) foi superior em temperaturas intermediárias (450°C). KRUSE *et al.* (2003) relataram que a quantidade de compostos fenólicos aumenta com o aumento da temperatura. Os resultados deste trabalho estão de acordo com os reportados por KRUSE *et al.* (2003).

A presença de fenois ocorreu na temperatura de 450°C para o bio-óleo resultante da termoliquefação da torta de girassol na taxa de 30°C.min⁻¹. Acredita-se que estes compostos derivam da decomposição dos carboidratos, celulose e compostos nitrogenados da decomposição das proteínas (ANASTASAKIS *et al.*, 2011).

A classe de maior concentração de compostos na temperatura de 500°C foi identificada como ésteres. Como foi comprovada pelos testes de ATG, essa temperatura é capaz de quebrar de forma efetiva o material lignocelulósico.

Os compostos ácidos foram identificados em baixa concentração nos experimentos na temperatura de 450°C, e não foram identificados nas temperaturas de 350 e 550°C. Uma das propostas do trabalho era a produção de um bio-óleo com pouca concentração de ácidos, uma vez que, a utilização de etanol como solvente em linha promoveria a esterificação destes.

A concentração de ésteres na temperatura de 350 °C e a não identificação de ácidos a essa temperatura, pode ser explicada pela esterificação do óleo residual contido na torta de girassol promovida pelo etanol.

À medida que a biomassa fica sob efeito da temperatura, as ligações químicas de seus constituintes vão sendo quebradas dando origem a novos compostos de cadeias menores, podendo se transformar em compostos de classe química diferente. E ainda, sofrer influência do solvente utilizado no processo, no qual, o novo composto pode ser estabilizado, evitando repolimerização, ou no caso dos ácidos esterificado.

Efetuando uma comparações das Figuras 4.9 e 4.10 é possível notar de uma maneira geral que a taxa de 5°C.min⁻¹ favoreceu à formação de um maior número de classes químicas (8) quando comparada com a taxa de 30°C.min⁻¹ (6); sendo a temperatura de 450°C a que promoveu a existência de um maior número de compostos. Esse fato é justificado em virtude de que, a essa temperatura, já tenha degradado a celulose e hemicelulose e com a lignina em processo de degradação.

Os compostos majoritários presentes nas amostras de bio-óleo foram os ésteres e os hidrocarbonetos. Em menores taxas de aquecimento, com é o caso da taxa de 5°C.min⁻¹, houve uma maior formação de ésteres na temperatura de 350°C, entretanto na taxa de 30°C.min⁻¹ a maior formação desse composto ocorreu em 550°C. Situação oposta ocorreu com a formação de hidrocarbonetos.

Como pode ser notado a partir das Figuras 4.9 e 4.10, o perfil químico do bio-óleo formado é definido pela faixa de temperatura de trabalho. A variação na taxa de aquecimento exerceu pouca influência no mesmo, estando de acordo com DEMIRBAS (2007) e BERTERO *et al.* (2011). Além disso, GELLERSTEDT *et al.* (2008) esclarece que o uso de diferentes tipos de solventes tem um importante efeito na formação dos compostos presentes no bio-óleo. Sendo assim, o uso do etanol como solvente também determinou a composição química do bio-óleo da torta de girassol.

Em virtude da faixa de temperatura investigada começar a partir de 350°C não houve a presença de açúcares uma vez que a celulose é um polímero de glucose, e sua degradação forma majoritariamente açúcares numa faixa de temperatura entre 250-340°C sendo que a

técnica de análise para estes compostos é a cromatografia líquida. A formação de novos compostos a partir deste requer uma faixa de temperatura superior a 400°C (ZHANG *et al.*, 2010).

CONCLUSÕES

Nesse estudo inicialmente efetuou-se uma caracterização físico-química das sementes de girassol e em seguida, foi avaliado o rendimento do óleo extraído a alta pressão em relação às condições operacionais aplicadas e com a extração convencional por *Soxhlet*. Os produtos resultantes do processo de extração (óleo e torta) foram submetidos a análises físico-químicas. Na sequência, utilizou-se, como matéria prima, a torta resultante do processo de extração a alta pressão no processo de termoliquefação utilizando o etanol como solvente em estado supercrítico para a produção de bio-óleo. Os produtos resultantes da termoliquefação foram avaliados em termos de rendimento, de acordo com as condições operacionais aplicadas, e o perfil químico do bio-óleo resultante foi analisado.

A partir das análises dos resultados obtidos da extração do óleo das sementes de girassol em alta pressão e da termoliquefação da torta de girassol utilizando etanol supercrítico é possível concluir que:

- A unidade experimental de extração com solventes pressurizados apresenta confiabilidade devido a excelente reprodutibilidade nas condições experimentais de extração replicadas;
- Em todas as condições operacionais empregadas no processo de extração o solvente propano proporcionou maiores rendimentos em volume de óleo produzido sendo que a melhor condição de operação apresentada foi na temperatura 60°C e pressão de 150bar com rendimento de 43,14%.
- Com o solvente n-hexano obteve-se o melhor rendimento (44,14%), mas ressalta-se que o tempo de extração foi bem superior ao utilizado na extração com solventes pressurizados;
- Quando comparados com o etanol, na faixa de temperatura investigada, o acetato de etila e acetato de metila apresentaram melhor rendimento em óleo extraído devido a alta solubilidade do óleo nestes solventes, obtendo-se rendimentos bastante similares para ambos os solventes;
- A taxa de extração de óleo das sementes de girassol foi mais lenta quando etanol foi utilizado como solvente em comparação com o acetato de etila e de metila devido à maior polaridade do etanol quando comparado com os acetatos;

- Dentro da faixa de temperatura investigada, o efeito da mesma sobre o rendimento em óleo extraído foi praticamente desprezível quando foram empregados acetato de etila e acetato de metila. Estes dois solventes forneceram rendimento em óleo semelhante ao propano puro;

- Para o etanol o aumento da temperatura levou a aumentos bastante expressivos no rendimento da extração, aumentando em mais de 70% o rendimento em óleo quando a temperatura foi elevada de 20 para 60°C;

- O processo de extração utilizando etanol, acetato de etila e acetato de metila pressurizados são economicamente viáveis quando comparados com a utilização do n-hexano em extrações convencionais, permitindo uma boa remoção do óleo da amostra;

- O perfil químico do óleo produzido no processo de extração não sofreu alterações decorrentes das condições operacionais aplicadas ao processo;

- A unidade experimental de termoliquefação com etanol supercrítico apresenta confiabilidade devido a excelente reprodutibilidade nas condições experimentais replicadas;

- No processo de termoliquefação, a faixa de temperatura investigada e a taxa de aquecimento influenciaram no rendimento dos produtos resultantes da termoliquefação da torta de girassol;

- A condição experimental que apresentou o melhor rendimento em bio-óleo produzido no processo de termoliquefação (74,7%) foi na temperatura de 550°C e na taxa de 5°C.min⁻¹, sendo esta condição a que apresentou menor rendimento em gás 6,4%.

- Os compostos ácidos foram identificados em baixa concentração nos experimentos na temperatura de 450°C, e não foram identificados nas temperaturas de 350 e 550°C.

- O perfil químico do bio-óleo produzido no processo de termoliquefação apresentou diversas classes de compostos como ácidos, ésteres, guaiacóis e hidrocarbonetos (em maiores proporções) e álcoois, fenóis, mistas eiringois (em menores proporções) prevalecendo os ésteres e os hidrocarbonetos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para dar continuidade ao desenvolvimento de novos trabalhos, tais como:

- Efetuar modelagem matemática das curvas cinéticas do óleo extraído com solventes pressurizados puros como o propano, etanol, acetatos e em misturas destes em diferentes proporções;

- Efetuar uma análise comparativa utilizando diferentes solventes (etanol, água e acetona) como doadores de hidrogênio no processo de termoliquefação sobre o rendimento em bio-óleo extraído;

- Efetuar a termoliquefação de outros resíduos da agroindústria do girassol para produção de bio-óleo;

- Efetuar a análise físico-química do carvão e do gás resultante da termoliquefação da torta de girassol;

- Variar a pressão de trabalho para avaliar o poder de solvatação do etanol;

- Utilizar catalizadores para avaliar o rendimento em bio-óleo produzido;

- Estudar o efeito de outras variáveis (vazão volumétrica, altura e diâmetro do reator), no processo de termoliquefação.

- Efetuar modelagem matemática das curvas de rendimento obtidas por processo de termoliquefação em diferentes condições operacionais;

- Efetuar a análise do bio-óleo produzido por termoliquefação através de outras técnicas analíticas de caracterização como exemplo, por cromatografia gasosa bidimensional (GC x GC).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOISSA, Óleos Vegetais. Girassol. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/girassol/index.html>. Acessado em 24/08/2005.
- ACIKALIN, K. Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock. *Journal Therm Anal Calorim* 105, p. 145-150, 2011.
- ACOSTA, G. M.; SMITH, R. L.; ARAI, K. High-pressure PVT behavior of natural fats and oils, trilaurin, triolein, and n-tridecane from 303k to 353k from atmospheric pressure to 150 MPa. *Journal Chemical Engineering* 41, p. 961-969, 1996.
- AGRAWALLA, A.; KUMAR, S.; SINGH, R. K. Pyrolysis of groundnut de-oiled cake and characterization of the liquid product. *Bioresource Technology* 102, p. 10711-10716, 2011.
- AGUIAR, R. H. Avaliação de girassol durante o armazenamento, para uso como semente ou extração de óleo. 74f. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2001.
- AGUIRREZÁBAL, L. A. N.; ANDRADE, F. Ecofisiologia. In: DÍAZ-ZORITA, M.; DUARTE, A.G.A. (Ed.) Manual práctico para el cultivo de girassol. Buenos Aires: Ed. Hemisfério Sur. p. 26-29, 2002.
- AIRES, R. D. Pirólise. III Fórum de Estudos Contábeis. Rio Claro-SP. Faculdades Integradas Claretianas, 2003.
- AKALIN, M. K.; TEKIN, K.; KARAGOZ. S. Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production. *Bioresource Technology* 110, p. 682-687, 2012.
- AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. Review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, P. 1615-1624, 2011.
- ALVES, C. T. Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil, 2012.
- ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em <http://www.aneel.gov.br>. Acessado em 10/01/2014.
- ANASTASAKIS, K.; ROSS, A. B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria Saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition. *Bioresource Technology* 102, p. 4876-4883, 2011.
- ANTAL JR, M. J.; WADE, S. R.; NUNOURA, T. Biocarbon production from Hungarian sunflower shells. *Journal Anal Appl Pyrolysis* 79, p. 86-90, 2007.

ANVISA, BRASIL. Legislação de Alimentos. Resolução RDC nº 53, de 15 de junho de 2000. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=135>. Acessado em 27/08/2008.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis. 15. ed. 109. p. Washington, 1995.

AOAC, Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC international. 16. ed. 1141. p. Maryland, 1997.

ARANTES, V.; SADDLER, J. N. Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis [on line]. *Biotechnology for Biofuels*, v. 3, n. 4. Disponível em: <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4>. Acessado 15/02/2010.

AZEVEDO, A. B. A. Extração e fracionamento de gordura de cupuaçu das sementes com fluidos supercríticos. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2001.

BEM, Balanço Energético Nacional (2010). Disponível em: <http://bem.epe.gov.br>. Acessado em 28/02/2011.

BALAN, V.; ROGERS, C. A.; CHUNDAWAT, S. P. S; SOUSA, L. C.; SLININGER, P. J.; GUPTA, R.; DALE, B. E. Conversion of extracted oil cake fibers into bio ethanol including canola, sunflower, sesame, soy, and peanut for integrated biodiesel processing. *Journal of the American Oil Chemists Society*. Champaign 86, p. 157-165, 2009.

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

BARNETTO, A. G.; CARMONA, J. A.; ALFONSO, J. E. M.; ALCAIDE, L. J. Use of autocatalytic kinetics to obtain composition of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology* 100, p. 3963-3973, 2009.

BAYERBACH, R.; NGUYEN, V.D.; SCHURR, U.; MEIER, D. *Journal Anal Appl Pyrolysis* 77, p. 95–101, 2006.

BECKEL, A. C.; BELTER, P. A.; SMITH, A. K. Solvent effects on the products of soybean oil extraction. *Journal of the American Oil Chemist's Society* 25(1), p. 7-9, 1948.

BEHRENDT, F.; NEUBAUER, Y.; OEVERMANN, M.; WILMES, B.; ZOBEL, N. Direct liquefaction of biomass. *Chem. Eng. Technol.* 31, p. 667-677, 2008.

BILICH, F.; SILVA, R. Análise multicritério da produção de biodiesel. XIII SIMPEP, Bauru, SP, 2006.

BIKTASHEV, S. A.; USMANOV, R. A.; GABITOV, R. R.; GAZIZOV, R. A.; GUMEROV, F. M., GABITOV, F. R.; ABDULAGATIV, I. M.; YARULLIN, R. S.; YADUSHEV, I. A.

Transesterification of rapeseed and palm oils in supercritical methanol and ethanol. *Biomass and Bioenergy* 35, p. 2999-3011, 2011.

BOCKISCH, M. Fats and oil hand book. Champaign, AOCS, 1993. In: OETTERER, M.; REGITANO-D`ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. São Paulo: Ed. Manole, 2006.

BOOCOCK, D. G. B.; SHERMAN, K. M. Further aspects of powdered poplar wood liquefaction by aqueous pyrolysis. *Journal Chemical Engineering* 63, p. 627-33, 2009.

BOYD, M.; MURRAY-HILL, A.; SCHADDELEE, K. Biodiesel in British Columbia – feasibility study report. WISE Energy Co-op/Eco-Literacy Canada, 2004.

BOZAN, B.; TEMELLI, F. Chemical composition and oxidative stability of flax, sunflower and poppy seed and seed oils, *Biores. Technol.* 99, p. 6354-6359, 2008.

BOZELL, J.; MOENS, L.; PETERSEN, E.; TYSON, K. S.; WALLACE, R. Biomass oil analysis: research needs and recommendations. *NREL Technical Report*, 2004.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Regras para análise de sementes. Brasília: SNDA/DNDV/CLAV, 365 p., 1992.

BRASIL, Ministério da Saúde. Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de óleos e gorduras vegetais. Brasília, D.O.U. - Diário Oficial da União nº196-E, Seção 1, p 82 a 87, de 13 de outubro de 1999.

BRĂȚFĂLEAN, D.; CRISTEA, V. M.; AGACHI, P. S.; IRIMIE, D. F.Improvement of sunflower oil extraction by modelling and simulation, *Rev. Roum. Chim.* 53, p. 881-888, 2008.

BRAVI, M.; BUBBICO, MANNA, R.; VERDONE, F. N. Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO₂. *Chemical Engineering Science* 57, p. 2753-2764, 2002.

BRIDGWATER, A. V.; CSERNIK, S.; PISKORZ, J. The status of biomass fast pyrolysis, in *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. vol. 2, p. 1-22, Newbury: A. V. Bridgwater, CPL Press, 2002.

BRIDGWATER, A. V.; CSERNIK, S.; DIEBOLD, J.; MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. *Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook*. Aston University, Bio-Energy Research Group, UK, 188p, 2008.

BRIDGWATER, A. V.; CZERNIK, S. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy e Fuel* 18, p. 590-598, 2004.

BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30(12), p. 1479-1493, 1999.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable & sustainable energy reviews* 4(1), p. 1-73, 2000.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Journal Chemical Engineering* 91 (2-3), p. 87-137, 2003.

BRIDGEWATER, T. Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86 (12), p. 1755-1768, 2006.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing, *Journal of Food Engineering* 67, p. 21-33, 2005.

CÂMARA, G. M. S. O Agronegócio das plantas oleaginosas: algodão, amendoim, girassol e mamona. Piracicaba: ESALQ, 204p., 2001.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel* 89, p. 3675-3682, 2010.

CARVALHO, H. W. L.; OLIVEIRA, I.R.; CARVALHO, C. G. P.; FERREIRA, F. M. B.; LIRA, M. A.; RANGEL, J. H. A. Adaptabilidade e estabilidade de genótipos de girassol do ensaio final do primeiro ano no Nordeste brasileiro. In: Reunião Nacional de Pesquisa do Girassol, 18º; Simpósio Nacional Sobre a Cultura de Girassol, 6º ed., 2009.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J. M.; HAM-PICHAVANT, F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass Biomassa and bioenergy 35, p. 298-307, 2011.

CERON, L. B. Síntese de éteres e ésteres da glicerina utilizados como aditivo ao biodiesel: uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Brasil, 2010.

CHEN, Y.; YANG, F.; WU, L.; WANG, C.; YANG, Z.Y. Co-deoxy-liquefaction of biomass and vegetable oil to hydrocarbon oil: Influence of temperature, residence time, and catalyst. *Bioresource Technology* 102, p.1933-1941, 2011.

CHEN, Y; GUO, S.; WANG, C.; YANG, F.; YANG, Z. Production and evaluation of hydrocarbon oil from co-deoxy-liquefaction of waste lard and locust leaves. *Fuel* 93, p. 528-532, 2012.

CHENG, L.; PHILIP YE, X.; HE, R.; LIU, S. Investigation of rapid conversion of switchgrass in subcritical water. *Fuel processing technology* 90, p. 301-311, 2009.

CHENG, S.; D'CRUZ, I.; WANG, M.; LEITCH, M.; XU, C. Highly Efficient Liquefaction of Woody Biomass in Hot-Compressed Alcohol-Water Co-solvents, *Energy Fuels* 24, p. 4659-4667, 2010.

- CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. "Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11(6), p. 1056-1086, 2007.
- CHIYODA, C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria* 299, p. 141-147, 2010.
- CHORNET, E.; CZERNIK, S. Renewable fuels-Harnessing hydrogen. *Nature* 418, p. 928-929, 2002.
- CHUMPOO, J.; PRASASSARAKICH, P. Bio-oil from Hydro-Liquefaction of Bagasse in Supercritical Ethanol, *Energy Fuels* 24, p. 2071-2077, 2010.
- CHUNG, S.; OLIVEIRA, C. R. C.; SOUZA, J. G. Avaliação físico-química da torta de girassol (*Helianthus annuus L.*) para a utilização na alimentação animal. In: Zootec, 11, 2009, Águas de Lindóia. Anais. Águas de Lindóia: Congresso Internacional de Zootecnia, p.3, 2009.
- COCERO, M.; CALVO, L. Supercritical fluid extraction of sunflower seed oil with CO₂-ethanol mixtures. *Journal Am. Oil Chemical Soc.* 73, p. 1573-1579, 1996.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Introdução a métodos cromatográficos, Editora da Unicamp, p. 1-279, 1997.
- CORREIA, I. M. S. Extração e Pirólise do Óleo de Girassol (*Helianthus Annus L.*) Visando a Produção de Biocombustíveis. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2009.
- CORSO, M. P.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; SILVA, E. A.; CARDOZO FILHO, L.; SANTOS, J. N.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C. Extraction of se same seed (*Sesamunindicum L.*) oil using compressed propane and supercritical carbono dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 52, p. 56-61, 2010.
- CORTEZ, L. A. B. Biomassa para energia. Campinas, SP: Unicamp, 2008.
- CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* 418, p. 964-967, 2002.
- COUTO, L.; MULLER, M. D. Florestas energéticas no Brasil. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; GÓMEZ, E. O. (eds) Biomassa para energia, cap. 4, 736 p., p. 93-11, São Paulo: UNICAMP, 2008.
- CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; GOMES, G. B.; MEIRELLES, A. J. A. Vegetable oils deacidification by solvent extraction: liquid-liquid equilibrium data for systems containing sunflower seed oil at 298.2 K. *Journal of Chemical and Engineering* 55(9), p. 3859-3862, 2010.

- CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Effect of solvent hydration and temperature in the deacidification process of sunflower oil using ethanol. *Journal of Food Engineering* 95, p. 291-297, 2009.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil". *Energy and Fuels* 18(2), p. 590-598, 2004.
- DANH, L. T.; MAMMUCARI, R.; TRUONG, P.; FOSTERA, N. Response surface method applied to supercritical carbon dioxide extraction of Vetiveriazizanioides essential oil, *Journal Chemical Engineering* 155, p. 617–626, 2009.
- DEGLISE, X.; MAGNE, P. Pyrolysis and Industrial Charcoal. In: D. O. Hall and R. P. Over end (eds.) *Biomass*, p. 221-235, John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 42, p. 1357-1378, 2001.
- DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal Anal Appl Pyrolysis* 71, p. 803-815, 2004.
- DEMIRBAS, A. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. *Journal Anal Appl Pyrolysis* 76, p. 285-289, 2006.
- DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, *Energy Conversion Management* 41, p. 633-646, 2000.
- DEMIRBAS, A. Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass and Bioenergy* 33, p. 113-118, 2009.
- DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions. *Bioresource Technology* 99, p. 1125-1130, 2008.
- DESHANDE, G. V.; HOLDER, G. D.; SHAH, Y. T. Effect of solvent density on coal liquefaction under supercritical conditions [on line]. Disponível em: <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/CHICAGO.pdf>. Acessado em 10/08/2010.
- DIAZ, M. S.; BRIGNOLE, E. A. Modeling and optimization of supercritical fluid processes. *Journal Supercritical Fluids* 47, p. 611-618, 2009.
- DIAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; DOMINGUEZ, D.; PARAJO, J. C. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 54, p. 2441-2469, 2006.
- DONÁ, G. Produção de ésteres metílicos com acetato de metila supercrítico em reator tubular. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2012.
- EL-RUB, A. Z.; BRAMER, E. A.; BREM, G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. *Ind Eng Chem Res* 43, p. 69-119, 2004.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Tecnologias da produção de girassol. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/producaogirassol/>. Acessado em 07/06/2008.

EVON, P. H.; VANDENBOSSCHE, V.; PONTALIER, P. Y.; RIGAL, L. Direct extraction of oil from sunflower seeds by twin-screw extruder according to an aqueous extraction process: Feasibility study and influence of operating conditions. *Industrial Crops and Products* 26, p. 351-359, 2007.

FERDOUS, D.; DALAI, A. K.; BEJ, S. K.; THRING, R. W. *Energ Fuel* 16, p. 1405-1412, 2002.

FERREIRA, F.M.; RAMOS, L.P.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L. Phase behavior of (CO₂ + methanol + lauric acid) system. *Journal Chemical Thermodynamics* 43, p. 1074-1082, 2011.

FIORI, L. Supercritical extraction of sunflower seed oil: experimental data and model validation. *Journal Supercrit. Fluids* 50, p. 218-224, 2009.

FLORUSSE, L. J.; FORNARI, T.; BOTTINI, S. B.; PETERS, C. J. Phase behaviour of carbon dioxide-low molecular weight triglycerides binary systems: measurements and thermodynamic modeling. *Journal Supercrit. Fluids* 31, p. 123-132, 2004.

FONSECA, H.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Aflatoxin removal of peanut meals with aqueous ethanol. *Scientia Agricola* 50, p. 154-156, 1993.

FREITAS L. S. Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2007.

FREITAS L. S.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C.; JACQUES R. A.; CARAMÃO, E. B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 56, p. 2558-2564, 2008.

GARCIA-PEREZ, M. Fuel Properties of Vacuum Pyrolysis Oils derived from Wood industry residues. Ph. D. Thesis. Université Laval, 2005.

GARROTE, G.; KABEL, M.A.; SCHOLS, H.A.; FALQUE, E.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J.C. Effects of Eucalyptus globulus wood autohydrolysis conditions on the reaction products. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 55, p. 9006-9013, 2007.

GERÇEL, F. H. Production and characteriation of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse, *Bioresource Technology* 85, p. 113-117, 2002.

GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F. E. B.; COELHO, S. T. Bioenergy in the state of Sao Paulo: Present Situation, Perspectives, Barriers and Proposals. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2009.

GÓMEZ, E. O. Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos fios de carvão. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, Brasil, 2002.

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P.; SCHUCHARDT, U. Liquefação de biomassas. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. 736 p., Cap. 12, p. 419-434, São Paulo: UNICAMP, 2008.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data* 47, p. 416-420, 2002.

GONG, F.; YANG, Z.; HONG, C.; HUANG, W.; SHEN, N.; ZHANG, Z.; XU, Y.; LI, Q. Selective conversion of bio-oil to light olefins: controlling catalytic cracking for maximum olefins. *Bioresour. Technol.* 102 (19), p. 9247-9254, 2011.

GOUDRIAAN, F.; BELD, B. V. D.; BOEREFIJN, F. R.; BOS G. M.; NABER, J. E.; WAL, S. V. D. Thermal efficiency of the THU process for biomass liquefaction, Progress in thermochemical biomass conversion, Tyrol, Áustria; 2000 [on line]. Disponível em: <http://www.senternovem.nl/mmfiles/28269tcm24-279914.pdf>. Acessado em 10/08/2010.

GUNAWAN, R.; LI, X.; LARCHER, A.; HU, X.; MOURANT, D.; CHAIWAT, W.; WU, H.; LI, C.Z., Hydrolysis and glycosidation of sugars during the esterification of fast pyrolysis bio-oil. *Fuel* 95, p. 146-151, 2012.

GRACIA, I.; GARCÍA, M. T.; RODRÍGUEZ, J. F.; FERNÁNDEZ, M. P.; LUCAS, A. Modelling of the phase behaviour for vegetable oils at supercritical conditions. *Journal Supercritical Fluids* 48, p. 189-194, 2009.

GROMPONE, M. A. sunflower oil. In: SHAHIDI, F. Bailey's industrial oil & fat products. 6. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons V.2., 2005.

GUO, S.P.; WU, L.B.; WANG, C.; LI, J.H.; YANG, Z.Y. Direct conversion of sunflower shells to alkanes and aromatic compounds. *Energy Fuel* 22, p. 3517-3522, 2008.

HAI-FENG, Z.; XIAO-LI, S.; DONG-KAI, S.; RONG, Z.; JI-CHENG, B. Investigation on degradation of polyethylene to oil in a continuous supercritical water reactor. *Journal Fuel Chem Technol* 35, p. 487-91, 2007.

HAMDAN, S.; DAOOD, H. G.; TOTH-MARKUS, M; ILLÉS, V. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane. *Journal of Supercritical Fluids* 44, p. 25-30, 2008.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis, *Fuel Process. Technol.* 91 p. 759-764, 2010.

HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S.; ZABALOY, M.S.; BRIGNOLE, E.A. Phase equilibria of near critical CO₂ + propane mixtures with fixed oils in the LV, LL and LLV region. *Journal of Supercritical Fluids* 37, p. 316-322, 2006.

HEGEL, P. E.; ZABALOY, M. S.; MABE, G. D. B.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide + propane solvent mixtures. *Journal of Supercritical Fluids*. 42, p. 318-324, 2007.

HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBANEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-byproducts, algae and microalgae: a review, *Food Chemistry* 98, p. 136-148, 2006.

HILTEN, R. N.; BIBENS, B. P.; KASTNER, J. R.; DAS, K. C. In-Line Esterification of Pyrolysis Vapor with Ethanol Improves Bio-oil Quality. *Energy Fuels* 24, p. 673-682, 2010.

HRON, R.J.; KOLTUN, S. P.; GRACI Jr., A.V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society* 59(9), p. 674-684, 1982.

HUAMIN, L.; FENG, B.; SUN R. Enhanced bio-oil yield from liquefaction of cornstalk in suband super-critical ethanol by acid-chlorite pretreatment *Ind. Eng. Chem. Res.*, Just Accepted Manuscript, 2011.

HUANG, H.; YUAN, X.; ZENG, G.; WANG, J.; LI, H.; ZHOU, C.; PEI, X.; YOU, Q.; CHEN, L. Thermochemical liquefaction characteristics of microalgae in sub- and supercritical ethanol. *Fuel Processing Technology* 92, p. 147-153, 2011.

HUBER, G. W.; SHABAKER, J. W.; DUMESIC, J. A. Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons. *Science* 300, p. 2075-2077, 2003.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews* 106 (9), p. 4044-4098, 2006.

HUI, L.; XINGZHONG, Y.; GUANGMING, Z.; DANLIAN, H.; HUAJUN, H.; JINGYI, T.; QIAO, Y.; JIACHAO, Z.; MING, Z. The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol. *Bioresource Technology* 101, p. 2860-2866, 2010.

HUI, L.; XINGZHONG, Y.; GUANGMING, Z.; DANLIAN, H.; HUAJUN, H.; JINGYI, T.; QIAO, Y.; JIACHAO, Z.; MING, Z. The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol [on line]. *Bioresource Technology* 101, p. 2860-2866, 2010.

IBGE. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/>. Acessado em 21/02/2011.

IDRIS, S. S.; RAHMAN, N. A.; ISMAIL, K.; ALIAS, A. B.; RASHID, Z. A.; ARIS, M. J. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology* 101, p. 4584-4592, 2010.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO₂ and propane at superand subcritical conditions. *Journal Supercritical Fluids* 17, p. 177-186, 2000.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renewable e Sustainable Energy Reviews* 11, p. 1966-2005, 2007.

ISA, K.M.; DAUDB, S.; HAMIDINA, N.; ISMAILC, K.; SAADA, S. A.; KASIMA, F.H. Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM). *Industrial Crops and Products* 33, p. 481-487, 2011.

ISLAM, M. R.; TUSHAR, M. S. H. K; HANIU, H. Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/ rickshaw tire wastes. *Journal Anal Appl Pyrolysis*, p. 82-96 e 109, 2008.

JACOBSON, M.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Mass flow and heat transfer characteristics of lift tube technology. *Journal Chemical Engineering* 145 (1), p. 121-128, 2008.

JACQUES, R. A.; KRAUSE, L. C.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V.; CARAMÃO, E. B. Influence of drying methods and agronomic variables on the chemical composition of mate tea leaves (*Ilex paraguaiensis* A. St.-Hill) obtained from high pressure CO₂ extraction. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 55, p. 10081-10085, 2007.

JAHN, G. B. Extração supercrítica do óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em γ - Orizanol. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2004.

JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D.J.; BRIDGWATER, A.V.A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis, *Thermochim. Acta* 1498 p. 61-66, 2010.

JESUS, A. A.; ALMEIDA, L. C.; SILVA, E. A.; FILHO, L. C.; EGUES, S. M. S.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; ARAUJO, J.; SOUSA, E. M. B. D.; DARIVA, C. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent. *Journal of Supercritical Fluids* 81, p. 245-253, 2013.

JOHNSON, L. A.; LUSAS, E. W. Comparison of alternative solvents for oils extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society* 60 (2), p. 229-242, 1983.

KABYEMELA, B. M.; TAKIGAWA, M.; ADSCHIRI, T.; MALAUAN, R. M.; ARAI, K. Mechanism and kinetics of cellulose decomposition in sub and supercritical water. *Ind Eng Chem Res* 37, p. 357-61, 1998.

KALLIVROUSSIS, L.; NATSIS, A.; PAPADAKIS, G. O contrapeso de energia da produção do girassol para o biodiesel em Greece. *Biosyst* 81 (3), p. 347-354, 2002.

KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R. Biorefineries Systems – Na Overview. In: KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. Biorefineries – Industrial Processes and Products. v. 1. Germany: WILEY-VCH Verlag Gmb H & Co. KGa A, Weiheim, 2006.

KARAGOZ, S.; BHASKAR, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y.; AZHAR UDDIN, M. D. Low-temperature hydrothermal treatment of biomass: effect of reaction parameters on products and boiling point distributions. *Energy Fuels* 18, p. 234-241, 2004.

KARAGOZ, S.; BHASKAR, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel* 84, p. 875-884, 2005.

KARAGOZ, S.; BHASKAR, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Hydrothermal upgrading of biomass: effect of K_2CO_3 concentration and biomass/water ratio on products distribution. *Bioresourse Technology* 97, p. 90-98, 2006.

KARUNAJEEWA, H.; THAN, S. H.; ABU-SEREWA, S. Sunflower seed meal, sunflower oil and full-fat sunflower seeds, hulls and kernels for laying hens. *Animal Feed Science Technology* 26, p. 45-54, 1989.

KIM, H. J.; LEE, S. B.; PARK, K. A.; HONG, I. K. Characterization of extraction and separation of rice bran oil rich in EFA using SFE process, Sep. Purif. *Technol.* 15, p. 1-8, 1999.

KIRIAMITI, H. K.; RASCOL, E.; MARTY, A.; CONDORET, J. S. Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering and Processing* 41, p. 711-718, 2001.

KLOSE, W.; STUKE, V. Comparison of the pyrolysis of diferent types of biomass and coals. *Fuel Processing Technology* 36, p. 283-289, 1993.

KOOTSTRA, A. M. J.; BEEFTINK, H. H.; SCOTT, E. L.; SANDERS, J. P. M. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw [on line]. *Biotechnology for Biofuels*, v. 2, n. 31. Disponível em: [http:// www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1](http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/2/1). Acessado em 20\02\2010.

KRUSE, A.; GAWLIK, A. Biomass conversion in water at 330 °C - 410 °C and 30-50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Ind. Eng. Chem.*, p. 42 e 267, 2003.

LANZA, M.; NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Phase behaviorof castor oil in compressed propane and n butane. *Journal of Supercritical Fluids* 34, p. 215-221, 2005.

LAVOIE, J. M.; BARÉ, W.; BILODEAU, M., Depolymerization of steam-treated lignin for the production of green chemicals. *Bioresourse Technology* 102, p. 4917-4920, 2011.

LAZZAROTTO, J. J.; ROESSING, A. C.; MELLO, H. C. O agronegócio do girassol no mundo e no Brasil. In: LEITE, R. M. V. B.; BRIGHENTI, A. M.; CASTRO, C. (eds) Girassol no Brasil, p.16-42, Londrina: Embrapa Soja, 2005.

LEE, J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Journal of Biotechnology* 56, p. 1-24, 1997.

LI, H.; YUAN, X.Z.; ZENG, G.M.; TONG, J.Y.; YAN, Y.; CAO, H.T.; WANG, L.H.; CHENG, M.Y.; ZHANG, J.C.; YANG, D. Liquefaction of rice straw in sub- and supercritical 1, 4-dioxane– water mixture, *Fuel Process. Technol.* 90, p. 657-663, 2009.

LI, H.; YUAN, X.Z.; ZENG, G.M.; HUANG, D.L.; HUANG, H. J.; TONG, J.Y.; YOU, Q.; JIA, J.C.; ZHOU, M. The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol, *Bioresour. Technol.* 101, p. 2860-2866, 2010.

LI, W.; PAN, C.; ZHANG, Q.; LIU, Z.; PENG, J.; CHEN, P.; LOU, H.; ZHENG, X., Upgrading of low-boiling fraction of bio-oil in supercritical methanol and reaction network. *Bioresource Technology* 102, p. 4884-4889, 2011.

LIU, A.; PARK, Y.; HUANG, Z.; WANG, B.; ANKUMAH, R.O.; BISWAS, P.K. Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells. *Energy Fuels* 20, p. 446-454, 2006.

LIU, H. M.; XIE, X. A.; REN, J. L.; SUN, R. C.8-Lump reaction pathways of cornstalk liquefaction in sub- and super-critical ethanol. *Industrial Crops and Products* 35, p. 250- 256, 2012.

LIU, Z.G.; ZHANG, F.S. Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feed stocks, *Energy Convers. Manage.* 49, p. 3498-3504, 2008.

LOPPINET-SERANI, A.; AYMONIER, C.; CANCELL, F. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *Chem Sus Chem* 1, p. 486-503, 2008.

LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHIHKULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. *Bioresource Technology* 99, p. 986-997, 2008.

LUENGO, A. L.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA; E. E. S.; GÓMEZ, E. O. *Biomassa para energia*, p. 333-351, Campinas: Editora UNICAMP, 2009.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; GARCIA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta* 369, p. 1-10, 1998.

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

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

MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover, and switchgrass. *Biomass Bioenergy* 27, p. 339-352, 2004.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Química Nova* 30(4), p. 873-878, 2007.

MAZAHARI, H.; LEE, K. T.; BHATIA, S.; MOHAMED, A. R. Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents. *Bioresource Technology* 101, p. 7641-7647, 2010.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Biosource Technology* 83, p. 37-46, 2002.

MELERO, J. A. Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats with Vacuum Gas Oil, *Energy Fuels* 24, p. 707-717, 2010.

MILLER, B. C.; OPLINGER, E. S.; MARGEM, R.; WEISS, G. Efeito da data de plantação e da população de planta no desempenho do girassol. *Agron. Journal* 76, p. 511-515, 1984.

MILNE, T.A.; AGBLEVOR, F.; DAVIS, M.; DEUTCH, S.; JOHNSON, D. Developments in Thermo chemical Biomass Conversion, Blackie, London, p. 409-424, 1997.

MIZUBUTI, I. Y.; RIBEIRO, E. L. A.; PEREIRA, E. S.; PINTO, A. P.; FRANCO, A. L. C.; SYPERRECK, M. A.; DÓREA, J. R. R.; CUNHA, G. E.; MATHEUS GABRIEL MAIDANA CAPELARI, M. G. M. C. Cinética de fermentação ruminal in vitro de alguns co-produtos gerados na cadeia produtiva do biodiesel pela técnica de produção de gás. DOI: 10.5433/p.1679-0359, v32, Suplp 2021, 2011.

MMA, Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/política-de-resíduos-sólidos>. Acessado em 13/05/2014.

MME, Ministério de Minas e Energia. Diretrizes de política de agroenergia. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acessado 03/03/2010.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 20, p. 848-889, 2006.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. *Revista Virtual Química* 3(5), p. 416-425, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova* 32 (3), p. 639-648, 2009.

MULLER, M. D. Produção de madeira para geração de energia elétrica numa plantação clonal de Eucalipto em Itamarandiba. Tese de Doutorado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2005.

MUSZYNSKA, G.; REIFER, I. The arginase inhibitor from sunflower seeds: purification and inhibitory properties. *Acta Biochemica Polonica* 17, p. 247-252, 1970.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 98, p. 49-58, 2002.

NDIAYE, P.M.; LANZA, M.; TAVARES, F.W.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D.; VLADIMIR OLIVEIRA, J. Phase behavior of olive and soybean oils in compressed propane and n-butane. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 23, p. 405-415, 2006.

NIETO, A.; BORRULL, F.; POCURULL, E.; MARCE, R.M. Pressurized liquid extraction: a useful technique to extract pharmaceuticals and personal-care products from sewage sludge, *Trends in Analytical Chemistry* 29, p. 752-764, 2010.

NIMET, G.; SILVA, E. A.; PALU, F.; DARIVA, C.; FREITAS, L. S.; NETO, A. M.; FILHO, L. C. Extraction of sunflower (*Heliantus annuus* L.) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling. *Journal of Chemical Engineering* 168, p. 262-268, 2011.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. *Energy Fuel* 17, p. 433-443, 2003.

OLIVEIRA, A. L. P. C. Termoconversão da fibra de dendê (*Elaeis S P*) empregando etanol supercrítico. Dissertação de Mestrado, UNIT/ITP/NUESC, Aracaju, SE, Brasil, 2012.

OLIVEIRA, C. M.; GARAVAZO, B. R.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of Rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil. *Journal of Food Engineering* 110 (3), p. 418-427, 2012.

OLIVEIRA, I. R.; CARVALHO H. W. L.; CARVALHO, C. G. P.; FERREIRA, F. M. B.; LIRA, M. A.; RANGEL, J. H. A. Avaliação de genótipos de girassol do ensaio final de primeiro ano no nordeste brasileiro, no ano agrícola de 2008. In: *Reunião nacional de pesquisa do girassol, 18º; simpósio nacional sobre a cultura de girassol. Anais*. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, p. 119-123, 2009.

OLIVEIRA, M. D. S.; MOTA, D. A.; BARBOSA, J. C. *et al.* Composição bromatológica e digestibilidade de ruminal in vitro de concentrados contendo diferentes níveis de torta de girassol. *Ciência Animal Brasileira*, Goiânia, 8(4), p. 629-638, 2007.

OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, O. V. Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa. Londrina: EMBRAPA – CNPSo, 27p., 2004.

PAUL, S.; MITTAL, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37, p. 635-662, 1997.

PEDERSSETTI, M. M. Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n- propano pressurizado. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, Brasil, 2008.

PEDERSSETTI, M. M.; PALU, F.; SILVA, E. A.; ROHLING, J. H.; FILHO, L. C.; DARIVA, C. Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering* 102, p. 189-196, 2011.

PEDREIROS, G. E. G.; SILVA, C. A.; BRIDI, A. M.; FONSECA, N. A. N.; PINHEIRO, J. W.; DOS SANTOS, J. M. J. Torta de girassol na alimentação de matrizes suínas em gestação e lactação. *Semana Ciências Agrárias* 30, p. 497-504, 2009.

PEI, X.; YUAN, X.; ZENG, G.; HUANG, H.; WANG, J.; LI, H.; ZHU, H., Co-liquefaction of microalgae and synthetic polymer mixture in sub and supercritical ethanol. *Fuel Processing Technology* 93, p. 35-44, 2012.

PENG, J.; CHEN, P.; LOU, H.; ZHENG, X. Up grading of bio-oil over aluminum silicate in supercritical ethanol. *Energy Fuels* 22, p. 3489-3492, 2008.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CAPRISTE, G. H. Temperature-dependent diffusion coefficient of oil from different sunflower seeds during extraction with hexane. *Journal of Food Engineering* 105 (1), p. 180-185, 2011.

PERES, J. R. R.; FREITAS JUNIOR, E.; GAZZONI, D. L. Biocombustíveis uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. *Revista de política agrícola*. Ano XIV, nº 1, Jan./Fev./Mar, p. 31-41, 2005.

PEREIRA, E. S.; PIMENTEL, P. G.; BOMFIM, M. A. D. Torta de girassol em rações de vacas em lactação: produção microbiana, produção, composição e perfil de ácidos graxos do leite. *Acta Scientiarum Animal Sciences* 33 (4), p. 387-394, 2011.

PÉREZ, M.G.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C.; *Biomass Bioenergy* 31, p. 222-242, 2007.

PERRUT, M.; CLAVIER J. Y.; POLETTTO, M.; REVERCHON, E. Mathematical modeling of sunflower seed extraction by supercritical CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (2), p. 430-435, 1997.

PERRUT, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, p. 4531-4535, 2000.

PESAGRO, Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.pesagro.rj.gov.br/downloads/maisnoticia_jul07.pdf. Acessado em 15/07/2007.

PETERSON, A. A.; VOGEL, F.; LACHANCE, R. P.; FROLING, M.; ANTAL, M. J.; TESTER, J. W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub and supercritical water technologies. *Energy Environ. Sci.* 1, p. 32-65, 2008.

PINELO, M.; RUBILAR, M.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, J. Extraction of antioxidant phenolics from almond hulls (*Prunus amygdalus*) and pine sawdust (*Pinus pinaster*). *Food Chemistry* 85, p. 267-273, 2004.

PINZI, S.; GARCIA, I.L.; GIMENEZ, F.J.L.; CASTRO, M.D.L.; DORADO, G.; DORADO, M.P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications, *Energy & Fuels* 23, p. 2325-2341, 2009.

PORTAS, A. A. O girassol na alimentação animal. Campinas: CATI/D SM, 2001.

PRUNTY, L. Influência da água e da população do solo no rendimento do girassol e na uniformidade híbridos do carrinho. *Agron Journal* 75, p. 745-749, 1983.

PUAH, C. W.; CHOO, Y. M.; MA, A. N.; CHUAH, C. H. Supercritical fluid extraction of palm carotenoids. *American Journal of Environmental Science* 1 (4), p. 264-269, 2005.

PUTUN, A.E.; KOÇKAR, O.M.; YORGUN, S.; GERGEL, H.F.; ANDRESEN, J.; SNAPE, C.E.; PUTUN, E. Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse: *Product yields and compositions Fuel Processing Technology* 46, p. 49-62, 1996.

QIANG, L.; XU-LAI, Y.; XI-FENG, Z. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *Journal Anal. Appl. Pyrolysis* 82, p. 191-198, 2008.

QU, Y.; WEI, X.; ZHONG, C.; Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water. *Energy* 28, p. 597-606, 2003.

QUITAIN, A. T.; SATO, N.; DAIMON, H.; FUJIE, K. Qualitative investigation on hydrothermal treatment of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) bark for production of useful chemicals. *Journal Agricultural and Food Chemistry* 51, p. 7926-7929, 2003.

QUISPE-CONDORI, S. Global yield isotherms and kinetic of artemisinin extraction from *Artemisia annua L* leaves using supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 36, p. 40-48, 2005.

REBOUÇAS, L. M. C.; SABINO, A. R.; NOGUEIRA, F. A. R.; ARAÚJO, O. R. P.; SANTANA, A. E. G. Separação de alquilfenóis por SPE em duas fases estacionárias diferentes, 4ª PDPETRO, Campinas, SP, 21 a 24 de outubro de 2007.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; ASSIS, R. P.; LIMA, U. A. Functional Properties of Sunflower seed meal obtained by ethanol extraction. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion* 44, p. 29-32, 1994.

REYES, F. G. R.; GARIBAY, C. B.; UNGARO, M. R. G.; TOLEDO, M. C. F. Girassol: cultura e aspectos químicos, nutricionais e tecnológicos, 86 p., Campinas: Fundação Cargil, 1999.

RIBEIRO, J. L.; CARVALHO, C. G. P. de. Girassol (*Helianthus annuus L.*) na região Meio-Norte do Brasil para a produção de biodiesel. (Embrapa Meio-Norte. Comunicado Técnico, 188), Teresina: Embrapa Meio-Norte, 4p., 2006.

ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos Teóricos e práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool”, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Introdução a química ambiental. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROCHA, J. D.; MESA PÉREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. [on line]. Disponível em: http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf. Acessado em: 20\10\2009.

ROCHA, J. D.; PEREZ, J. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho, Unicamp-SP Faculdade de Engenharia Agrícola, 2004.

RODRIGUES, C.E.C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium data for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water at 298.2 K, *Journal of Chemical and Engineering Data* 48, p. 367-373, 2003.

RODRIGUES, C.E.C.; PESSOA FILHO, P.A.; MEIRELLES, A.J.A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + α -oryzanol + tocopherols, *Fluid Phase Equilibria* 216, p. 271-283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2K. *Fluid Phase Equilibria* 261, p. 122-128, 2007.

SADRAS, V. O.; SALÃO, A. J. Quantificação da temperatura, do foto período e dos efeitos da população na área da folha da planta em colheitas do girassol. *Culturas Res.* 18, p. 185-196, 1988.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel* 88, p. 1307-1313, 2009.

SALGIN, U.; OKER, O.; CALIMLI, A. Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂: experiments and modeling, *Journal Supercrit. Fluids* 38, p. 326-331, 2006.

SAMANIEGO, M. R. P. Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2007.

SANCHEZ, M.E.; LINDAO, E.; MARGALEFF, D.; MARTINEZ, O.; MORAN, A. Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management. *Journal Anal. Appl. Pyrolysis* 85, p. 142-144, 2009.

SANGON, S.; RATANAVARAHA, S.; NGAMPRASERTSITH, S.; PRASASSARAKICH, P. Coal liquefaction using supercritical toluene–tetralin mixture in a semi-continuous reactor. *Fuel Process Technol* 87, p. 201-207, 2006.

SANTOS, C. J. R. Secagem de sementes de girassol via radiação infravermelho e convecção forçada de ar aquecido. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Sergipe, Brasil, 2009.

SASAKI, W. M.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Production of cellulose II from native cellulose by near and supercritical water solubilization. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, p. 5376-5381, 2003.

SASAKI, W. M.; GOTO, M. Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near, and supercritical water. *Chem Eng Process* 47, p.1609-1619, 2008.

SATO, T.; OSADA, M.; WATANABE, M.; SHIRAI, M.; ARAI, K. Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water. *Ind Eng Chem Res* 42, p. 4277-4282, 2003.

SAWANGKEAW, R.; TEERAVITUD, S.; BUNYAKIAT, K.; NGAMPRASERTSITH, S. Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: Effects of the alcohol to oil molar ratios on the biofuel chemical composition and properties. *Bioresource Technology* 102, p. 10704-10710, 2011.

SBARTAI, C. G.; LEYRIS, J.; RIGAL, L. Sunflower cake as a natural compositae: composition and plastic properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (23), p. 11198-11208, 2008.

SCHOLZE, B.; HANSER, C.; MEIER, D. *Journal Anal. Appl. Pyrol.* p. 58–59 e 387–400, 2001.

SCHOLZE, B.; MEIER, D. *Journal Anal. Appl. Pyrol* 60, p. 41-54, 2001.

SEBASTIÁN, S. L. Dearomatization of Antioxidant Rosemary Extracts by Treatment with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, p.13, 1998.

SHIE, J.L.; CHANG, C.Y.; TU, W.K.; YANG, Y.C.; LIAO, J.K.; TZENG, C.C.; LI, H.Y.; YU, Y.J.; KUO, C.H.; MAJOR, L.C.C. Products Obtained from Plasma Torch Pyrolysis of Sunflower-Oil Cake, *Energy & Fuels* 22, p. 75-82, 2008.

SHIE, J. L.; CHANG, C. C.; CHANG, C. Y.; TZENG, C. C.; WU, C. Y.; LIN, K. L.; TSENG, J. Y.; YUAN, M. H.; LI, H. Y.; KUO, C. H.; YU, Y. J.; CHANG, L. C. Co-pyrolysis of sunflower-oil cake with potassium carbonate and zinc oxide using plasma torch to produce bio-fuels. *Bioresource Technology* 102, p. 11011-11017, 2011.

SILVA, C. A.; PINHEIRO, J. W.; FONSECA, N. A. N. Grão de girassol na alimentação de suínos em crescimento e terminação: digestibilidade, desempenho e efeitos na qualidade da carcaça. *Semina* 24 (01), p. 93-102, 2003.

SILVA, C.; CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO FILHO, L. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. *Fuel Processing Technology* 91, p. 1274-1281, 2010.

SILVA, C.; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, p. 5304-5309, 2007.

SILVA, D. J.; QUEIROZ, A. C. Análise de alimentos. Métodos químicos e biológicos. 3ª edição. Editora: UFV (Universidade Federal de Viçosa), 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7ª edição, p. 70, Editora LTC, 2007.

SKOOG, DOUGLAS A.; HOLLER, F. JAMES NIEMAN, TIEOTHY A. Princípios de análise instrumental. 5ª edição. Bookman, 2002.

SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. (Eds.). Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods. AOAC, Champaign, IL, p. 17, 1995.

SOARES, B. M. C.; GAMARRA, F. M. C.; PAVIANI L. C.; GONCALVES, L. A. G.; CABRAL, F. A. Solubility of triacylglycerols in supercritical carbon dioxide, *Journal Supercrit. Fluids* 43, p. 25-31, 2007.

SOUZA G. B. Método alternativo para a determinação de fibra em detergente neutro e detergente ácido. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste - Boletim de Pesquisa 4, 1999.

SOUZA, O.; SILVA, I. E. Resíduos e subprodutos agroindustriais. Revista Veterinária In Foco, Aracaju – SE, 2002

SOVOVÁ, H. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation, *Journal Supercrit. Fluids* 33, p. 35-52, 2005.

SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Thermal decomposition study on Jatropha curcas L. waste using TGA and fixed bed reactor. *Journal Anal. Appl. Pyrolysis* 85, p. 155-162, 2009.

SRITI, J.; TALOU, T.; FAYE, M.; VILAREM, G.; MARZOUK, B. Oil extraction from coriander fruits by extrusion and comparison with solvent extraction processes, *Industrial Crops and Products* 33 (3), p. 659-664, 2011.

STREZOV, V.; EVANS, T. J.; HAYMAN, C. Thermal conversion of elephant grass (Pennisetum Purpureum Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal, *Bioresource Technology* 99, p. 8394-8399, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los, *Quim. Nova*, 32 (3), p. 768-775, 2009.

SUGANO, M.; TAKAGI, H.; HIRANO, K.; MASHIMO, K. Hydrothermal liquefaction of plantation biomass with two kinds of wastewater from paper industry. *J Mater Sci* 43, p. 2476-2486, 2008.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R., Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. *Fuel Processing Technology* 92, p. 1905-1909, 2011.

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. *Journal Supercrit. Fluids* 47, p. 583-590, 2009.

TERIGAR, B. G.; BALASUBRAMANIAN, S.; SABLIOV, C. M.; LIMA, M.; BOLDOR D. Soybean and rice bran oil extraction in continuous microwave system: From laboratory- to pilot-scale. *Journal of Food Engineering* 104, p. 208-217, 2011.

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; RAVINDRAN, H.; GUPTA, R. B.; FASINA, O.; TU, M.; FERNANDO, S. D. Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource Technology* 101, p. 8389-8395, 2010.

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy* 36, p. 2328-2342, 2011.

TREVINO, J.; REBOLE, A.; RODRIGUEZ, M.L. Nutritional effect of chlorogenic acid fed to growing broiler chicks. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 76, p. 156-160. 1998.

TSUZUKI, M. Effect of salinity on survival, growth, and oxygen consumption of the pink shrimp *Farfantepenaeus paulensis* (Pérez-Farfante, 1967). *Journal Shellfish Res.* 22 (2), p. 555-559, 2003.

USDA, United States Department of Agriculture [on line]. Disponível em: <http://usda.mannlib.cornell.edu/usda/nass/CropProd/2010s/2010/CropProd-05-11-2010.pdf>. Acessado em 10\02\ 2010.

USDA, United States Department of Agriculture [on line]. Disponível em: <http://www.ers.usda.gov/data/sdp>. Acessado em 10\05\2011.

USDA, United States Department of Agriculture [on line]. Disponível em: <http://www.ers.usda.gov/data/sdp>. Acessado em 24 \03\ 2014.

VALDEZ, P. J., DICKINSON, J. G., SAVAGE, P. E. Characterization of product fractions from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. and the influence of solvents. *Energy Fuels* 25, p. 3235-3243, 2011.

VIANNA, A.; VIEIRA, L. S. R.; NASCIMENTO, M. V. Manual de aplicação de sistemas descentralizados de geração de energia elétrica para projetos de eletrificação rural – Energia Biomassa – versão 1, 41 p. (Relatório Técnico ADG-A / PER - 789/00), Rio de Janeiro: CEPEL, 2000.

VIEIRA, O. V. Ponto de maturação ideal para colheita de girassol visando alta qualidade da semente. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2005.

VIEIRA, S. L.; PENZ JR, A. M.; LEBOUTE, E. M. A nutritional evaluation of a high fiber sunflower meal. *Journal applied Poultry Research* 1, p. 382-388, 1992.

VON MIIHLEN, C. Caracterização química de compostos nitrogenados do petróleo brasileiro e de óleos voláteis de plantas brasileiras usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, RS, Brasil, 2007.

WAKELYN, P. J.; WAN, P. J. Solvent extraction to obtain edible oil products. In: AKOH, C. C. (Ed.) *Handbook of functional lipids*. Boca Raton: CRN Press, 2006.

WAMPLER, T. *Applied Pyrolysis hand book*, 2ª Edição, CRC Press, Estados Unidos da América: Taylor & Francis Group, 2007.

WANG, C.; DU, Z.; PAN, J.; LI, J.; YANG, Z. Direct conversion of biomass to biopetroleum at low temperature. *Journal Anal. Appl. Pyrol.* 78, p. 438-444, 2007.

WANG, C.; PAN, J.; LI, J.; YANG, Z. Comparative studies of products produced from four different biomass samples via deoxy-liquefaction. *BioresourTechnol* 99, p. 2778-86, 2008.

WILSON, L.; YANG, W.; BLASIAK, W.; JOHN, G.; R. MHILU, C. F. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. *Energy Conversion and Management* 52, p. 191-198, 2011.

WONGKITTIPONG, R.; PRAT, L.; DAMRONGLERD, S.; GOURDON, C. Solid-liquid extraction of andrographolide from plants-experimental study, kinetic reaction and model. *Separation and Purification Technology* 40, p. 147-154, 2004.

XIAOLI, S.; ZHAO, Y.; ZHANG, R.; BI, J. Investigation on degradation of polyethylene oils in supercritical water. *Fuel Process Technol* 85, p. 1249-1258, 2004.

XIONG, W. M.; ZHU, M. Z.; DENG, L.; FU, Y.; GUO, Q. X., Esterification of organic acid in bio-oil using acidic ionic liquid catalysts. *Energy & Fuels* 23, p. 2278-2283, 2009.

XU, C.; ETCHEVERRY, T. Hydroliquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. *Fuel* 87, p. 335-345, 2008.

XU, C.; LAD, N. Production of heavy oils with high caloric values by direct liquefaction of woody biomass in sub/near-critical water. *Energy Fuels* 22, p. 635-642, 2008.

XU, C.; LANCASTER, J. Conversion of secondary pulp/paper sludge powder to liquid oil products for energy recovery by direct liquefaction in hot-compressed water. *Water Res* 42, p. 1571-1582, 2008.

XU, J.; JIANG, J.; DAI, W.; ZHANG, T.; XU, Y. Bio-oil upgrading by means of ozone oxidation and esterification to remove water and to improve fuel characteristics. *Energy & Fuels* 25, p. 1798-1801, 2011.

- YAMAZAKI, J.; MINAMI, E.; SAKA, S. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. *Journal Wood Sci.* 52, p. 527-532, 2006.
- YAN, Y.; XU, J.; LI, T. Ren. Liquefaction of sawdust for liquid fuel. *Fuel Process Technol* 60, p. 135-143, 1999.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, p. 1781-1788, 2007.
- YIN, S.; DOLAN, R.; HARRIS, M.; TAN, Z. Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: effect of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil. *Bioresource Technology* 101, p. 3657-3664, 2010.
- YOUNG, S.; SENSÖZ, S.; KOÇKAR, O. M. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. *Biomass and Bioenergy* 20, p. 141-148, 2001.
- YIN, S.; TAN, Z., Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions. *Applied Energy* 92, p. 234-239, 2012.
- YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. *Energy Fuels* 22, p. 46-60, 2008.
- YUAN, X. Z.; LI, H.; ZENG, G. M.; TONG, J. Y.; XIE, W. Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol-water and 2-propanol-water mixture, *Energy* 32, p. 2081-2088, 2007.
- YUAN, X. Z.; TONG, J. Y.; ZENG, G. M.; LI, H.; XIE, W. Comparative studies of products obtained at different temperatures during straw liquefaction by hot compressed water. *Energy Fuels* 23, p. 3262-3267, 2009.
- ZHANG, B.; KEITZ, M. V.; VALENTAS, K. Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials. *Journal Anal Appl Pyrolysis* 84, p. 18-24, 2009.
- ZHANG, H.; XIAO, R.; WANG, D.; HE, G.; SHAO, S.; ZHANG, J.; ZHONG, Z. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ Atmospheres. *Bioresource Technology* 102, p. 4258-4264, 2011.
- ZHANG, L.; XU, C. C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management* 51, p. 969-982, 2010.
- ZHANG, S. P.; YAN, U. J.; LI, T. C.; REN, Z. W. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology*, 96 (5), p. 545-550, 2005.
- ZHONG, C.; WEI, X. A comparative experimental study on the liquefaction of wood. *Energy* 29, p. 1731-1741, 2004.
- ZHOU, D.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; FU, H.; CHEN, J. Hydrothermal liquefaction of Macroalga *Enteromorpha prolifera* to bio-oil. *Energy Fuels* 24, p. 4054-4061, 2010.

ZENG, F.; LIU, W.; JIANG, H.; YU, H.Q.; ZENG, RAYMOND J.; GUO, Q. Separation of phthalate esters from bio-oil derived from rice husk by a basification– acidification process and column chromatography. *Bioresour.Technol.* 102 (2), p. 1982-1987, 2011.

ZOU, X.; QIN, T.; HUANG, L.; ZHANG, X.; YANG, Z.; WANG, Y. Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcoholic solvents. *Energy Fuels*, 23, p. 5213-5218, 2009.