

UNIVERSIDADE TIRADENTES - UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO PARA
APROVEITAMENTO INTEGRAL DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS ORIUNDOS DO GIRASSOL**

ARACAJU, SE - BRASIL.

FEVEREIRO DE 2015

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

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO PARA
APROVEITAMENTO INTEGRAL DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS ORIUNDOS DO GIRASSOL**

Autor: Osiris Ashton Vital Brazil

Orientadores: Renan Tavares Figueiredo, Dr.

Co-orientadores: Daniel Pereira da Silva, Dr.

Denise Santos Ruzene, Dr^a.

ARACAJU, SE - BRASIL.

FEVEREIRO DE 2015

ESTUDO E AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO PARA APROVEITAMENTO
INTEGRAL DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS ORIUNDOS DO GIRASSOL

Osiris Ashton Vital Brazil

TESE 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:



Dr. Renan Tavares Figueiredo (Orientador)



Dra. Denise Santos Ruzende (Co-orientadora)



Dr. Daniel Pereira da Silva (Co-Orientador)



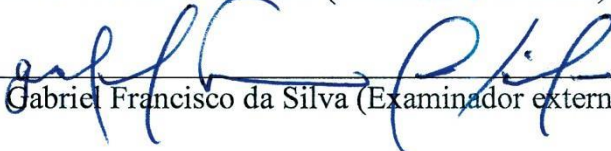
Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti (Examinadora interna)



Dra. Cleide Mara Faria Soares (Examinadora interna)



Dr. Ivênio Rubens de Oliveira (Examinador externo)



Dr. Gabriel Francisco da Silva (Examinador externo)

ARACAJU, SE - BRASIL.

FEVEREIRO DE 2015

Ficha Catalográfica

B794e Brazil, Osiris Ashton Vital
Estudo e avaliação de pré-tratamento para aproveitamento integral de resíduos lignocelulósicos oriundos do girassol /Osiris Ashton Vital Brasil; orientação [de] Profº. Dr. Renan Tavares Figueiredo, Profº. Daniel Pereira da Silva, Profª. Drª. Denise Santos Ruzene, Profº – Aracaju: UNIT, 2015.

147 p. il.:

Inclui bibliografia.
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)

1. Resíduos agrícolas. 2. Cultivo girassol. 3. Materiais lignocelulósicos. 4. Pré-tratamento. I. Figueiredo, Renan Tavares. (orient.). II. Silva, Daniel Pereira. (orient.). III. Ruzene, Denise Santos. IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 662.756.3:665.347.8

Agradecimentos

A Universidade Tiradentes - UNIT pela acolhida como aluno do Programa de Pós-graduação de Engenharia de Processos – PEP, ao nosso coordenador Prof. Álvaro Silva Lima pela atenção e apoio.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP pela estrutura de trabalho e apoio tecnológico dos laboratórios.

Aos professores do PEP com os quais tive a honra de conviver durante o doutorado: Cláudio Dariva, Cleide Mara Faria Soares, Eliane Bezerra Cavalcanti, Elton Franceschi, Giancarlo Richard Salazar, Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Manuela Souza Leite e Odélsia Leonor Sanchez de Alsina.

Aos meus orientadores: Renan Tavares Figueiredo, Daniel Pereira da Silva e Denise Santos Ruzene.

Aos colegas Jaci Lima Vilanova Neta e Nilton Oliveira Silva, pelo apoio na realização dos experimentos. A Thayse Mendes do Nascimento do DPE pela presteza no atendimento, a Ila Natielle Neres dos Santos, da Agência de Gestão da Inovação e Transferência de Tecnologia, pelo apoio na consecução da patente.

Ao pesquisador Hélio Wilson da Embrapa Tabuleiros Costeiros pelo apoio na realização dos ensaios agrícolas com o girassol.

Aos companheiros da COOPRASE, Lucas de Oliveira e João Gomes na instalação dos ensaios de girassol no Assentamento Jacaré-Curitiba.

A Profa. Cristiane Tavares, diretora da Faculdade São Luís de França, e o Prof. Jorge Luís coordenador do curso de administração pelo apoio.

Aos colegas de trabalho da Petrobras Biocombustível, que me apresentaram o universo da agricultura familiar.

Aos amigos Marcilio Andrade e Marcos Andrade pela atuação na colheita do girassol, Carlos Marcelo pela leitura previa do documento.

Ao professor Gabriel Francisco da UFS e ao Pesquisador Ivenio Rubens, da EMBRAPA, pela participação na banca.

E por fim, mas não menos importantes a minha família pelo apoio incondicional.

Resumo da Tese apresentada 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.

ESTUDO E AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTO PARA APROVEITAMENTO INTEGRAL DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS ORIUNDOS DO GIRASSOL

Osiris Ashton Vital Brazil

A necessidade de redução da dependência da energia fóssil e a expansão do conceito de biorrefinaria na lógica de uma nova civilização da biomassa levam ao aprofundamento do conhecimento sobre as características da biomassa e o leque de possíveis utilizações, onde os componentes da biomassa vegetal são separados em diferentes frações, podendo ser obtidos compostos macromoleculares de utilização comercial (celulose, hemicelulose e lignina), ou compostos simples como os açúcares (provenientes dos polissacarídeos) e fenólicos (provenientes da lignina). O girassol é uma das quatro culturas oleaginosas mais produzidas no mundo, com grandes áreas sendo dedicadas a sua produção, principalmente em países como Rússia, Ucrânia, França e Argentina. No Brasil, o cultivo de girassol (*Helianthus annuus L.*) tem expandido, principalmente para a produção de óleo comestível e biodiesel. Este trabalho visa responder a questionamentos sobre as quantidades de materiais lignocelulósicos obtidos em um hectare de girassol em relação a quatro diferentes tipos de cultivares de girassol bem como, a influência de dois diferentes pré-tratamentos físicos e químicos sobre duas cultivares, especificamente, para aproveitamento integral dos resíduos lignocelulósicos. O trabalho traz os resultados da caracterização da biomassa seca e o rendimento de matérias biomassa seca e de óleo de dezesseis diferentes cultivares de girassol cultivadas nas mesmas condições. Por fim, o trabalho aponta para a necessidade de atenção às especificidades da morfologia dos diferentes tipos de girassol quanto às características da biomassa lignocelulose na escolha dos pré-tratamento para aproveitamento integral de resíduos lignocelulósicos oriundos do cultivo do girassol.

Palavras-chave: Resíduos agrícolas, cultivo girassol, materiais lignocelulósicos, pré-tratamento.

Abstract of Thesis presented to the Graduate Program in the University Tiradentes Process Engineering as part of the requirements for the degree of Doctor of Process Engineering.

STUDY AND EVALUATION OF PRETREATMENTS FOR INTEGRAL USE OF LIGNOCELLULOSIC WASTES ORIGINATING FROM THE CULTIVATION OF SUNFLOWER

Osiris Ashton Vital Brazil

The need to reduce the dependence of fossil fuels and expand the biorefinery concept in the logic of a new biomass civilization leads to the deeper understanding of biomass characteristics and the range of possible uses, where the biomass plant components are separated into different fractions, yielding commercial use macromolecular compounds (cellulose, hemicellulose and lignin) or simple compounds such as sugars (polysaccharides derived) and phenol (from lignin). Sunflower is one of the four most produced oilseed crops in the world, with large areas being devoted to its production, especially in countries like Russia, Ukraine, France and Argentina. In Brazil, sunflower cultivation has expanded, mainly for the production of edible oil and biodiesel. This study aims to answer questions about the quantities of lignocellulosic materials obtained in a hectare of sunflower in relation to four different types of sunflower cultivars as well, the influence of two different physical and chemical pre-treatments on two cultivars specifically for use full of lignocellulosic residues. The paper presents the results of the characterization of dry biomass and yield of dry biomass materials and sixteen oil different sunflower cultivars grown the same conditions. Finally, the work points to the need for attention the specific morphology of the different types of sunflower on the characteristics of lignocellulosic biomass in the choice of pre-treatment for full use of lignocellulosic waste from sunflower cultivation.

Keywords: Agricultural waste, sunflower cultivation, lignocellulosic materials, pretreatment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Origem do girassol.....	16
2.2. Produção do girassol no mundo	17
2.3. Produção de girassol no Brasil.....	19
2.3.1. O girassol no Nordeste do Brasil.....	20
2.3.2. Complexo agro industrial do girassol no Brasil	21
2.3.2.1. Utilização do girassol na indústria de alimentos	23
2.3.2.2. Utilização do girassol na alimentação animal	25
2.3.2.3. Utilização ornamental do girassol	26
2.3.2.4. Utilização do girassol na produção de biocombustíveis	26
2.3.2.5. Girassol em rotação com outras lavouras	26
2.3.3. Produção de girassol pela agricultura familiar	27
2.4. Morfologia do girassol.....	30
2.4.1. Raiz	31
2.4.2. Caule.....	31
2.4.3. Folhas	32
2.4.4. Capítulos	33
2.4.5. Flores	33
2.4.6. Fruto	34
2.5. Fases do desenvolvimento da planta do girassol	35
2.6. Exigências edafoclimáticas da cultura do girassol.....	38
2.6.1. Efeitos da temperatura no desenvolvimento do girassol.....	39
2.6.2. Demanda hídrica do Girassol.....	40
2.6.3. Exigências do solo	41
2.7. Sistema de produção - lavoura de girassol	41
2.7.1. Preparo do solo.....	41
2.7.2. Semeadura.....	42
2.7.3. Controle de plantas daninhas	43
2.7.4. Adubação	43
2.8. Doenças.....	44
2.9. Pragas	45
2.10. Os resíduos agrícolas da lavoura do girassol.....	45
2.10.1. Produção de matéria seca pela lavoura de girassol	46
2.11. Composição Química dos Resíduos Lignocelulósicos	48
2.11.1. Celulose.....	52
2.11.2. Hemiceluloses.....	55
2.11.3. Lignina	57
2.12. Outras Substâncias	58
2.12.1. Pectinas	59
2.13. Estrutura e Ultraestrutura da Parede Celular Vegetal.....	59
2.14. Pré-tratamentos dos materiais lignocelulósicos	61
2.14.1. Hidrólise Ácida	64
2.14.1.1. Hidrólise com ácidos concentrados	65
2.14.1.2. Hidrólise com ácidos diluídos.....	65
2.14.1.3. Hidrólise enzimática.....	66
2.14.1.4. Tratamento hidrotérmico	66
2.14.1.5. Tratamento por auto-hidrólise	66
2.14.2. Extração alcalina	68
2.14.3. Deslignificação.....	69
2.14.3.1. Deslignificação Kraft	69
2.14.3.2. Deslignificação Organosolv.....	70
2.15. A utilização dos resíduos lignocelulósicos do girassol.....	71
2.15.1. Os resíduos da cabeça (capítulo) do girassol	72
2.15.2. Os resíduos de hastes (Caule e folhas) do girassol	73
3. OBJETIVO	75

3.1.	Objetivo Geral.....	75
3.2.	Específicos	75
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
4.1.	Ensaios de produtividade de girassol	76
4.1.1.	Análises do teor de óleo dos aquênios de girassol.....	83
4.1.2.	Avaliação estatística nos resultados e ensaios de produtividade de girassol	84
4.2.	Caracterização da composição lignocelulósica do material seco do girassol in natura.....	84
4.2.1.	Análises da composição química da haste e capítulo do girassol.....	85
4.2.2.	Hidrólise ácida.....	85
4.2.3.	Determinação de lignina insolúvel	86
4.2.4.	Determinação da lignina solúvel	86
4.2.5.	Determinação de lignina total.....	86
4.2.6.	Determinação do teor de cinzas.....	86
4.2.7.	Determinação do teor de extrativos	86
4.2.8.	Determinação de carboidratos.....	87
4.2.9.	Determinação do teor de ácido acético	87
4.2.10.	Determinação de Hidroximetilfurfural e Furfural	87
4.3.	Avaliação de pré-tratamentos para fracionamento das frações lignocelulósicas	87
4.3.1.	Pré-tratamento para a extração das hemiceluloses: extração alcalina.....	88
4.3.2.	Pré-tratamento para extração das hemiceluloses: auto-hidrólise	88
4.4.	Determinação de açúcares na pós-hidrólise.....	88
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1.	Avaliação do potencial produtivo de diferentes cultivares de girassol.....	89
5.1.1.	Avaliação do potencial produtivo da matéria seca, aquênios e óleo.	91
5.2.	Avaliação das frações de celulose, hemicelulose e lignina, contida na haste e no capítulo.....	93
5.3.	Pré-tratamentos	96
5.3.1.	Tratamento para Extração das Hemiceluloses: Extração Alcalina	96
5.3.2.	Tratamento para Extração das Hemiceluloses: Auto-hidrólise	97
5.4.	Avliação dos resíduos integrais do girassol.....	99
5.4.1.	Projeção da produção das frações lignocelulósica das quatro cultivares de girassol por hectares. ...	100
6.	CONCLUSÃO.....	103
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICE 1.....	124	
APÊNDICE 2.....	134	
APÊNDICE 3.....	146	
APÊNDICE 4.....	147	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. EVOLUÇÃO DO CULTIVO EM MILHÕES DE HECTARES (HA) E PRODUÇÃO EM TONELADAS (T) NO PERÍODO DE 2002 A 2011 (FAO, 2013; FAOSTAT, 2013).	18
FIGURA 2. EVOLUÇÃO DO CULTIVO EM HECTARES (HA) E PRODUTIVIDADE MÉDIA DO GIRASSOL EM (KG/HA), NO PERÍODO DE 2002 A 2011 (FAO, 2013; FAOSTAT, 2013).	18
FIGURA 3. PRINCIPAIS PAÍSES PARTICIPANTES DA PRODUÇÃO MUNDIAL DE GIRASSOL ENTRE 2002 A 2011 (FAO, 2013; FAOSTAT, 2013).	19
FIGURA 4. EVOLUÇÃO DO CULTIVO EM MILHARES DE HECTARES (HA) E PRODUÇÃO EM MILHARES DE TONELADAS (T) NO BRASIL, NO PERÍODO DE 2005 A 2012 (IBGE, 2013).	20
FIGURA 5. EVOLUÇÃO DA PRODUTIVIDADE EM (KG/HA) EM RELAÇÃO À ÁREA CULTIVADA COM O GIRASSOL NO BRASIL NO PERÍODO ENTRE 2005 A 2012 (IBGE, 2013).	20
FIGURA 6. COMPLEXO AGROINDUSTRIAL DO GIRASSOL. ADAPTADO DE LAZZAROTTO ET AL. (2005).	22
FIGURA 7. LAVOURA COLETIVA DE GIRASSOL COM 15 HECTARES NO ASSENTAMENTO JACARÉ-CURITUBA, POÇO REDONDO/SE 2010.	29
FIGURA 8. LAVOURA COLETIVA DE GIRASSOL COM 30 HECTARES NO ASSENTAMENTO CINCO DE JANEIRO, INDIAROBA / SE 2014.	29
FIGURA 9. CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DA PLANTA DO GIRASSOL CASTIGLIONI ET AL. (1997).	31
FIGURA 10. CORTE LATITUDINAL DA INFLORESCÊNCIA DO GIRASSOL ADAPTADO DE VITTA (2004) APUD CASTRO E FARIAS (2005).	33
FIGURA 11. ESQUEMA DE DISTRIBUIÇÃO DOS AQUÊNIO NO CAPÍTULO (CASTRO E FARIAS, 2005).	35
FIGURA 12. DESCRIÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FASES DE DESENVOLVIMENTO DO GIRASSOL, SEGUNDO SCHNEITER E MILLER (1981) APUD CASTRO E FARIAS (2005).	35
FIGURA 13. CICLO E PRINCIPAIS FASES DA CULTURA DO GIRASSOL, ADAPTADO DE CASTRO E FARIAS (2005).	37
FIGURA 14. ACÚMULO DE MATÉRIA SECA NOS DIFERENTES ÓRGÃOS DA PLANTA DE GIRASSOL (HELIO251) EM FUNÇÃO DA IDADE DA PLANTA. LONDRINA, 2004. ADAPTADO DE CASTRO E OLIVEIRA (2005) APUD CASTRO E FARIAS (2005).	46
FIGURA 15. ESQUEMA DA ESTRUTURA DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA, ADAPTADO DE SANTOS ET AL., 2012.	50
FIGURA 16. ESTRUTURA DA CELULOSE, PARTE CENTRAL DA CADEIA MOLECULAR (FENGEL E WEGENER, 1989).	52
FIGURA 17. DIFERENTES VISÕES DO MODO DE DISTRIBUIÇÃO DA CELULOSE CRISTALINA E AMORFA NA MICROFIBRILA. A: CELULOSE CRISTALINA ESTÁ NO CENTRO DA MICROFIBRILA E É ENVOLTA PELO SUBSTRATO AMORFO. B: AS REGIÕES	

CRISTALINAS E AMORFAS SÃO REPETIDAS AO LONGO DA DIMENSÃO HORIZONTAL. (RABELO, 2010)	53
FIGURA 18. REAÇÕES DE HIDRÓLISE DA CELULOSE. R E R' SÃO AS SEMICADEIAS DO POLÍMERO DE CELULOSE. A LIGAÇÃO EM ZIG-ZAG REPRESENTA A LIGAÇÃO β -D (1,4) GLICOSÍDICA. (BEGUIN E AUBERT, 1994).	54
FIGURA 19. ESTRUTURA DOS MONOSSACARÍDEOS D AS HEMICELULOSES (FENGEL E WEGENER, 1989).	56
FIGURA 20. PRECURSORES DA BIOSÍNTESE DA LIGNINA (FENGEL E WEGENER, 1989).	58
FIGURA 21. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA MORFOLÓGICA DA CÉLULA, PAREDE SECUNDÁRIA E A RELAÇÃO DA LIGNINA, HEMICELULOSE, E CELULOSE NA PAREDE SECUNDÁRIA DA CÉLULA. DIÂMETRO DA CÉLULA DE APROXIMADAMENTE 25 μ M (KIRK E CULLEN, 1998).	60
FIGURA 22. ASSOCIAÇÃO ENTRE AS TRÊS FRAÇÕES PRINCIPAIS (CELULOSE, HEMICELULOSE E LIGNINA) DA PAREDE VEGETAL (CANILHA ET AL., 2009).	61
FIGURA 23. ESQUEMA DE TRATAMENTO EM MATERIAL LIGNOCELULÓSICOS, ADAPTADO DE MOOD ET AL., 2013.	62
FIGURA 24. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRATAMENTO E POSSÍVEIS COMPONENTES TÓXICOS GERADOS, ADAPTADO DE PHITSUWAN ET AL., 2013.	63
FIGURA 25. SAPONIFICAÇÃO DO COMPLEXO LIGNINA-CARBOIDRATOS COM BASE. ADAPTADO DE HU E RAGAUŠKAS, 2012.	68
FIGURA 26. MAPA DE SOLO DO MUNICÍPIO DE POÇO REDONDO SERGIPE, INDICANDO O LOCAL DOS ENSAIOS (CIRCUNDADO EM AMARELO). ADAPTADO DA EMBRAPA SOLOS (ACESSADO EM 2013).	77
FIGURA 27. ÁREA EXPERIMENTAL COM 64 ENSAIOS DE GIRASSOL INSTALADOS, 16 CULTIVARES COM 4 REPETIÇÕES EM LOTE DE ASSENTADO DA REFORMA AGRÁRIA NO ASSENTAMENTO JACARÉ-CURUTIBA, MUNICÍPIO DE POÇO REDONDO, SERGIPE (AGOSTO DE 2012).	78
FIGURA 28. PREPARO DO SOLO COM ARADO DE DISCO.	79
FIGURA 29. ÁREA EXPERIMENTAL PREPARADA ANTES DO PLANTIO MUNICÍPIO DE POÇO REDONDO SERGIPE.	79
FIGURA 30. ÁREA EXPERIMENTAL CONTROLE MECÂNICO DE PLANTAS INVASORAS E IRRIGAÇÃO DE SALVAÇÃO COM SISTEMA DE MANGUEIRAS SANTENO.	80
FIGURA 31. PROCEDIMENTO DE MEDIDA DA ALTURA DAS PLANTAS NO MOMENTO DA COLHEITA.	81
FIGURA 32. PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO DE DIÂMETRO E CIRCUNFERÊNCIA DOS CAPÍTULOS.	82
FIGURA 33. SEPARAÇÃO DOS AQUÊNIO DO CAPÍTULO COM SEPARADOR AQUÊNIO DE GIRASSOL DESENVOLVIDO DURANTE A REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS E POSTERIORMENTE DEPOSITADO PATENTE: BR 20 2015 005197 8.	82
FIGURA 34. PESAGEM DO MATERIAL COLHIDO SEPARADAMENTE (GRÃOS, HASTES E CAPÍTULO).	83

FIGURA 35. PRODUÇÃO DE BIOMASSA SECA NA FORMA DE HASTES E CAPÍTULOS SEM AQUÊNIOS EM QUILOGRAMAS POR HECTARE. PERCENTUAL DA BIOMASSA NA HASTE (■) E PERCENTUAL DA BIOMASSA NO CAPÍTULO (■).	92
FIGURA 36. PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE HEMICELULOSES (■) E CELULOSE (■) REMOVIDAS APÓS TRATAMENTO DE EXTRAÇÃO ALCALINA A 55 °C POR 1 H, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NaOH.	97
FIGURA 37. PORCENTAGEM DE HEMICELULOSES (■) E CELULOSE (■) REMOVIDA APÓS TRATAMENTO DE AUTO-HIDRÓLISE A 185 °C EM FUNÇÃO DO TEMPO, DA BIOMASSA DA HASTE E CAPÍTULOS DO GIRASSOL M734.....	98
FIGURA 38. PORCENTAGEM DE HEMICELULOSES (■) E CELULOSE (■) REMOVIDA APÓS TRATAMENTO DE AUTO-HIDRÓLISE A 185 °C EM FUNÇÃO DO TEMPO, DA BIOMASSA DA HASTE E CAPÍTULOS DO GIRASSOL EMBRAPA 122.	98
FIGURA 39. TEORES DE CELULOSE (■), HEMICELULOSE (■), LIGNINA (■) DOS RESÍDUOS INTEGRAIS DE QUATRO CULTIVARES DE GIRASSOL HELIANTHUS ANNUUS L.....	100
FIGURA 40. RENDIMENTO EM KG.HA ⁻¹ DE CELULOSE (■), HEMICELULOSE (■), LIGNINA (■) DOS RESÍDUOS INTEGRAIS DE QUATRO CULTIVARES DE GIRASSOL HELIANTHUS ANNUUS L.....	101

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE GIRASSOL EM TEOR PERCENTUAL (G/100G). ADAPTADO DE (MANDARINO, 2005) E (ANVISA, 1999).	24
TABELA 2. COMPOSIÇÃO MÉDIA APROXIMADA DA TORTA DE GIRASSOL, SEGUNDO DADOS OBTIDOS DE DIFERENTES PUBLICAÇÕES (BONI ET AL., 1987; BAUTISTA ET AL., 1990; PARRADO E BAUTISTA, 1993; DOMINGUEZ ET AL., 1995; DE RAMACHANDRAN ET AL., 2007; GENEAU-SBARTAÏ ET AL., 2008 APUD LOMASCOLO, 2012).	25
TABELA 3. VALORES E ANÁLISES DE VARIÂNCIA DE RENDIMENTO DE GRÃOS (KG HA ⁻¹), OBTIDAS NO ASSENTAMENTO JACARÉ-CURITUBA, POÇO REDONDO-SERGIPE, 2010 (ADAPTADO DE CARVALHO ET AL., 2012).	28
TABELA 4. VARIAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS AGRONÔMICAS DO GIRASSOL, ADAPTADO DE LEITE ET AL. (2005).	38
TABELA 5. PRODUÇÃO MÉDIA DE MATÉRIA VERDE E DE MATÉRIA SECA DE CULTIVARES DE GIRASSOL, ADAPTADO DE TOMICH ET AL. (2004).	47
TABELA 6. COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS ADAPTADO DE (RUIZ ET AL., 2013) E (ANWAR ET AL., 2014).	51
TABELA 7. DIFERENÇAS ENTRE CELULOSE E HEMICELULOSE (BIANCHI, 1995).	57
TABELA 8. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS POLISSACARÍDEOS DA BIOMASSA (BON ET AL., 2008).	61
TABELA 9. SOLVENTES ORGÂNICOS, CATALISADORES E MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS QUE PODEM SER USADOS NA DESLIGNIFICAÇÃO ORGANOSOLV (YOUNG E AKHTAR, 1998; SARKANEN, 1990).	71
TABELA 10. TRABALHOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO DO GIRASSOL.	72
TABELA 11. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CABEÇA DE GIRASSOL EXPRESSO EM RELAÇÃO AO PESO SECO DA MATÉRIA (%) (MARECHAL E RIGAL, 1999).	73
TABELA 12. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE HASTES DE GIRASSOL EXPRESSO EM RELAÇÃO AO PESO SECO DA MATÉRIA (%) (MARECHAL E RIGAL, 1999).	74
TABELA 13. RESULTADO DA ANÁLISE DE SOLO SIMPLES COMPOSTA NA PROFUNDIDADE ENTRE 0 A 20 CM, ANALISADA EM 03/05/2012.	77
TABELA 14. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE 16 CULTIVARES DE GIRASSOL QUANTO À PRODUÇÃO DE MATÉRIA SECA, AQUÊNIOS E ÓLEO (DISTRIBUÍDOS POR RENDIMENTO DE GRÃOS).	90
TABELA 15. COMPOSIÇÃO DAS PAREDES CELULAR DAS HASTES DAS PLANTAS (% EM BASE SECA) DE QUATRO VARIEDADES DE GIRASSOL <i>HELIANTHUS ANNUUS L.</i>	94
TABELA 16. COMPOSIÇÃO DAS PAREDES CELULAR DOS CAPÍTULOS DAS PLANTAS (% EM BASE SECA) DE QUATRO VARIEDADES DE GIRASSOL <i>HELIANTHUS ANNUUS L.</i>	95
TABELA 17. RENDIMENTOS DE PRODUTOS E COOPERODUOS DA BIOMASSA DE QUARO CULTIVARES DE GIRASSOL <i>HELIANTHUS ANNUUS L.</i>	102

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

O interesse pela utilização da biomassa com fins energéticos aumentou com a preocupação ambiental e a neutralização da emissão de carbono. A matriz energética mundial demonstra que o uso da biomassa representa 10% do consumo de energia primária, o equivalente 1337,1 milhões de toneladas de petróleo em 2013 (IEA, 2014).

No Brasil a utilização da biomassa representou 23,24% do consumo final de energia em 2013 (BRASIL, 2014). O País é reconhecido pelo grande potencial agrícola e um dos maiores produtores de oleaginosas do mundo (USDA, 2008).

A utilização de biocombustíveis no Brasil recebe forte indução através de política pública desde 1975 com o Programa Nacional de Álcool – Proálcool. Em 2005 foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – PNPB. Este programa foi criado com foco na inclusão da agricultura familiar do Nordeste, semiárido. Entre as culturas oleaginosas produzidas pela agricultura familiar para a transformação em biodiesel o girassol tem sido considerada como alternativa em virtude da boa produtividade nas condições agroclimáticas do Brasil (BERGMANN *et al.*, 2013; CARVALHO *et al.*, 2013). Em Sergipe o girassol tem sido cultivado por agricultores familiares desde 2009 e os aquênios comercializados para a produção do biodiesel com Petrobras Biocombustível.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) estuda a produção do girassol no estado de Sergipe desde 2007, e vem obtendo resultados em torno 2000 kg.ha⁻¹, superior à média nacional de 1500 kg.ha⁻¹ (CARVALHO *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2011).

A cultura do girassol é considerada como uma alternativa energética, devido às possibilidades do aproveitamento da sua biomassa. O aproveitamento energético do girassol já foi estudado na combustão direta ou em briquetes, pirolise e no aproveitamento do óleo das extraído das sementes.

Uma alternativa para o aproveitamento integral do girassol na produção de biocombustíveis são as biorefinarias com a produção de bioetanol (VISSER *et al.*, 2011; RUIZ *et al.*, 2012).

Apesar da importância mundial do girassol como oleaginosa, cultivado em 26 milhões de hectares em 2013, ainda são poucos os estudados quanto às características químicas da sua biomassa dos seus resíduos. Alguns estudos recentes tratam da caracterização da haste do girassol e dos efeitos de pré-tratamentos físicos, químicos e biológicos sobre as características lignocelulosica desta biomassa (RUIZ *et al.*, 2006; RUIZ *et al.*, 2008; DÍAZ *et al.*, 2011; RUIZ *et al.*, 2012; RUIZ *et al.*, 2013). Estes trabalhos descrevem um único acesso de girassol e não estabelecem o rendimento das frações lignocelulosicas por hectare, fazendo referência à quantidade de biomassa produzida ente 3-7 t.ha⁻¹ sendo 10% da biomassa contida nos capítulos (MARECHAL e RIGAL, 1999).

ZIEBELL *et al.* (2013), investigaram diferenças na química da parede celular e os padrões de crescimento de oito acessos de *Helianthus* como primeiro passo na compreensão do potencial de girassol, como uma fonte de biomassa lignocelulósica para a produção de biocombustíveis. E aponta a importância da quantificação dos rendimentos dos açúcares e lignina por hectare. O conhecimento das características da composição lignocelulósicos é de extrema importância para a utilização dos resíduos do girassol em um processo de bioconversão uma vez que, são fundamentais para a determinação das condições de pré-tratamento da matéria-prima bem como, para melhorar a liberação de açúcares tanto a partir da hemicelulose como das frações de celulose (RUIZ *et al.*, 2006).

O trabalho aqui descrito parte da hipótese que diferentes genótipos de girassol *Helianthus annuus* L., apresentam diferentes características de rendimento (kg.ha⁻¹) de material lignocelulósico (celulose, hemicelulose e lignina) e variações aos efeitos no rendimento quando os resíduos são submetidos às mesmas condições de pré-tratamento. A verificação desta hipótese é importante para possibilitar o aproveitamento integral de resíduos lignocelulósicos oriundos do cultivo do girassol.

O estudo foi realizado com o plantio de 16 cultivares de girassol *Helianthus annuus* L., nas mesmas condições para análise da produção de aquênios e rendimento em óleo. Posteriormente foram analisados as características lignocelulósica dos resíduos (hastes e capítulos) e os rendimentos de celulose, hemicelulose e lignina de quatro cultivares escolhidas pelo rendimento em óleo e biomassa. Dando seguimento, foram testados os efeitos de dois pré-tratamentos (auto-hidrolise e extração alcalina) em duas cultivares para avaliar os efeitos dos pré-tramentos sobre o rendimento da extração de hemicelulosas.

Este trabalho pretende responder a questionamentos sobre as quantidades de materiais lignocelulósicos obtidos em um hectare de girassol em relação a diferentes tipos de

cultivares, bem como a influencia de dois diferentes pré-tratamentos físicos e químicos para aproveitamento integral dos resíduos lignocelulósicos de diferentes cultivares de girassol, dentro de uma lógica de biorrefinarias, tendo como propósito central o estudo e a avaliação das características das hastes e capítulos do girassol e os efeitos da etapa de pré-tratamentos físicos e químicos que podem ser utilizados para o aproveitamento integral das frações lignocelulósicas da biomassa do girassol cultivado.

O trabalho está estruturado em sete capítulos, sendo o capítulo 1 a introdução; o capítulo 2 apresenta a revisão da literatura, iniciada pela perspectiva do girassol como cultura agrícola, descrevendo aspectos morfológicos e de cultivo da planta, bem como características lignocelulósicas de seus resíduos e pré-tratamentos para aproveitamento integral de matérias lignocelulósicas. O capítulo 3 apresenta os objetivos gerais e os específicos da pesquisa. O capítulo 4 apresenta a parte metodológica utilizada nos ensaios de produtividade e rendimento em óleo, os métodos de caracterização da biomassa seca das hastes e capítulos do girassol tendo como referência os procedimentos do *National Renewable Energy Laboratory – NREL*. O capítulo traz ainda os métodos de pré-tratamento utilizados – auto-hidrólise e extração alcalina. O capítulo 5, apresenta os resultados e discussão sistematizadas em quatro grupos: resultado dos ensaios de produtividade; caracterização da biomassa; avaliação dos pré-tratamentos e rendimento de açúcares. O capítulo 6 apresenta as conclusões, e o capítulo 7 as referências bibliográficas. Além destes capítulos três apêndices, sendo dois contextos produzidos durante a pesquisa e um com dados de resultados de dois pré-tratamentos.

Capítulo II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O termo girassol (*Helianthus annuus L.*) explica não só o nome comum como o nome botânico da planta, tendo em vista que o gênero deriva do grego *helios*, que significa sol, e de *anthus*, que significa flor, ou "flor do sol", sendo, portanto, uma referência à característica da planta de girar sua inflorescência seguindo o movimento do sol (CASTRO e FARIAS, 2005).

Neste capítulo se faz uma revisão sobre o aproveitamento integral dos resíduos do girassol iniciando pela compreensão da origem e produção do girassol no mundo, passando pelo complexo agroindustrial do girassol, característica da planta e do seu cultivo, resíduos agrícolas gerados, características lignocelulósicas dos resíduos, além de etapas de pré-tratamento para aproveitamento integral da porção aérea da planta como insumos para processo de biorrefinarias.

2.1. Origem do girassol

O cultivo de girassol ao longo da história sofreu interessantes mudanças, influenciado pela importância econômica das suas sementes e da beleza da inflorescência que acompanha o sol, fatores que influenciaram a dispersão da produção de girassol e em todo o mundo (PUTT, 1997).

Durante muito tempo houve divergência sobre a localização do centro de origem do girassol (DALL'AGNOL *et al.*, 2005), recentemente tornou-se consenso que o girassol é originário do norte da América (LEITE e AMORIM, 2002), dado aos vestígios mais antigos da domesticação do girassol terem sido obtidos a partir de aquênios carbonizados encontrados na região de *San Andrés, Tabasco*, na costa do Golfo do México (LENTZ *et al.*, 2001).

O girassol nativo da América do Norte foi domesticado primeiro pelos índios que o usaram como alimento e medicamento, bem como para a pintura corporal em cerimônias. Evidências arqueológicas indicam que os índios começaram a cultivar e utilizar girassol ao redor de 2300 a.C., significando uma provável domesticação do girassol anteriormente ao do milho, do feijão e da abóbora.

As sementes de girassol geralmente eram misturadas a farinha em sopas e refeições ou até mesmo usado como “café” em tempos antigos. Casca de girassol e pétalas foram utilizadas para a preparação de corantes, enquanto que o óleo de girassol foi utilizado no cozimento e tratamento de cabelo além de fins medicinais, como tratamento de verrugas e mordidas de cobra, entre outros usos. O girassol era também um símbolo da divindade solar para algumas tribos americanas (HEISER, 1976).

O girassol foi levado para a Europa pelos exploradores espanhóis em 1500 e foi utilizado para fins ornamentais e medicinais. Depois de grandes esforços de criação para aumentar o teor de óleo na Rússia, em meados do século XX, se transformou em planta essencial com identidade mundial. Passou a ser produzido em quantidade em várias partes do mundo depois da descoberta de seu citoplasma estéril masculino (CMS), que combinado com a restauração da fertilidade por genes nucleares permitiu a produção comercial de sementes híbridas (HEISER, 1976; KAYA *et al.*, 2012).

No Brasil, os primeiros registros de cultivo comercial do girassol são do início do século XX no estado de São Paulo, enquanto no Rio Grande do Sul, o cultivo comercial iniciou no final da década de 1940 (DALL’AGNOL *et al.*, 2005).

2.2. Produção do girassol no mundo

O girassol é uma das oleaginosas mais importantes do mundo, junto com a soja, canola e algodão, contribuindo consideravelmente para o mercado de óleo vegetal comestível. Embora tenha se originado na América do Norte, no século XX, a produção do girassol se desenvolveu principalmente na região do Mar Negro onde há mais da metade de toda produção mundial e da área plantada (KAYA *et al.*, 2006).

Segundo dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO, 2013), setenta e dois países produzem girassol no mundo, estes países no período entre 2002 e 2011 cultivaram 233 milhões de hectares e produziram cerca de 308 milhões de toneladas de grãos de girassol. A Figura 1 apresenta a área plantada e o volume de girassol produzido no mundo entre 2002 a 2011, a Figura 2, apresenta a evolução da produtividade no mesmo período. Desta produção, aproximadamente 84% ocorreram em doze países. Na Figura 3, onde é apresentada a produção dos principais países dentro do período de 2002 a 2011, fica evidente a importância da Rússia, Hungria e Argentina na produção mundial de girassol no período.

Em 2002 foram produzidos, segundo o FAOSTAT (2013), 19,6 milhões de hectares, com produtividade média de $1.254,41 \text{ kg.ha}^{-1}$, sendo que em 2011 foram produzidos 26 milhões de hectares, com produtividade média de $1.543,44 \text{ kg.ha}^{-1}$, significando um aumento de 19% em produtividade média.

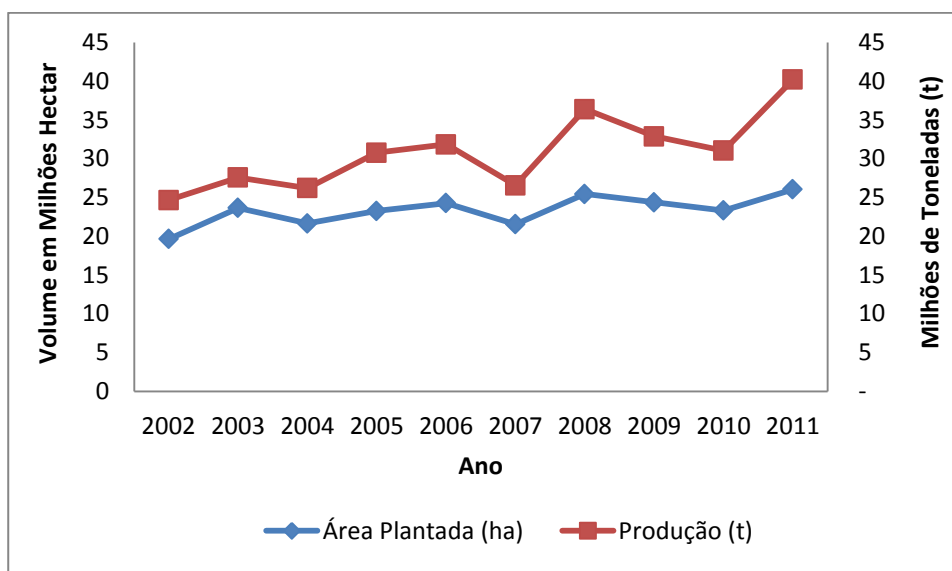


Figura 1. Evolução do cultivo em milhões de hectares (ha) e produção em toneladas (t) no período de 2002 a 2011 (FAO, 2013; FAOSTAT, 2013).

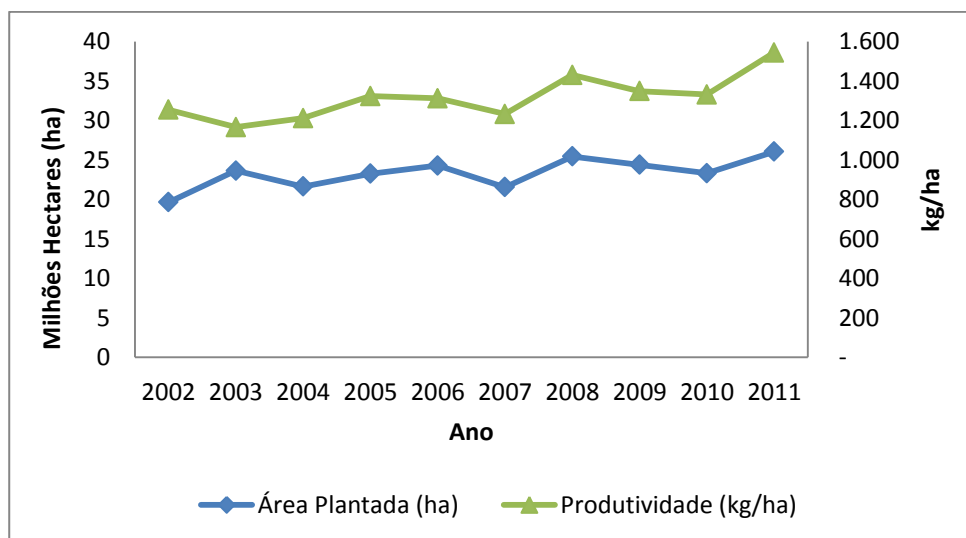


Figura 2. Evolução do cultivo em hectares (ha) e produtividade média do girassol em (kg/ha), no período de 2002 a 2011 (FAO, 2013; FAOSTAT, 2013).

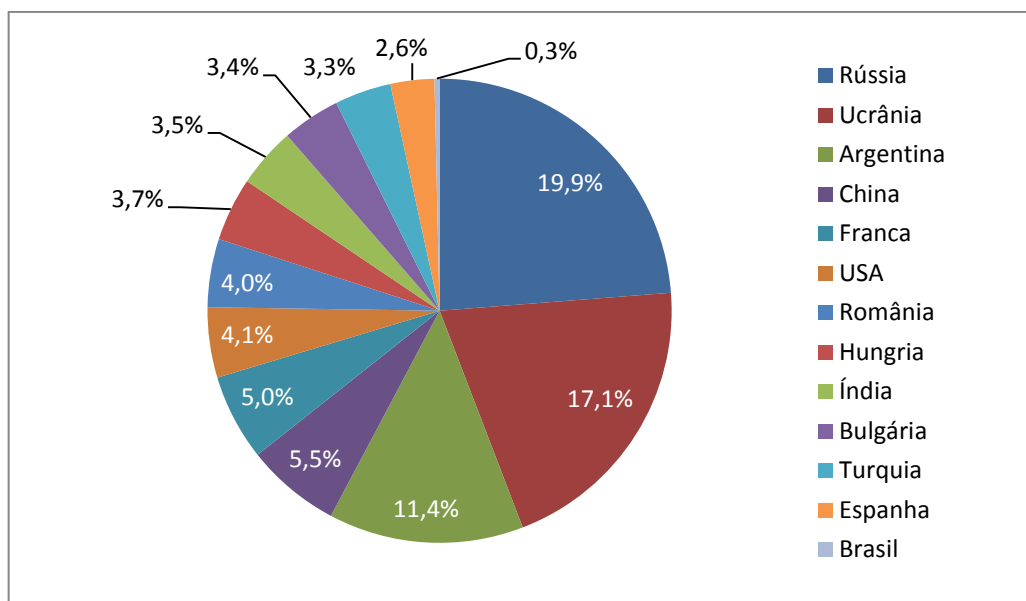


Figura 3. Principais países participantes da produção mundial de girassol entre 2002 a 2011 (FAO, 2013; FAOSTAT, 2013).

2.3. Produção de girassol no Brasil

A produção de girassol no Brasil tem variado tanto na área quanto na quantidade, por ser uma cultura caracterizada como safrinha, ainda não se estabeleceu claramente dentro das estratégias de produção agrícola do agronegócio (LAZZAROTTO *et al.*, 2005). Na Figura 4, pode ser visto dados obtidos pela cultura do girassol no Brasil referente à evolução da produção e do volume da área ocupada anualmente. A Figura 5 apresenta a evolução da produtividade média em relação à área cultivada com girassol, entre os anos de 2005 a 2012 (IBGE, 2013).

Apesar do decréscimo no plantio de girassol no Brasil entre os anos de 2008 a 2010 a cultura tem grande perspectiva de avanço no agronegócio, tanto como cultura principal para a produção de óleo para a alimentação, como em safrinha para a produção de biodiesel, no Centro-Oeste. O girassol tem fortes possibilidades de ter sua área de produção expandida no Nordeste em duas frentes: a) produção pela agricultura familiar no semiárido para a produção de biodiesel, e; b) em rotação com a cana-de-açúcar a cada cinco safras. Em ambos os casos com enfoque principal a indústria de energia.

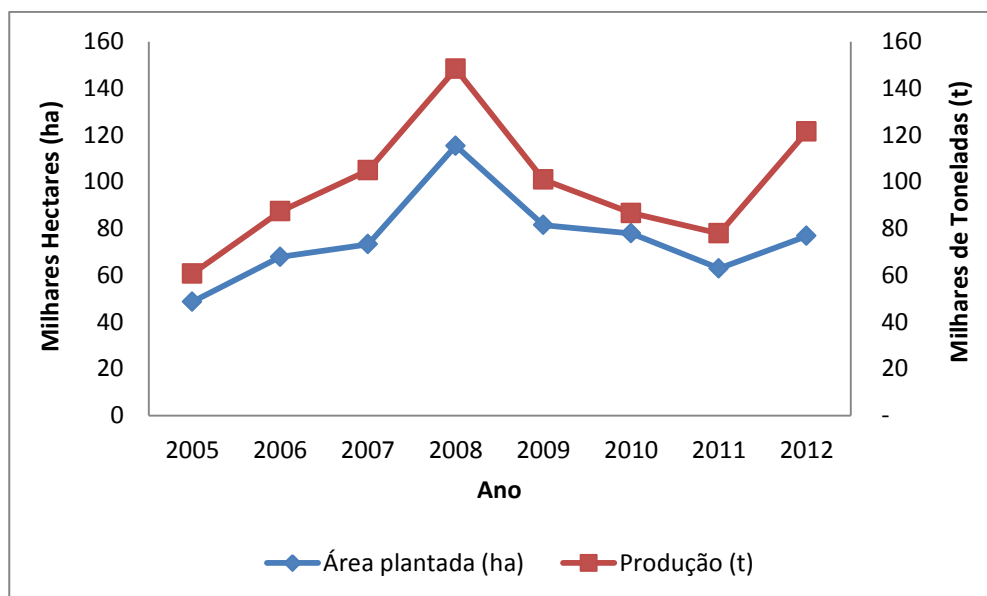


Figura 4. Evolução do cultivo em milhares de hectares (ha) e produção em milhares de toneladas (t) no Brasil, no período de 2005 a 2012 (IBGE, 2013).

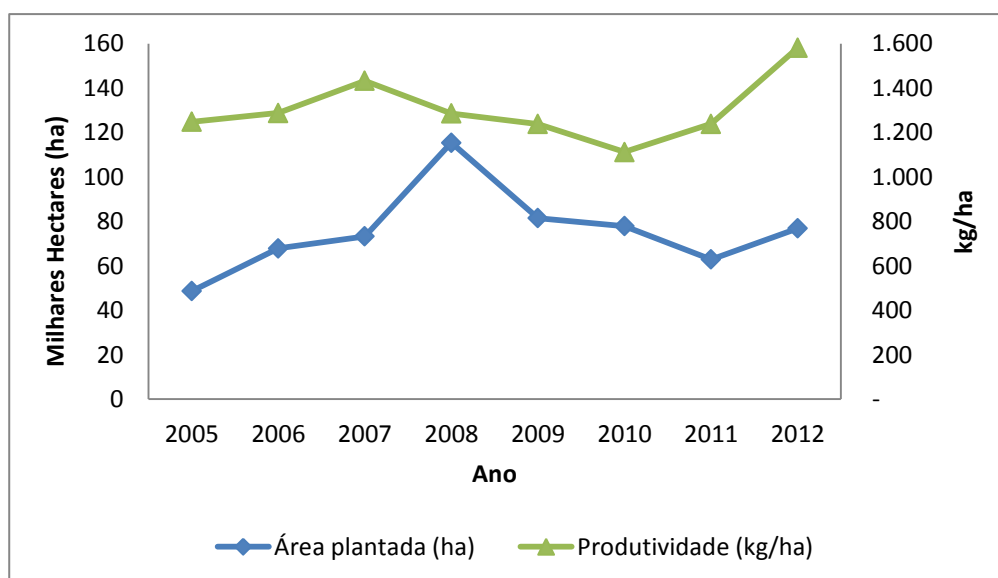


Figura 5. Evolução da produtividade em (kg/ha) em relação à área cultivada com o girassol no Brasil no período entre 2005 a 2012 (IBGE, 2013).

2.3.1. O girassol no Nordeste do Brasil

No Nordeste Brasileiro existem boas condições para o cultivo do girassol, inclusive com possibilidade de ser cultivado pela agricultura familiar e ter perspectivas de uma melhor exploração futura (CARVALHO *et al.*, 2008).

Existe um mercado crescente para a aquisição do produto, quer seja por indústrias do setor de óleo comestível, quer seja para atender a demanda de matéria-prima na produção de biodiesel, farelos, etc. Em função disto, o setor fica no aguardo de uma melhor remuneração do produto, acompanhado por uma maior demanda (CARVALHO *et al.*, 2007).

As primeiras pesquisas realizadas pela EMBRAPA Meio-Norte, no Piauí em 1988, permitiram concluir que as condições da região são favoráveis ao cultivo, pois a produtividade média obtida nos ensaios, no período de 1988 a 1998, variou de 1.500 a 2.588 kg.ha⁻¹, sendo consideradas satisfatórias para viabilizar a implantação da cultura na região. A partir do ano 2000, os trabalhos se multiplicaram na região, como exemplo, na Bahia, com o plantio das variedades Catissol 01 e EMBRAPA 122, com as quais se obteve rendimentos médios de até 2.650 kg.ha⁻¹, e em Pernambuco, no ano de 2002, com informações de plantio comercial em Custódia, Mesorregião do Sertão, com precipitações entre 500 a 700 mm, onde se atingiu um rendimento de 2.000 kg.ha⁻¹, ficando evidente que o girassol apresentou uma boa tolerância às estiagens (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Além disso, em 2006 e 2007, as pesquisas desenvolvidas pela EMBRAPA, chegaram a produtividades superiores aos 3.000 kg.ha⁻¹ na região Agreste em diferentes estados do Nordeste (OLIVEIRA *et al.*, 2007). O plantio de girassol iniciou em Sergipe em 2008 pela agricultura familiar, sendo o seu fomento realizado pela Rede Sergipe Biodiesel, coordenada pelo Parque Tecnológico de Sergipe (VITAL BRAZIL *et al.*, 2008; 2009).

2.3.2. Complexo agro industrial do girassol no Brasil

No Brasil o complexo agroindustrial do girassol ainda está em fase de consolidação, isso devido a sua produção, seu processamento e consumo, bem como dos seus principais derivados (óleo e farelo), ainda estar muito abaixo do potencial (LAZZAROTTO *et al.*, 2005). Dentro deste contexto, torna-se importante salientar que o complexo agroindustrial do girassol é constituído de quatro setores: i) suprimento agrícola; ii) produção agrícola; iii) processamento; e iv) distribuição e consumo, como podem ser observados na Figura 6.

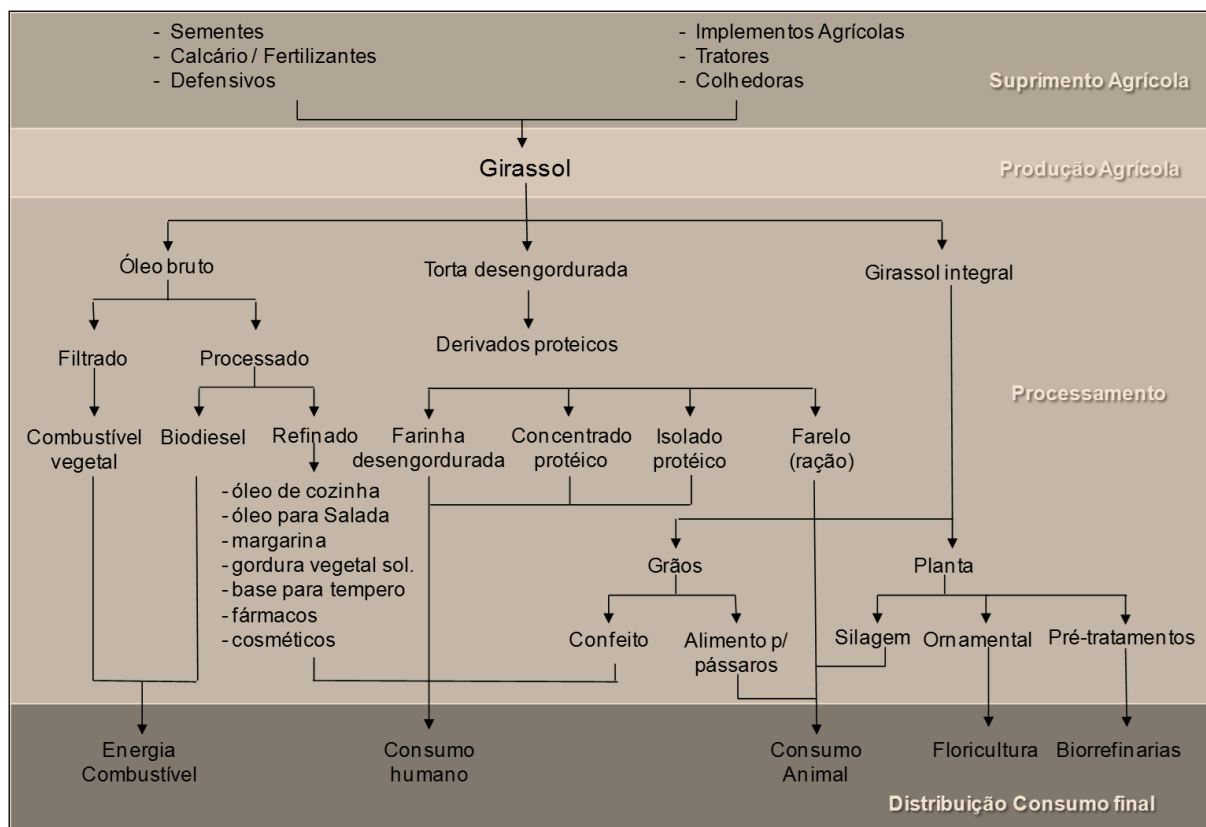


Figura 6. Complexo agroindustrial do girassol. Adaptado de Lazzarotto et al. (2005).

O setor responsável pelos suprimentos agrícolas compreende as empresas, geralmente multinacionais, que produzem e distribuem os insumos (sementes, fertilizantes e defensivos), as máquinas (tratores e colhedoras) e os implementos (distribuidores de calcário, plantadeiras, pulverizadores e outros) necessários para o cultivo do girassol. Estas empresas atuam para atender ao mercado agrícola, não apenas a produção de girassol (LAZZAROTTO *et al.*, 2005).

No setor de produção estão vários tipos de agricultores, com níveis tecnológicos distintos. A maior parte da produção é considerada como safrinha sucedânea a de soja ou de milho, voltado para a produção de óleo e farelo, com finalidades de atender, respectivamente, demandas da população humana e da alimentação animal. Existe também a possibilidade da utilização do girassol para atender outros mercados como o de combustíveis, e produção de forragem para a alimentação animal, além do uso ornamental do girassol (LAZZAROTTO *et al.*, 2005; DALL'AGNOL *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2007).

O setor de processamento do girassol gera a princípio, quatro produtos: i) óleo bruto; ii) torta desengordurada; iii) grão; iv) a planta integral. Quase todo o óleo bruto produzido no mundo, obtido a partir dos processos de esmagamento e de extração com solventes orgânicos,

é refinado visando à elaboração de diversos derivados usados na alimentação humana: óleos de cozinha e para salada, margarina, gordura vegetal sólida (hidrogenada) e bases para temperos. O óleo refinado é, também, usado na elaboração de fármacos e cosméticos (LAZZAROTTO *et al.*, 2005).

Os produtos do girassol são ofertados ao mercado através do setor de distribuição onde as firmas atendem demandas específicas como as ofertas do óleo para cozinha, o grão de girassol para a alimentação de pássaros, a torta como ração animal ou a flor como objeto de decoração (CARVALHO *et al.*, 2007).

2.3.2.1. Utilização do girassol na indústria de alimentos

As características do óleo de girassol, conforme apresentadas na Tabela 1, e a sua produção em escala mundial, faz dele um insumo importante da indústria de alimentos. Várias marcas utilizam o óleo de girassol como, por exemplo, os produtos GRAS ("*generally recognized as safe*") e as margarinas BENECOLE e TAKECONTROL, que tiveram seus registros aprovados pelo *Food and Drug Administration* (FDA). No Brasil, o óleo de girassol está no mercado também em diferentes produtos como, por exemplo, na margarina BECEL PRÓ ACTIVE, do Grupo Unilever (ESTEVES, 2000 *apud* MANDARINO, 2005).

O óleo de girassol é utilizado tanto para a alimentação humana, como óleo de cozinha, como para a indústria de alimento, como matéria-prima. A semente de girassol possui, em média, em sua composição, 24% de proteínas, 47% de matéria graxa, 20% de carboidratos totais e 4% de minerais, sendo seu óleo rico em ácidos graxos insaturados, destacando-se o ácido linoleico, cerca de 60%, considerado como essencial à saúde humana. Além disso, estudos mostram que o consumo de óleo de girassol em boas condições contribui para redução dos níveis de colesterol plasmático total e do LDL-colesterol, conhecido como mau colesterol. Desse modo contribui para prevenção da arteriosclerose, reduz doenças cardiovasculares como infarto do miocárdio, acidentes vasculares cerebrais e trombooses (MENSINK, 1995 *apud* MANDARINO, 2005).

Tabela 1. Composição de ácidos graxos do óleo de girassol em teor percentual (g/100g). Adaptado de (MANDARINO, 2005) e (ANVISA, 1999).

Ácidos graxos	MANDARINO, 2005 (g / 100g)	ANVISA, 1999 (g / 100g)
Capróico (C6:0)	-	-
Caprílico (C8:0)	-	-
Cáprico (C10:0)	-	-
Láurico (C12:0)	-	-
Mirístico (C14:0)	0,1	< 0,5
Palmítico (C16:0)	5,8-6,6	0,3-10,0
Palmitoléico (C16:1)	0,1	< 0,01
Estearico (C18:0)	3,8-5,2	1,0-10,0
Oléico (C18:1)	16,0-23,8	14,0 – 35,0
Linoleico (C18:2)	64,6-71,5	55,0-75,0
Linolênico (C18:3)	0,1-0,4	< 0,3
Arquídico (C20:0)	0,2-0,4	< 1,5
Gadoléico (C20:1)	0,1-0,3	< 0,5
Behêmico (C22:0)	0,6-0,8	< 1,0
Erúcico (C22:1)	-	< 0,5
Lignocérico (C24:0)	0,1	< 0,5
Ácidos graxos saturados	11,6	-
Ácidos graxos monoinsaturados	23,3	-
Ácidos graxos polinsaturados	65,3	-

O grão de girassol possibilita a extração de 36 a 42% de óleo da sua massa, visto que o girassol é processado com 10% de umidade, podendo em algumas cultivares e em situações específicas o girassol chegar a 50% de óleo no grão. Assim, o coproduto do óleo de girassol é a torta ou farelo que possui proteínas de bom valor biológico (Tabela 2). Com esse subproduto podem ser obtidos três derivados proteicos principais, destinados à alimentação

humana: farinha desengordurada, concentrado proteico e isolado proteico, que possuem, respectivamente, 40, 70 e 90% de proteína (CASTRO, 1996; LAZZAROTTO *et al.*, 2005).

A extração a frio do óleo do girassol produz um óleo rico em ácidos graxos, principalmente os insaturados como linoleico e oleico. O melhoramento genético tem concentrado seus esforços no sentido de aumento nos teores de ácidos graxos oleicos (65-80%), mais adequados tanto ao uso como matéria prima para biodiesel como para a indústria de alimentos, que usam óleo vegetal para frituras (GAZZONI, 2005).

Tabela 2. Composição média aproximada da torta de girassol, segundo dados obtidos de diferentes publicações (BONI *et al.*, 1987; BAUTISTA *et al.*, 1990; PARRADO e BAUTISTA, 1993; DOMINGUEZ *et al.*, 1995; DE RAMACHANDRAN *et al.*, 2007; GENEAU-SBARTAÏ *et al.*, 2008 apud LOMASCOLO, 2012).

Componente	Composição (%) (LOMASCOLO, 2012).	Dados de diferentes publicações
Umidade	9	8,0 - 9,0 - 10,4
Matéria seca	91,0	91,0 - 92,0 - 89,6
Proteínas brutas	32,0	29 - 34 - 32
Lipídios em bruto	1,5	1,15 - 2,00
Cinza	6,5	6,0 - 4,3 - 6,6 - 7,1
Fenólicos totais	3,5	3,4 - 2,4 - 4,7
Fibra bruta	41,0	29 - 50 - 43
Lignina	26,8 - 8,4	26,8 - 8,4
Hemiceluloses	13,0	12,6 - 12,9
Celulose	23,0	22,9 - 22,5

2.3.2.2. Utilização do girassol na alimentação animal

O girassol tem sido explorado para a alimentação animal com as utilizações voltadas para a alimentação de pássaros e a produção de silagem para ruminantes. Segundo TOMICH *et al.* (2004), a quantidade produzida de matéria verde por um hectare de girassol atinge a 72 toneladas, e a silagem apresenta 12% de proteína, quantidade superior a do milho, que contém entre 6,5 a 8,0%.

Por um lado, a silagem de girassol possui alto valor proteico, maior que as silagens de milho, de sorgo e de capim elefante, por outro lado, alto valor energético devido ao teor de óleo, enquanto a fração fibrosa apresenta maior quantidade de lignina, que se reflete em menor digestibilidade em relação às silagens de milho e sorgo (GONÇALVES *et al.*, 2005).

2.3.2.3. Utilização ornamental do girassol

Espécies cultivadas para fins ornamentais, originalmente, são de formas ramificadas (policefálicas), com folíolos involucrados, flores radiadas e as liguladas de coloração amarelo alaranjada ou com pigmentação vermelha, originalmente. Segundo PELEGRINI (1985), os floricultores geralmente se interessam pelas variações na coloração das flores de girassol, na estrutura e no tamanho das lígulas, devido à sua exuberância e seu valor ornamental. Torna-se importante destacar que há grande espaço para crescimento deste mercado, isto devido em especial ao grande mercado brasileiro de flores bem como, devido ao desenvolvimento de girassol com diferentes cores além da própria beleza da planta (LAZZAROTTO *et al.*, 2005).

2.3.2.4. Utilização do girassol na produção de biocombustíveis

O girassol é comercialmente utilizado para a produção de biodiesel, principalmente quando adquirido da agricultura familiar, devido às questões regulatórias e de incentivo fiscal do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB (Brasil, 2005), contudo, na prática, o seu destino é a indústria de alimentos.

O balanço energético do biodiesel de óleo de girassol é positivo, mas pouco atraente quando considerado o sistema de produção do agronegócio e desconsiderando os resíduos lignocelulósicos da cultura. Obtém-se apenas 12% a mais em energia renovável em função do total energético investido, sendo que este percentual pode atingir a 87% quando consideramos também a energia contida na torta do girassol (SOARES *et al.*, 2008).

2.3.2.5. Girassol em rotação com outras lavouras

A fertilidade do solo é afetada pelo plantio de girassol, uma vez que, as plantas fazem a reciclagem de nutrientes devido ao seu sistema radicular profundo recupera os nutrientes dificilmente alcançados pelas raízes de outras culturas, trazendo-os para partes superiores, em especial o potássio, presentes em camadas mais profundas do solo (LEITE *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2012). Deste modo, espécies cultivadas em sucessão ao girassol se

beneficiam da melhoria das condições físicas do solo na camada superficial (0 a 20 cm) (LEITE *et al.*, 2005; CARVALHO *et al.*, 2012).

Na região Nordeste, o girassol pode ser cultivado em esquemas de consorciação com culturas alimentares como o feijão, o milho, a mandioca e o feijão-de-corda, ou com outras lavouras oleaginosas como a mamona, o amendoim e o pinhão-manso. Pode ainda ser intercalado em cultivos de citros e de caju recém-instalados e pode, também, ser plantado após a colheita da cana-de-açúcar, contribuindo para o aumento do rendimento dos futuros plantios.

2.3.3. *Produção de girassol pela agricultura familiar*

Os agricultores familiares, em geral, culturalmente plantavam o girassol para uso medicinal (chá) ou para ornamentação das propriedades. A produção do girassol com fins econômicos teve início com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2005. No Estado da Bahia devido ao PNPB, o girassol foi fomentado pela Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA), para a produção pela agricultura familiar devido à facilidade do seu manejo e adaptabilidade as condições edafoclimáticas da região (CARVALHO *et al.*, 2007). Em Sergipe o girassol adquiriu a dimensão da agricultura familiar sendo plantado em assentamentos da reforma agrária vinculado ao Movimento dos Trabalhadores Sem Terra - MST (VITAL BRAZIL *et al.*, 2008).

Os plantios da agricultura familiar são realizados em sequeiro e com pequenas irrigações, sempre em consórcio com a produção de alimentos como milho, feijão, laranja, mandioca entre outros. O plantio foi motivado pela experiência da EMBRAPA Tabuleiros Costeiro, e a garantia de aquisição da produção pela empresa produtora de biodiesel (CARVALHO *et al.*, 2012). As produtividades alcançadas em Sergipe demonstram a viabilidade da cultura, perfeitamente adaptada às condições edafoclimáticas da região, o que pode ser percebido pelos resultados dos ensaios realizados pela EMBRAPA Tabuleiros Costeiros no Assentamento Jacaré-Curituba no município de Poço Redondo – SE em 2010 (Tabela 3).

Motivados pelos resultados dos ensaios os agricultores do assentamento plantaram, nos anos seguintes, grandes áreas coletivas, visando fins econômicos (Figura 7 e 8).

Tabela 3. Valores e análises de variância de rendimento de grãos (kg ha⁻¹), obtidas no assentamento Jacaré-Curituba, Poço Redondo-Sergipe, 2010 (adaptado de CARVALHO *et al.*, 2012).

Cultivares	Rendimento de Grãos	
	Monocultivo	Consórcio com Feijão
M 734	2461a	2193a
NTO 3.0	2193a	2611a
AGUARÁ 4	2183a	2229a
AGUARÁ 5	2100a	-
AGUARÁ 6	2095a	2308a
HELIO 253	2066a	1665b
BRS 323	2043a	2088a
BRS G 26	1926a	1953a
BRS 322	1909a	2114a
BRS 321	1905a	1770b
PARISO 22	1805b	1521b
HELIO 863	1799b	1211c
PARISO 65	1759b	1768b
PARAISO 33	1645b	1500c
CATISSOL	1641b	1555b
HELIO 251	1635b	1401c
EMBRAPA 122	1596b	1668b
OLISUN	1995b	2081a
MULTISSOL	1216c	1575b
BRS 324	1078c	1126c
Média	1832	1835
VC (%)	16,3	15,1
F (tratamento)	4,9**	8,5**

**Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F. As médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste Scott-Knott.



Figura 7. Lavoura coletiva de girassol com 15 hectares no assentamento Jacaré-Curituba, Poço Redondo/SE 2010.



Figura 8. Lavoura coletiva de girassol com 30 hectares no Assentamento cinco de Janeiro, Indiaroba / SE 2014.

O girassol é uma dicotiledónea anual da ordem *Asterales*, família *Asteraceae*, maior família das Angiospermas, subfamília *Asteroideae* e tribo *Heliantheae*. É uma planta de fecundação cruzada (alógama), sendo feita basicamente por insetos, particularmente as abelhas (*Apis mellifera*). A superfície espinhosa dos grãos de pólen não é adaptada para o transporte pelo vento e sim por insetos (CASTRO e FARIAS, 2005).

Apesar da existência de híbridos com elevado grau de autofecundação que produzem mesmo na ausência de insetos polinizadores, a presença de abelhas em lavouras comerciais

durante a floração propicia aumento da produção pela polinização de um maior número de flores além de possibilitar completa fecundação das mesmas (MORETI *et al.*, 1996). Nesse caso, além da produção de aquênios, a produção de mel pode ser outra fonte de renda, com a possibilidade de obtenção de 30 kg (SILVA, 1990) a 40 kg de mel (BOLSON, 1981) por hectare.

2.4. Morfologia do girassol

A espécie *Helianthus annuus L.*, faz parte do gênero *Helianthus* juntamente com mais 49 espécies e 19 subespécies, sendo 12 espécies anuais e 37 perenes, todas nativas das Américas (UNGARO, 1982; CAVASIN JUNIOR, 2001). A planta possui um caule herbáceo, ereto, vigoroso e cilíndrico (PELEGRINI, 1985; CASTRO e FARIAS, 2005), estriado longitudinalmente, fistulado e oco, cheio de um tecido aquoso e esponjoso que desaparece na maturação, pubescente e áspero, possuindo coloração verde até o término da floração, tornando-se amarelo e, a seguir, pardacento na época da colheita.

A inflorescência do girassol, chamada capítulo, ou comumente de cabeça, é a formação na parte do ápice do colmo de um alongamento discoide. O receptáculo apresenta as brácteas compridas e ovais, acuminadas, ásperas e pilosas e pode ser côncavo ou convexo. O aquênio é o fruto do girassol, possuindo uma semente e a casca, onde as suas dimensões variam de 7 a 25 milímetros no comprimento, podendo haver até 2.000 aquênios em um capítulo. O peso de 1.000 aquênios varia de 40 a 200 gramas, dependendo da variedade (PELEGRINI, 1985). Na Figura 9, pode ser observada a ilustração, sucinta, das características do girassol.

O lado da planta que está sombreado acumula auxina, que é um hormônio regulador de crescimento vegetal. Esse acúmulo faz com que a parte que está à sombra cresça mais rapidamente do que a que está ao sol e, desse modo, o caule e o capítulo inclinam-se para o sol. Com o pôr do sol, a auxina é redistribuída na planta e o capítulo retorna à posição inicial, voltada para o leste (SEILER, 1997). Esse tropismo do capítulo ocorre até o início do florescimento e cessa a partir dessa fase, permanecendo, na maioria dos casos, voltado para o leste (ROSSI, 1998 *apud* CASTRO e FARIAS, 2005).

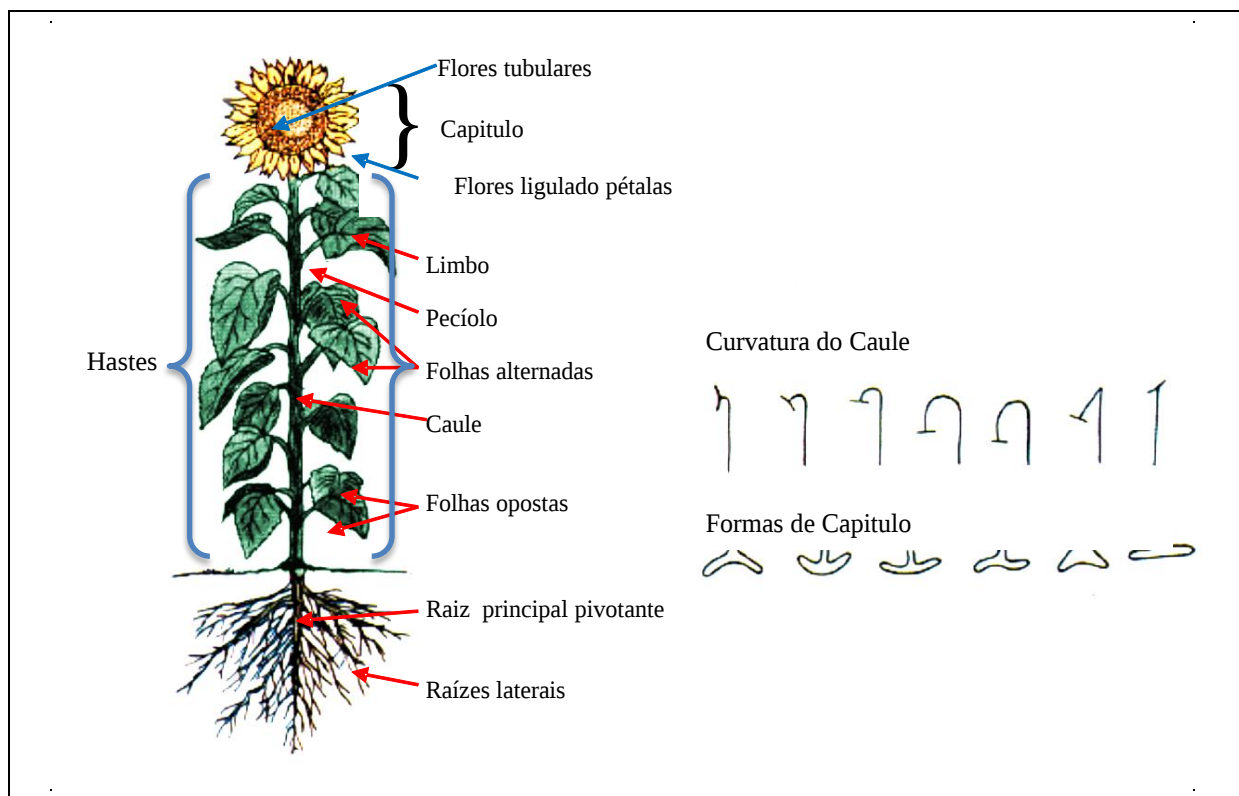


Figura 9. Características básicas da planta do girassol CASTIGLIONI et al. (1997).

2.4.1. Raiz

O girassol caracteriza-se por possuir um sistema radicular pivotante com um grande conjunto de raízes secundárias. A raiz principal em plantas adultas e em solo sem impedimentos químicos e/ou físicos podem alcançar até dois metros de profundidade (COX e JOLLIFF, 1986; CASTRO e FARIAS, 2005).

As raízes secundárias têm a função, além da sustentação lateral, de absorção de água e de nutrientes através dos pêlos absorventes, representando de 80 a 90% do sistema radicular. A raiz pivotante tem a função principal de alcançar as camadas mais profundas do solo, absorvendo água e nutrientes, bem como de ancoragem. Ao longo do ciclo, com o desenvolvimento da parte aérea, a biomassa radicular alcança em torno de 15% da biomassa total (MERRIEN, 1990).

2.4.2. Caule

O girassol possui um caule de crescimento vigoroso, principalmente a partir dos 30 dias após a emergência, cilíndrico, altamente pubescente, com interior aquoso e esponjoso,

tornando-se oco e quebradiço na maturação. Em híbridos e variedades comerciais, não há ramificações, atingindo diâmetro médio de 4 cm, variando de 1 a 8 cm, e a altura oscilando entre 0,7 a 4,0 m (PELEGRINI, 1985; CASTRO e FARIAS, 2005).

Além das características genéticas, como curvatura (KNOWLES, 1978), o desenvolvimento do caule é muito influenciado pelas condições ambientais, pelo arranjo e pela população de plantas. Isso significa que o mesmo material poderá apresentar diferenças na formação do caule influenciado pelo ambiente e arranjo produtivo. Geralmente caules grossos e com entrenós curtos estão associados a plantas fortes e resistentes, capazes de sustentar a produção de capítulos com grande número de aquênios, reduzindo os riscos de quebra ou acamamento e, conseqüentemente, de perdas na colheita (CASTRO e FARIAS, 2005).

2.4.3. Folhas

A filotaxia (distribuição das folhas) do girassol ocorre de duas formas, segundo CASTRO e FARIAS (2005), inicialmente as folhas se desenvolvem em disposição oposta, seguindo como um espiral em filotaxia alternada. Este fator é importante, pois é quando existe a mudança do modo de inserção das folhas que marca a passagem da fase vegetativa para a fase reprodutiva, ocorrendo à diferenciação do botão floral (MERRIEN, 1990).

De modo geral, as plantas de girassol possuem de 20 a 40 folhas, alcançando área foliar de até 0,9 m² de folhas por planta, em solos profundos e sem deficiência hídrica ou nutricional. A folha é o principal aparato fotossintético, acumulando, além de nutrientes, compostos orgânicos que serão posteriormente transloucados para os órgãos reprodutivos e os grãos (CASTRO e FARIAS, 2005).

A planta de girassol, além da área foliar, possui outra estratégia para melhorar a eficiência de captação dos raios solares, ao amanhecer, com o aparecimento do sol, as folhas inclinam-se o mais perpendicularmente possível em relação aos raios solares. Esse movimento, conhecido como heliotropismo, ocorre somente em folhas jovens e melhora a eficiência de captação da luz, aumentando a taxa fotossintética diária em até 23%. Com a ontogênese, a proporção de folhas com heliotropismo diminui, reduzindo, gradativamente, a vantagem adaptativa das folhas.

Após o florescimento, quando as folhas atingem o maior índice de área foliar, a ocorrência de déficit hídrico afeta severamente as folhas, causando senescência precoce das mesmas. Essa redução do aparato fotossintético reduz fortemente a translocação de foto

assimilados para os grãos, reduzindo o peso dos mesmos, a produtividade e o teor de óleo (CARVALHO *et al.*, 2007).

2.4.4. Capítulos

A inflorescência do girassol é composta por flores sésseis, condensadas em receptáculo comum discoide e rodeada por um involúcro de brácteas, formado na parte superior do caule, conhecido como capítulo. O mesmo pode ter diversas formas como côncavo, convexas ou planas (Figura 9 e 10). O diâmetro do capítulo varia geralmente de 11 a 40 cm, dependendo da variedade ou híbrido e das condições do desenvolvimento, devido ao clima e solo. A orientação do capítulo na direção do sol, conhecido como heliotropismo, deve-se ao crescimento diferenciado do caule (ROSSI, 1998 apud CASTRO e FARIAS, 2005).

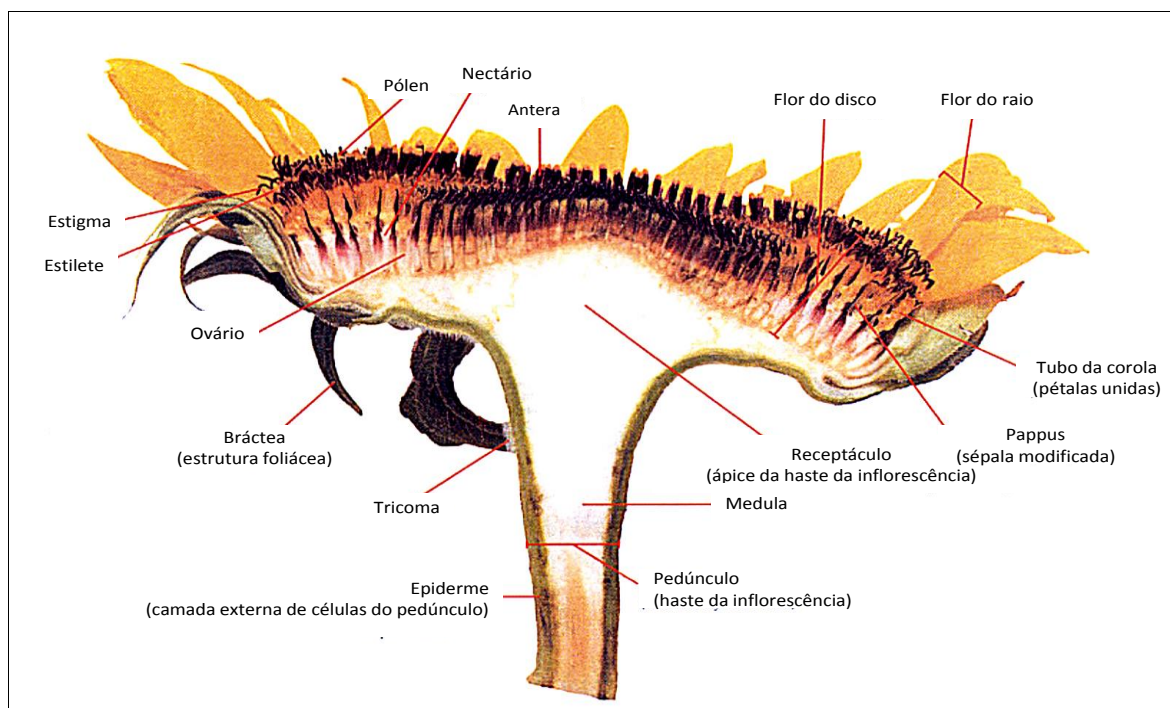


Figura 10. Corte latitudinal da inflorescência do girassol adaptado de VITTA (2004) apud CASTRO e FARIAS (2005).

2.4.5. Flores

Ocorrem dois tipos de flores no capítulo do girassol. As liguladas, que são estéreis, geralmente tem cor amarela e situam-se na parte externa do capítulo, e as tubulares, que são

flores férteis que ocupam todo o centro do capítulo, sendo limitadas pelas flores liguladas. A antese das flores ocorre gradualmente, abrindo segundo um padrão em espiral centrípeta, demorando de 10 a 15 dias para completar essa fase. A duração da floração depende do diâmetro do capítulo e das condições climáticas, prolongando-se em dias frescos e nublados (KNOWLES, 1978, *apud* CASTRO e FARIAS, 2005).

2.4.6. Fruto

O girassol produz um pseudofruto seco, proveniente de um ovário ínfero e de um pistilo dicarpelar, conhecido como aquênio. O aquênio é um fruto indeiscente, que possui uma só semente, ligada à parede do fruto (pericarpo) por apenas um ponto, o funículo (ESAU, 1974).

No girassol, o pericarpo é uma casca fibrosa e sua proporção em relação ao aquênio afetará grandemente o teor de óleo. Aquênios com casca grossa e desgrudada das amêndoas produzem menor teor de óleo que a condição contrária. De modo geral, semente clara ou clara estriada está relacionada ao menor teor de óleo, enquanto semente negra ou negra estriada, a maior teor de óleo (WEISS, 1983). A relação casca /amêndoa é uma característica do híbrido ou variedade. Contudo, o mau enchimento dos aquênios modifica seriamente essa relação, tendo em vista que, independente do enchimento dos aquênios, o pericarpo se forma (SEILER, 1997), dando origem aos aquênios chochos.

Devido ao modelo de distribuição e da abertura das flores dentro do capítulo, que ocorre de forma centrípeta, os aquênios surgidos primeiramente, na periferia, são maiores e mais pesados do que os crescidos no centro do capítulo (Figura 11). Isso ocorre não só pelo maior espaço para os aquênios se desenvolverem, como também pelo maior tempo para o enchimento dos mesmos (relação fonte/dreno), possibilitando maior suprimento de nutrientes e água (ALKIO *et al.*, 2003).

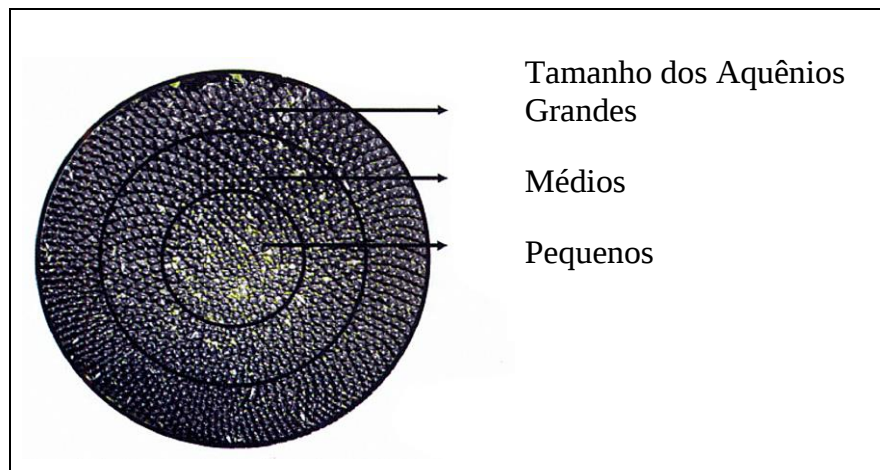


Figura 11. Esquema de distribuição dos aquênios no capítulo (CASTRO e FARIAS, 2005).

2.5. Fases do desenvolvimento da planta do girassol

Cronologicamente a variabilidade genotípica do girassol quanto ao ciclo de duração da cultura variam, o conhecimento das variações são importantes principalmente para o cultivo dos materiais dentro da distribuição das chuvas. CASTRO e FARIAS (2005), destacam a importância de adotar uma escala de identificação das fases de desenvolvimento do girassol e indica a escala de desenvolvimento fenológico do girassol, proposta por SCHNEITER e MILLER (1981), em que o desenvolvimento da planta é dividido em duas etapas: vegetativa (V) e reprodutiva (R).

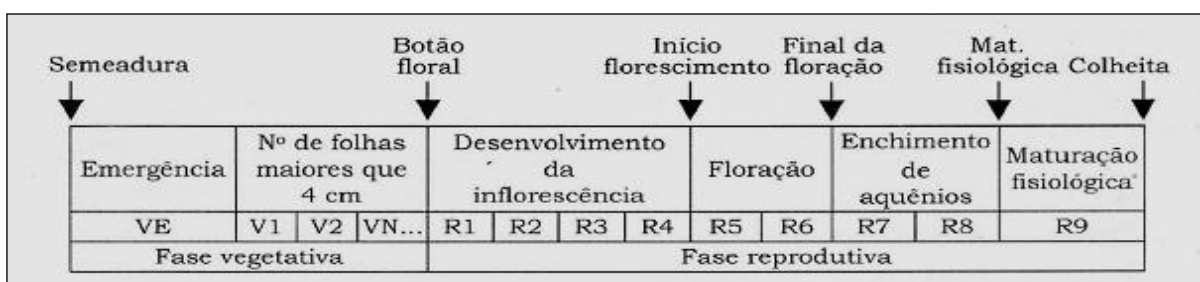


Figura 12. Descrição esquemática das fases de desenvolvimento do girassol, segundo SCHNEITER e MILLER (1981) apud CASTRO e FARIAS (2005).

Pela descrição das fases, conforme apresentado na Figura 12, é possível verificar que o período vegetativo começa com a emergência das plântulas e termina com o início do aparecimento da inflorescência (botão floral). Após a emergência, as fases são definidas em função do número de folhas. Assim, na fase VE (emergência), o hipocótilo se eleva e os cotilédones emergem na superfície do solo, finalizando com o primeiro par de folhas

verdadeiras menores que 4,0 cm de comprimento. Na sequência, fase V(N), caracteriza-se pelo aparecimento de folhas verdadeiras e pode ser definida pelo número de folhas maiores que 4,0 cm de comprimento. Com o desenvolvimento das plantas, vários fatores podem ocasionar perdas de folhas como, seca, pragas e doenças, entre outros. Assim, para efeito de contagem e determinação da fase, deve-se levar em consideração, também, o número de folhas ausentes (SCHNEITER e MILLER, 1981 *apud* CASTRO e FARIAS, 2005).

O período reprodutivo começa com o aparecimento da inflorescência (broto floral) e termina com a maturação da planta. Assim, na fase R1 a inflorescência circundada pela bráctea imatura torna-se visível. Nesse momento, olhando a planta de cima, as brácteas imaturas apresentam muitas pontas, parecidas com uma estrela, não devendo ser confundido o broto floral com o broto de folhas, que ainda caracteriza a fase vegetativa. Na fase R2 o internódio imediatamente abaixo da base da inflorescência alonga-se de 0,5 a 2,0 cm acima da folha mais próxima da inflorescência, inserida no caule. Algumas plantas podem ter brácteas adventícias na base do capítulo, as quais devem ser desconsideradas na descrição dessa fase. Na sequência, fase R3, o internódio imediatamente abaixo do botão reprodutivo continua a se alongar, distendendo-se mais de 2,0 cm acima da folha mais próxima da inflorescência, inserida no caule (SCHNEITER e MILLER, 1981 *apud* CASTRO e FARIAS, 2005).

Na fase R4 a inflorescência começa a abrir, quando pequenas flores liguladas são visíveis e, frequentemente, amarelas. Na fase R5 é considerado o início da antese onde as flores liguladas estão completamente expandidas e todo o disco das flores está visível. Esta fase pode ser dividida em subfases, dependendo da área do capítulo, com a fecundação das flores tubulares completas ou em antese. Se 50% das flores do disco estão fertilizadas ou em antese, é a fase R5.5. Se 80% das flores do disco estão fertilizadas ou em antese, é a fase R5.8. Na sequência temos a fase R6, onde a antese está completa e as flores liguladas perderam a turgidez e estão murchando, embora as flores liguladas podem não murchar e a abscisão ocorrer imediatamente; a fase R7, onde o dorso do capítulo torna-se amarelo-claro, podendo esta coloração iniciar pelo centro do dorso do capítulo, próximo a base do receptáculo pelas bordas, adjacente às brácteas; a fase R8, onde o dorso do capítulo torna-se amarelo, porém as brácteas permanecem verdes. Alguns pontos castanhos podem aparecer no dorso do capítulo; e a fase R9, onde as brácteas adquirem a coloração entre amarela a castanha. Nesse ponto, grande parte do dorso do capítulo torna-se castanho. Esta fase é, geralmente, considerada como maturação fisiológica. Para melhor entendimento das diferentes fases de desenvolvimento do girassol, visando à aplicação prática em condições de

campo para avaliação de lavouras, na Figura 12 é apresentado um esquema baseado na descrição das fases de desenvolvimento definidas por SCHNEITER e MILLER (1981) apud CASTRO e FARIAS (2005).

A cultura do girassol tem a duração de seu ciclo afetada basicamente pelos seguintes elementos climáticos: temperatura do ar; radiação solar e fotoperíodo (GOYNE e HAMMER, 1982). Porém, de acordo com ROBINSON (1978), o girassol pode ser considerado pouco sensível ao fotoperíodo, por florescer numa larga faixa de comprimento do dia.

Segundo MASSIGNAM e ANGELOCCI (1993), no Brasil a influência do clima na duração do ciclo e dos subperíodos do girassol está relacionada, principalmente, com a temperatura do ar, percebida pelos autores por uma relação através da soma térmica ou graus-dia, índice que vem sendo largamente utilizado para estimativa da duração do ciclo de diversas culturas em virtude da sua simplicidade, apesar das suas limitações (CASTRO e FARIAS, 2005).

Além dos graus-dias, vários são os sistemas de unidades bioclimáticas, a Figura 13 apresenta as variações em dias do ciclo da cultura do girassol e na Tabela 4 são apresentadas algumas características quantitativas e morfológicas do girassol. As diferenças são devido às características intrínsecas de cada genótipo, que são geralmente influenciadas pelas diferentes condições ambientais e pelo manejo adotado.

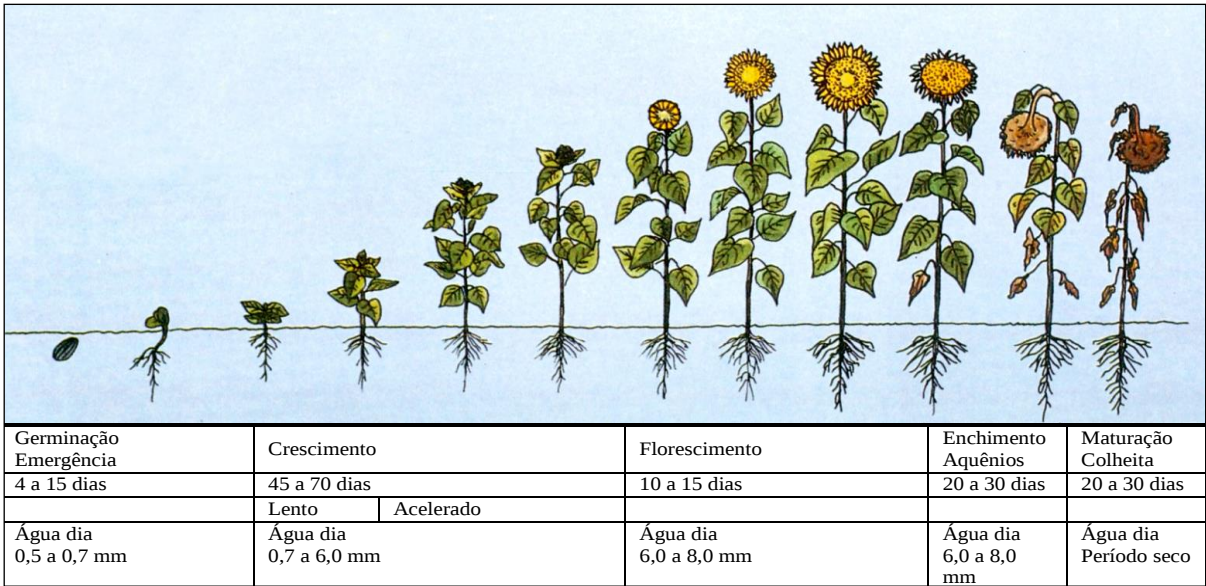


Figura 13. Ciclo e principais fases da cultura do girassol, adaptado de CASTRO e FARIAS (2005).

Tabela 4. Variação de características agronômicas do girassol, adaptado de LEITE et al. (2005).

<i>Caracteres / Unidade</i>	<i>Amplitude de variação</i>
Ciclo vegetativo dias	65 a 155
Início do Florescimento dias	40 a 80
Altura de planta cm	70 a 400
Diâmetro de caule mm	10 a 80
Número de Folhas n°	20 a 40
Comprimento das folhas cm	10 a 50
Largura das folhas cm	5 a 55
Comprimento de pecíolo cm	5 a 35
Diâmetro de capítulo cm	7 a 40
Número de flores n°	1000 a 4000
Número de aquênios n°	300 a 2500
Comprimento dos aquênios mm	5 a 30
Largura dos aquênios mm	3 a 15
Teor de óleo nos aquênios %	28 a 60
Teor de óleo nas amêndoas %	57 a 70
Porcentagem de casca %	20 a 45
Peso de 1000 aquênios g	30 a 100
Relação de ácidos graxos oleicos/ linoleico	1/4 a 8/1
Relação ácido graxo saturado / insaturado	1/6

2.6. Exigências edafoclimáticas da cultura do girassol

Segundo ROBINSON (1978), o girassol é uma cultura que se adapta bem a diversos ambientes, podendo tolerar temperaturas baixas e períodos de estresse hídrico. Com relação à reação ao fotoperíodo, o girassol é classificado como espécie insensível. Esse comportamento pode ser verificado pela ampla dispersão, no território nacional, dos híbridos e variedades testadas na Rede de Ensaio de Avaliação de Genótipos de Girassol, analisando os resultados obtidos desde o Rio Grande do Sul até Roraima (SMIDERLE *et al.*, 2001). Entretanto, alguns cultivares comporta-se como plantas de dia curto e outras como de dia longo.

Os principais fatores que afetam a fisiologia das plantas e interação para a produção das culturas podem ser agrupados em quatro grandes grupos, compondo o sistema solo-planta-atmosfera. O conhecimento dos mecanismos de ação e de interação entre esses fatores possibilita aumentar a eficiência de sobrevivência e de produção das plantas. Assim, os fatores: i) climáticos: água, luz (radiação solar), temperatura, fotoperíodo e ventos; ii) edáficos: propriedades químicas e físicas do solo e topografia; iii) manejo da cultura:

estratégia de adubação, arranjo de plantas, população de plantas, controle de invasoras e fitossanitário, entre outras; iv) genótipo: potencial de produção, adaptabilidade ao ambiente (CASTRO e FARIAS, 2005).

Sobre a interação desde fatores estudo recente publicado por ZIEBELL *et al.*(2013), estudou a influência dos aspectos ambientais nas características de diferentes tipos de girassol e a influencia nas características lignocelulósicas da biomassa seca das hastes. O estudo indica que houve variação principalmente causada pelo arranjo produtivo nas quantidades de lignina.

Como é praticamente impossível controlar o clima, pode-se, entretanto, escolher épocas com melhores condições climáticas para o desenvolvimento do girassol. Para tanto, com base no histórico climático da região, duas condições devem ser respeitadas para avaliar a viabilidade de cultivo e para definir a melhor época de semeadura do girassol: adequadas temperaturas reinantes durante toda a estação de crescimento da cultura e suficiente suprimento de água, principalmente durante as fases de desenvolvimento da planta mais sensíveis à ocorrência de déficits hídricos. Nesse sentido, o zoneamento agroclimático do girassol tem contribuído para a indicação de épocas de semeadura com menor risco climático à cultura, considerando o regime normal de precipitação pluviométrica de cada local, a capacidade de água disponível (CAD) (como resultado das características hídricas do solo e da profundidade efetiva do sistema radicular), o consumo hídrico pela cultura do girassol nas diferentes fases de crescimento e o ciclo das cultivares (FARIAS *et al.*, 2001). Ventos fortes, além de provocar grande evaporação e perda de água, podem tombar ou até mesmo quebrar a planta de girassol, em qualquer fase de desenvolvimento. A ocorrência de granizo também é altamente prejudicial, com efeitos variando conforme tamanho.

Outra questão para o sucesso da exploração da cultura refere-se á escolha de solos que possibilitam o desenvolvimento das raízes. Para tanto, a saturação de alumínio do solo deve ser inferior a 5% (BLAMEY *et al.*, 1987 *apud* CASTRO e FARIAS, 2005) e não existir camadas de impedimento para o crescimento das raízes.

2.6.1. Efeitos da temperatura no desenvolvimento do girassol

A cultura do girassol desenvolve-se bem em temperaturas variando entre 20 e 25°C, embora estudos em condições controladas indicam que 27 a 28°C parecem ser as temperaturas ótimas (ROBINSON, 1978; UNGER, 1990). Temperaturas elevadas e tempo seco aceleram a floração e, ocasionalmente, dificultam a polinização adequada, enquanto em temperaturas baixas, durante o desenvolvimento inicial, podem causar deformação das folhas e danificar o

ápice da planta, com a morte da gema ou provocando anomalias (CASTRO e FARIAS, 2005). A faixa de temperatura entre 8 a 34°C é tolerada pelo girassol, sem redução significativa na produção, o que indica uma adaptação da cultura para regiões com dias quentes e noites mais frias (WEISS, 1983).

2.6.2. Demanda hídrica do Girassol

As necessidades hídricas do girassol são satisfeitas por valores entre 500 a 700 mm de chuva bem distribuída ao longo do ciclo, o que resulta em rendimentos próximos ao máximo. O consumo de água pela cultura do girassol varia em função das condições climáticas, da duração do ciclo e do manejo do solo e da cultura. Solos bem preparados e/ou com alta capacidade de armazenamento de água permitem à planta tolerar maiores períodos sem chuva e/ou irrigação. TOMICH *et al.* (2004) salientam que a capacidade da planta de girassol de extrair a água disponível na camada de 0 a 2 metros de profundidade foi estimada em, aproximadamente, 92%, contra 64% do sorgo, sendo capaz de tolerar períodos secos e produzir grande quantidade de matéria seca.

BARRETO *et al.* (2003), realizou estudos da variação e distribuição do consumo de água do girassol na região Meio-Norte do Brasil, no período de maior demanda, utilizando genótipos com produtividade média igual ou superior a 1.500 kg.ha⁻¹, em regime de sequeiro e obtiveram resultados médios superiores a condição de sequeiro com consumo de 397,5 mm de água bem distribuídos no ciclo de irrigação.

O excesso de chuva prejudica a lavoura de girassol, principalmente relacionado à incidência de doenças, como alternarioses. O aparecimento da ferrugem do girassol pode ocorrer após 6 horas de molhamento de folhas e se torna grave após 24 horas de molhamento. Para o caso de *Sclerotinia sclerotium*, vários dias de chuva com baixas temperaturas podem indicar o aparecimento da doença. Na colheita, o excesso de chuvas retarda a perda de água no capítulo, favorecendo doenças de final de ciclo, diminuindo a qualidade do produto. Chuvas pesadas no período de enchimento de grãos prejudica a produção, principalmente em solos argilosos ou com adensamento subsuperficial, onde há maior possibilidade de encharcamento e diminuição da aeração das raízes.

2.6.3. Exigências do solo

O girassol é uma cultura sensível a acidez do solo, sendo o seu crescimento e rendimento afetado por esta característica, necessitando de solo com $\text{pH CaCl}_2 > 5,2$; profundidade aproximada ou superior a 2 metros, textura média e fertilidades (AMABILE *et al.*, 2002; CASTRO *et al.*, 1997). A planta é tida como rústica, que se adapta bem a vários tipos de solo, entretanto, o mais correto é dar preferência aos solos corrigidos, profundos, férteis, planos e bem drenados, para que as raízes desenvolvam-se normalmente. Essas características da área de cultivo possibilitam melhor desenvolvimento do seu sistema radicular, permitindo a exploração de grande volume de solo e, dessa forma, conferindo maior resistência à seca e ao tombamento, proporcionando maior absorção de água e de nutrientes e, consequentemente, maior rendimento (CASTRO *et al.*, 1997).

Os solos mais indicados para a produção de girassol são os de textura média, profundos, com boa drenagem, razoável fertilidade e pH preferencialmente entre 6 a 7, com menos de 8% de declividade e livres de agentes patogênicos (CARVALHO, 2007).

2.7. Sistema de produção - lavoura de girassol

Em relação a sistema de produção, inicialmente tem-se a ideia de uma área mínima, a qual esta relacionada a prováveis danos econômicos causados por pássaros, assim acredita-se que em uma área menor que 15 hectares a ação dos passaros pode tornar economicamente inviável a lavoura (CASTRO *et al.*, 1997). As áreas cultivadas por agricultores familiares são inferiores a 15 hectares, contudo, o ataque dos pássaros não tem apresentado danos econômicos significativos. Sobre a avaliação dos custos de produção do girassol pela agricultura familiar para a produção de biocombustível ver Apêndice 1.

Os passos para a implantação de lavouras de girassol são apresentados a seguir tendo como referência nos trabalhos de CASTRO *et al.* (1996; 1997) e indicações técnicas para o cultivo do girassol de EMBRAPA (1983), AMABILE (2002) e CARVALHO *et al.* (2007).

2.7.1. Preparo do solo

Segundo CASTRO *et al.* (1996; 1997), EMBRAPA (1983), AMABILE (2002) e CARVALHO *et al.* (2007), o girassol pode ser cultivado tanto em sistema de semeadura direta como em sistema de semeadura convencional. Um bom preparo de solo, no sistema convencional, permite que de acordo com as características de cada solo haja germinação

uniforme e rápida e um enraizamento profundo, possibilitando melhor aproveitamento da água e dos nutrientes e conferindo, assim, maior sustentação e tolerância aos períodos de seca.

Basicamente os princípios do preparo do solo são os mesmos praticados para a maioria das culturas, com ênfase para a profundidade de trabalho do solo, face às características morfológicas do girassol, envolvendo os seguintes passos:

- i) Incorporação superficial dos restos vegetais após a colheita do cultivo anterior ao girassol, por intermédio do picador de palha é possível causar a distribuição uniforme da palha sobre o solo;
- ii) Aração feita com arado de disco ou de aiveca, com o objetivo de romper a camada compactada, possibilitando melhor incorporação dos restos vegetais, reduzindo a incidência de pragas e doenças e a emergência das plantas daninhas, além de aumentar a capacidade de captação e retenção de água; e nivelção ou gradagem visando corrigir a superfície de aração, e preparar a cama de semeadura, feita com um mínimo possível de operações de gradagem.

2.7.2. Semeadura

A semeadura do girassol geralmente é mecanizada, sendo que a profundidade das sementes deve ser entre 3 a 5 cm. Em cultivos comerciais, o espaçamento deve variar entre 70 e 90 cm, dependendo do conjunto de equipamentos disponíveis, tanto para a semeadura como para a colheita. Sugerem-se estes espaçamentos quando forem empregadas, na operação de colheita. Em cultivos onde se utiliza a semeadura manual ou tracionada por animais, e a colheita manual, pode-se utilizar espaçamentos entre fileiras que variam de 0,80 a 1,00 m, deixando-se cair de 6 a 10 sementes por metro, desbastando-se 15 a 20 dias, após a semeadura, para 4 a 5 plantas por metro (CASTRO *et al.*, 1997),

A densidade ótima de semeadura é decisiva no rendimento da cultura, devendo variar, em cultivos comerciais, entre 40.000 e 50.000 plantas por hectare (CARVALHO *et al.*, 2007). Na determinação da quantidade de sementes a ser utilizada, além do poder germinativo, devem-se considerar os possíveis danos causados pelos pássaros e outros animais silvestres, insetos, efeito depressivo de herbicidas e qualidade do preparo do solo. Para obter a densidade escolhida, em função do genótipo e da época de semeadura, deve-se corrigir o poder germinativo para 100% e contar com uma reserva de 15 a 30%, dependendo das condições

anteriormente mencionadas. O gasto de sementes para o estabelecimento de uma lavoura com bom padrão comercial está entre 3,6 a 4 kg.ha⁻¹, a depender da variedade.

A época de semeadura é de fundamental importância para o sucesso da cultura do girassol, sendo bastante variável e dependente, principalmente, das características climáticas de cada região. Sendo assim, a época ideal de semeadura é aquela que permite satisfazer as exigências das plantas nas diferentes fases de desenvolvimento, reduzir os riscos do aparecimento de doenças, especialmente após o florescimento, assegurando uma boa colheita (CASTRO *et al.*, 1997; AMABILE, 2002; CARVALHO *et al.*, 2007).

2.7.3. Controle de plantas daninhas

O controle de plantas daninhas visa manter a cultura limpa, principalmente, durante o período mais crítico de competição com as invasoras que para o girassol são aproximadamente os primeiros 30 dias após a emergência quando as plantas apresentam crescimento lento. Após esse período, o crescimento do girassol é acelerado, com grande aumento de volume foliar, competindo de forma eficiente com as invasoras (CARVALHO *et al.*, 2007).

Em função dos diferentes espaçamentos entrelinhas que podem ser adotados nas lavouras de girassol, aqueles maiores deverão receber especial atenção, devido à existência de maior área passível de infestação com plantas daninhas. As plantas daninhas também podem ocasionar sérios problemas no momento da colheita, principalmente se a mesma for mecanizada e a cultura destinar-se à produção de sementes (CASTRO *et al.*, 1997).

2.7.4. Adubação

O período onde ocorre maior taxa de absorção de nutrientes e crescimento mais acelerado da planta de girassol é o da fase imediatamente após a formação do botão floral até o final do florescimento. Entretanto, é necessário haver disponibilidade de nutrientes desde o início do crescimento, para o estabelecimento normal da cultura (LEITE *et al.*, 2007).

O ponto de partida para a decisão das doses mais indicadas de fertilizantes é a análise de solo. O girassol extrai grandes quantidades de nitrogênio, fósforo e potássio do solo. Entretanto, grande parte destes nutrientes retorna ao solo, após a colheita, através da palhada (folhas, caule, capítulos), além das raízes. Essa grande extração, inclusive em camadas mais profundas do solo, e a posterior reposição dos nutrientes é, além de outras, uma das

explicações para o melhor desenvolvimento e produção da maioria das culturas que sucedem o girassol, que se beneficiam dessa mobilização de nutrientes (SFREDO *et al.*, 1984).

2.8. Doenças

A cultura do girassol pode ser prejudicada pela ocorrência de doenças causadas por vírus, bactérias e fungos. O girassol é hospedeiro de mais de 35 microrganismos fitopatogênicos, sendo os fungos a maioria e os mais importantes, que podem levar à redução significativa do rendimento e da qualidade do produto. A importância dessas doenças depende, entre outros fatores, das condições climáticas, intimamente relacionadas com a época de semeadura, que favorecem a ocorrência, a infecção e a disseminação dos patógenos, além das características genéticas das cultivares utilizadas. No girassol, as doenças ocorrem com maior intensidade a partir do florescimento (CASTRO *et al.*, 1996; LEITE, 2005).

No Brasil, os relatos de identificação de doenças e de danos causados à cultura são relativamente escassos. Porém, nos países onde o girassol é tradicionalmente cultivado, já foram assinaladas cerca de 35 doenças (ALMEIDA *et al.*, 1981). Entre as medidas gerais de controle de doenças, os seguintes aspectos devem ser considerados: a resistência genética é altamente desejável. Alguns híbridos atualmente disponíveis possuem resistência a doenças como o mildio e a ferrugem, portanto é importante utilizar genótipos testados e indicados pela pesquisa.

Segundo CASTRO (1997) ao escolher corretamente a área para a semeadura do girassol, em solos sem problemas de drenagem, profundos, com boa textura e com pH adequado; evitar o uso de sementes de origem desconhecida, para prevenir a entrada de patógenos com alto potencial destrutivo que ocorrem em outros países; realizar a semeadura em uma época que permita satisfazer as exigências climáticas da planta, nas diferentes fases de desenvolvimento e que reduza os riscos de ocorrência de epifitias, em função das condições mais favoráveis ao desenvolvimento e propagação dos patógenos; utilizar densidade de semeadura em torno de 40.000 a 45.000 plantas por hectares, uma vez que cultivos muito adensados, entre outros fatores, formam um microclima muito favorável para a ocorrência de doenças; a cultura do girassol deve ser incluída dentro de um sistema de rotação e sucessão de culturas, retomando na mesma área somente após, pelo menos, quatro anos; devido à suscetibilidade às mesmas doenças, especialmente a podridão branca, deve-se evitar o cultivo em sucessão com canola, ervilha, alfafa, soja, fumo, tomate, feijão e batata, entre outras; a correção do pH do solo é fundamental, bem como a manutenção da fertilidade em níveis adequados para o bom desenvolvimento da planta de girassol.

2.9. Pragas

As principais pragas que atacam o girassol, em diferentes épocas, são: a vaquinha (*Diabrotica speciosa*), a lagarta- preta (*Chlosyne lacinia saundersii*) e os percevejos (*Nezara viridula*, *Piezodorus guildinii* e *Euschistus heros*). Outros insetos, embora possuam potencial de dano à cultura, geralmente ocorrem em populações baixas e apenas ocasionalmente chegam a causar danos maiores. Neste grupo, podem ser citados o besouro-do-capítulo (*Cyclocephala melanocephala*), formigas, principalmente as saúvas (*Atta spp.*), e a lagarta – rosca (*Agrotis ipsilon*). Em áreas de experimentos e lavouras de pequenos agricultores o ataque de pássaros pode ser significativo (CARVALHO *et al.*, 2007). Em Sergipe nas safras entre 2008 a 2012 foram poucos os caso de ataques de pássaros em áreas de pequenos agricultores.

2.10. Os resíduos agrícolas da lavoura do girassol

A utilização dos restos ou resíduos da lavoura do girassol ocorre basicamente de três maneiras: a primeira, e mais evidente é a incorporação dos resíduos ao solo, neste caso a função dos resíduos será a recuperação de nutrientes do solo principalmente matéria orgânica, conforme descritos por CASTRO *et al.* (1996) e UNGARO *et al.* (2005); a segunda, muito utilizada pela agricultura familiar no Nordeste e semiárido é a utilização da área cultivada para a alimentação do gado, neste caso os animais são soltos na área que onde foi cultivado o girassol, esta prática contrária da anterior não é recomendada, pois o pisoteio dos animais poderá impactar na qualidade do solo para os próximos plantios; a terceira é o recolhimento da porção aérea para o processamento e transformação em foragem, farelo ou ração.

Os agricultores familiares de Sergipe tem utilizado a porção aérea da cultura do girassol após a retirada das sementes para alimentação de ruminantes, o restolho dos capítulos colhidos manualmente, após ser debulhado na trilhadora de feijão é moído na forrageira gerando um farelo utilizado como forragem.

De certa forma, na prática, os restos da cultura do girassol não consistem realmente em um problema ambiental, pelo menos sob o ponto de vista agrícola. Contudo, principalmente em localidades onde existe grande produção do grão do girassol, torna-se mais evidente a possibilidade de um aproveitamento econômico e agroindustrial integral do girassol.

A matéria seca (MS) dos resíduos da porção aérea do girassol é composta pelos talos (caule com fragmentos de folhas) e capítulos sem os grãos. MARECHAL e RIGAL (1999) estimaram que a massa dos capítulos secos sem sementes representam 10% da massa seca do girassol.

2.10.1. Produção de matéria seca pela lavoura de girassol

O acúmulo de matéria seca está diretamente relacionado às características fenotípicas e ambientais (CASTRO e FARIAS, 2005), e também ao sistema de produção adotado. Na literatura, há indicações de que a produção de matéria seca alcança até 13,5 t.ha⁻¹ e 14,0 t.ha⁻¹, em condições irrigadas (DÍAZ-ZÓRITA, 2002). Segundo CASTRO e FREITAS (2005), no Paraná, em experimento desenvolvido na área experimental da EMBRAPA Soja, a produção máxima de matéria seca da parte aérea (haste ou caule, folhas, pecíolo e grãos) alcançou 9,5 t.ha⁻¹ (Figura 14).

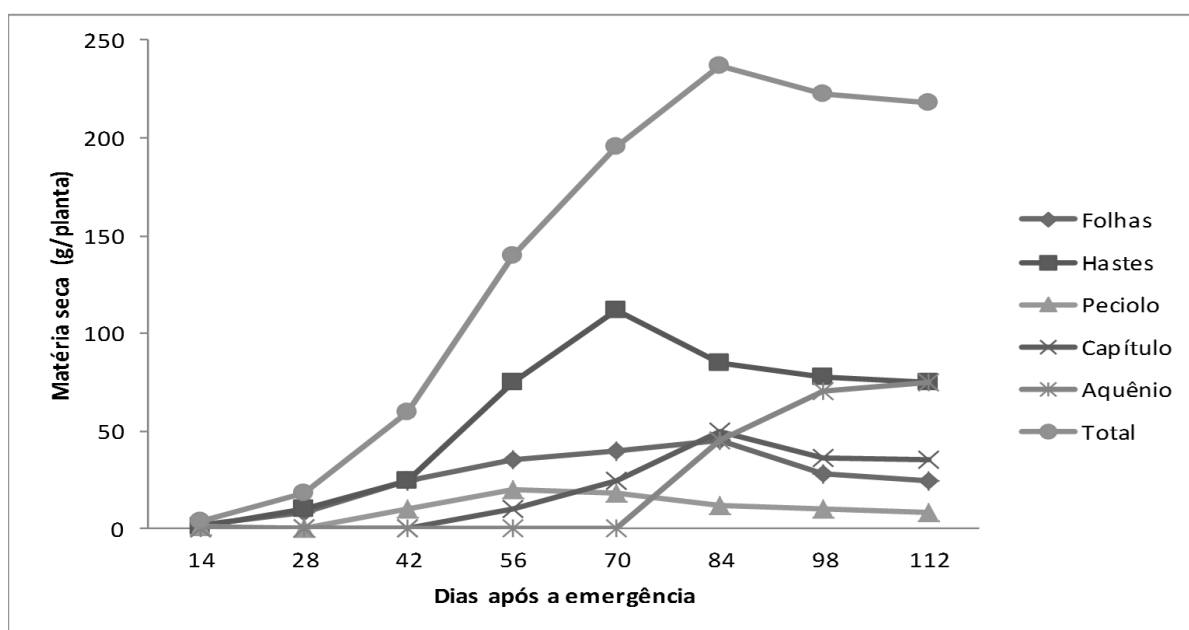


Figura 14. Acúmulo de matéria seca nos diferentes órgãos da planta de girassol (Helio251) em função da idade da planta. Londrina, 2004. Adaptado de Castro e Oliveira (2005) apud Castro e Farias (2005).

A Figura 14 apresenta a evolução do desenvolvimento das diferentes partes da planta do girassol, observa-se que o acúmulo de matéria seca é lento até aproximadamente os 28 dias

após a emergência (DAE), ao redor de 18 g/planta. Contudo, a partir desse período, o crescimento é mais acelerado (CASTRO *et al.*, 1996), com o máximo acúmulo de matéria seca ocorrendo aos 98 DAE, com 212 g de MS total/ planta (folhas, pecíolo, caule, capítulo e aquênios). Com base na produção de matéria seca total, de aquênios e na densidade de plantas por hectare, foram estimadas as produtividades de MS total e de aquênios, na colheita, em 9.507 kg ha⁻¹ e 3.176 kg ha⁻¹, respectivamente. Entretanto, o maior acúmulo de matéria seca total ocorreu aos 98 dias após a emergência das plantas, ao redor da maturação fisiológica, com 10,5 t ha⁻¹ de MS (CASTRO e FRITAS, 2005).

Segundo TOMICH *et al.* (2004), estudo conduzido pela Escola de Veterinária da UFMG e pela EMBRAPA, no estudo sobre o efeito significativo do genótipo sobre o rendimento de forragem de 13 cultivares de girassol semeados durante o período da safrinha, foram notadas produções de matéria verde variando entre 12,8 t.ha⁻¹ a 29,1 t.ha⁻¹ e produções de matéria seca de 3,6 t.ha⁻¹ a 7,7 t.ha⁻¹ (Tabela 5). O autor ressalta que as produtividades alcançadas no estudo foram limitadas pela baixa densidade média da população de plantas por ocasião da colheita, que foi de 34.407 plantas por hectare.

Tabela 5. Produção média de matéria verde e de matéria seca de cultivares de girassol, adaptado de TOMICH et al. (2004).

Cultivar	Produção Matéria Verde (t.ha⁻¹)	Produção Matéria Seca (t.ha⁻¹)
AS243	26,30	7,00
AS603	23,90	5,80
Cargill 11	12,80	4,70
Contiflor 3	26,40	6,80
Contilfor 7	15,60	6,00
DK180	19,20	5,30
M734	22,10	6,40
M737	29,10	6,70
M738	17,90	5,60
M742	24,70	6,50
Rumbosol 90	15,90	5,20
Rumbosol 91	29,10	7,70
V2000	12,80	3,60
Média	21,20	5,11

Os restos da cultura do girassol, mais especificamente a haste (caule sem as folhas), com foco na utilização do material lignocelulósico foi estudado por alguns estudos recentemente RUIZ *et al.* (2006); DÍAZ *et al.* (2011) e RUIZ *et al.* (2013). Estes trabalhos descrevem um único acesso de girassol e não estabelecem o rendimento das frações lignocelulósicas por hectare, fazendo referência à quantidade de biomassa produzida ente 3-7 t.ha⁻¹ sendo 10% da biomassa contida nos capítulos (MARECHAL e RIGAL, 1999).

2.11. Composição Química dos Resíduos Lignocelulósicos

Os compostos orgânicos denominados de lignocelulósicos são os resíduos mais abundantes na biosfera, responsáveis por aproximadamente 50% de toda a biomassa existente. Na natureza a produção anual, estimada é de 10 a 50 x 10⁹ toneladas e são gerados em grande concentração em produtos agrícolas, florestais, frutas e operação de processamento vegetal (CHANDEL *et al.*, 2011). O material lignocelulósicos é um composto coeso construído em torno de um quadro de microfibrilas de celulose, que realizam uma função semelhante à de um vidro ou fibras de carbono em compósitos artificiais, dotando o material com resistência à tração e rigidez (GOMEZ *et al.*, 2008).

A parede celular dos materiais lignocelulósicos é composta por três componentes principais: microfibrilas de celulose (com distribuições características e organização), hemicelulose e lignina. Além disso, pequenas quantidades de pectina, proteína, extractivos e cinzas são encontradas (FENGEL e WEGENER, 1989; CARRIER *et al.*, 2011; PASANGULAPATI *et al.*, 2012).

Segundo FENGEL e WEGENER (1989), os componentes dos materiais lignocelulósicos podem ser classificados em componentes estruturais e extrativos:

- Componentes estruturais: a estrutura da parede celular tem como constituinte os componentes estruturais que são responsáveis pela forma das células e pela maior parte das propriedades físicas e químicas. São considerados como os constituintes principais dos materiais lignocelulósicos, a celulose, hemicelulose e lignina, os quais requerem o uso de tratamentos químicos ou mecânicos para que ocorra sua remoção ou fracionamento, por intermédio de despolimerização ou solubilização parcial, com ou sem substancial alteração de suas propriedades e características pós-tratamento;

- Componentes extrativos: inclui grande variedade de compostos químicos, a maior parte de baixa massa molar. Os componentes inorgânicos (encontrados geralmente em pequena porcentagem) estão associados às cinzas, enquanto os componentes orgânicos podem ser facilmente removidos por meio da utilização de solventes com polaridade adequada, sem alteração significativa das características estruturais.

Generalizando, o material lignocelulósico contém, em geral, 35 a 50% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e de 20 a 30% de lignina (SENGUPTA e PIKE, 2012). PASANGULAPATI *et al.*, (2012) acreditam que os carboidratos constituem cerca de 85-90% da biomassa orgânica, o restante são os extrativos orgânicos e os minerais inorgânicos. Entretanto, a proporção destes compostos varia de acordo com a origem e o tipo da biomassa (CARRIER *et al.*, 2011)

A Figura 15 apresenta um modelo da estrutura molecular dos principais constituintes do material lignocelulósico, onde pode ser observado que os componentes são arranjados de modo que as cadeias de celulose e hemicelulose sejam fixadas pela lignina. Paralelamente, as cadeias de celulose se mantêm compactadas através de ligações de hidrogênio que promovem a rigidez da planta, enquanto que a lignina circundante adere e blinda os componentes, agindo como uma barreira física para o ataque de microrganismos e água. A hemicelulose, por sua vez, proporciona a ligação entre a celulose e a lignina formando assim a rede fibrosa (FENGEL e WEGENER, 1989).

Assim, os dois maiores obstáculos para impedir a hidrólise da celulose de materiais lignocelulósicos são a recalcitrância da própria celulose cristalina, proveniente da estrutura linear das cadeias de celulose compactadas em microfibras, e a alta proteção que a lignina proporciona à estrutura celulósica, atuando como uma barreira física contra o ataque enzimático (RABELO, 2010).

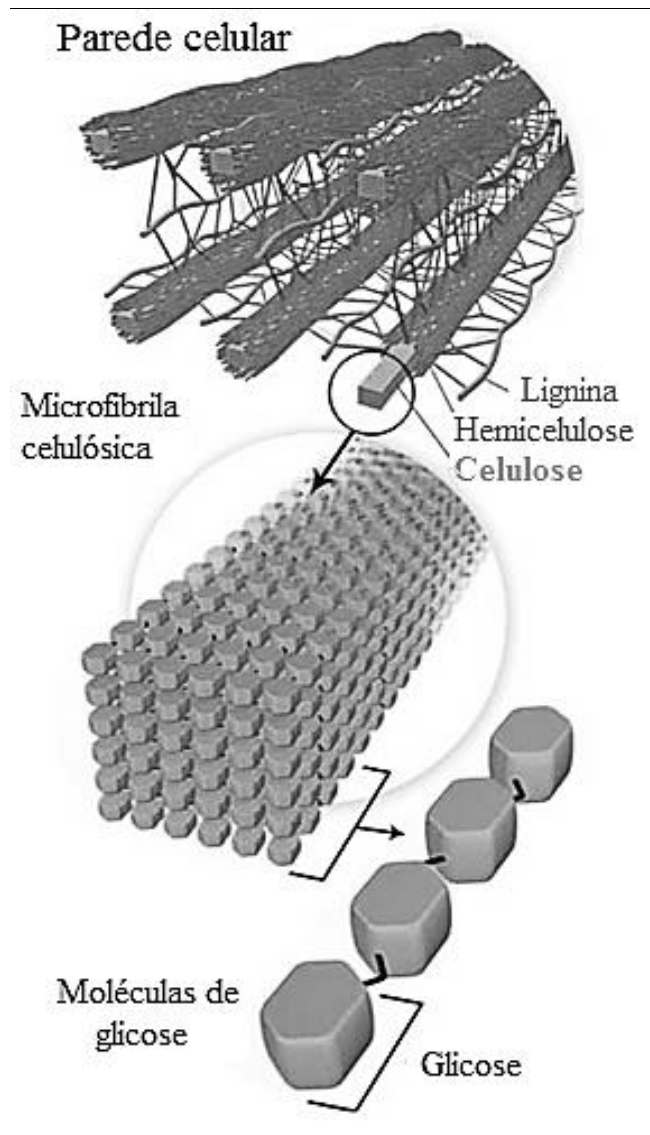


Figura 15. Esquema da estrutura da biomassa lignocelulósica, adaptado de SANTOS et al., 2012.

Os materiais lignocelulósicos incluem os resíduos agrícolas; plantas herbáceas; madeira de fibra longa; resíduos de celulose e coprodutos da indústria. A tabela 6 apresenta a composição química média de alguns materiais lignocelulósicos sistematizados RUIZ *et al.* (2013) e ANWAR *et al.*, (2014).

Tabela 6. Composição química média de materiais lignocelulósicos Adaptado de (RUIZ et al., 2013) e (ANWAR et al., 2014).

Matéria-prima	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Referências
Resíduos agrícolas				
Hastes de girassol	33,45-33,8	20,2-24,27	14,6-19,9	Ruiz et al. (20080; Caparrós et al. (2008); Ruíz et al.,(2013) Prassad et al.,(2007); Liu et al. (2010); Wang et al. (2011) Zhu, Lee e Elander (2005): Weiss et al.(2010); Liu Cheng et al.(2010) McKendry (2002);Ruiz et al. (2011); Talebnia et al. (2010) Prassad et al.,(2007); Hsu et al. (2010); Yadav et ai. (2011) Mesa et al. (2010); Maeda et al. (2011); Kim e Day(2011) Sun et al. (2011); Garcia et al. (2011) Garrote et al. (2007); Abbas e Ansumali (2010) Zhang et al.(2011); Goshadrou et al.(2011); Kim e Day(2011) Howard et al., (2003) John et al., (2006)
Sabugo de milho	38,8-45	33-36,4	13,1-18	
Palha de milho	34,32-38	20,11-31,3	11,9-19	
Palha de trigo	29-40	20-33,8	15-26,8	
Palha de arroz	32,1-36,6	16,1-24	dez/18	
Bagaço de cana	34,1-49	15,79-29,6	19,4-27,2	
Palha de cevada	37,5	25,1-37,1	15,8-16,9	
Casca de arroz	33,43	20,99	18,25	
Bagaço do sorgo sacarino	41,33-45,3	22,01-27	15,2-21	
Cascas de nozes	25-30	25-30	30-40	
Resíduos de banana	13,2	14,8	14	
Herbáceo				
Switchgrass	41,2-32,97	25,95-31,1	17,34-19,1	Keshwani e Cheng (2009); Hu et al. (2011)
Alfafa	24,7	14,7	14,9	Ai e Tschirner (2010)
Madeira dura				
Aspen	43,8	18	20,8	Tian et al. (2011)
Hybrid Poplar	48.95	21.73	23,25	Pan et al.(2006)
Eucalipto	44,6	21,4	30.1	Gonzalez et al.(2011)
Madeira mole				
Pinus radiata	45,3	22.5	26,8	Araque et al.(2008)
Pinus	43,8	20,8	28.83	Shafiei et al.(2011)
Resíduos de celulose				
Jornal	60.3	16,4	12,4	Lee et al. (2010)
Lodo de papel reciclado	60,8	14,2	8.4	Peng e Chen (2011)
Coprodutos da indústria				
Grãos de destilaria	12.63	16,9	-	Kim et al. (2010)
Resíduos de produção de Cerveja	18,8-20,97	15,18-32,8	21,7-25,62	Carvalho et al.(2005); Pires et al. (2012)

O resíduo lignocelulósicos pode ser o substrato para a produção de produtos de valor agregado como: os biocombustíveis, os bioquímicos, os biodefensivos e biopromotore, ou pode ser um produto em si, depois da biotransformação. Em todas as aplicações a exigência principal, em geral, é a hidrólise da fração lignocelulósica ou fracionamento apropriado da estrutura lignocelulósica (HODÚR *et al.*, 2012; RUZENE *et al.*, 2008).

2.11.1. Celulose

De modo específico, a celulose é formada por moléculas de anidro-glicose unidas por ligações do tipo β -(1,4) glicosídicas; é um polímero linear (parte amorfo e parte cristalino) de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um grau de polimerização variando entre 500 a 15.000 unidades, proporcionando assim um crescimento linear da cadeia macromolecular (Figura 16) (FENGEL e WEGENER, 1989). Este polímero natural, independentemente da sua fonte, pode ser caracterizado como um homopolissacarídeo linear de elevada massa molar constituído por unidades de celobiose (dímero da glicose), formando as cadeias de celulose; (CHANDRA *et al.*, 2012) (HABIBI *et al.*, 2010).

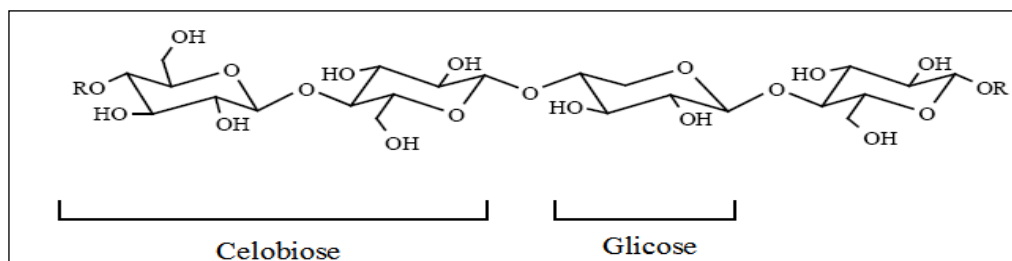


Figura 16. Estrutura da celulose, parte central da cadeia molecular (FENGEL e WEGENER, 1989).

Segundo BIDLACK *et al.* (1992), na celulose as cadeias de glicose são unidas por forças de Van der Waals e por ligações de hidrogênio na estrutura cristalina, sendo esta estrutura chamada de fibrila elementar, que consiste em aproximadamente 40 cadeias de glicana. A junção das fibrilas elementares apresenta largura de aproximadamente 250 Å, dá a formação das microfibrilas (FAN *et al.*, 1982).

As regiões dentro das microfibrilas que apresentam uma elevada ordem são denominadas de regiões cristalinas e as regiões menos organizadas, denominadas amorfas. As duas formas ocorrem em proporções características em celulosas de diferentes origens, e o

ataque enzimático pode ser preferencial em um dos tipos de estrutura (GAMA, 1996). As microfibrilas ocorrem em proporções características a depender da origem da celulose (CHANDRA *et al.*, 2012).

Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação; já na região amorfa, a fibra apresenta maior grau de flexibilidade (FENGEL e WEGENER, 1989).

A cristalinidade pode ser estudada por várias técnicas, como, por exemplo, raios-X, espectroscopia no infravermelho, Raman dentre outros (BRISTOW e KOLSETH, 1986). O material amorfo é definido como o material que é disforme ou não apresenta uma forma definitiva, entretanto, a celulose amorfa provavelmente ainda possui algum grau de ordem (O'SULLIVAN, 1997).

LARSSON *et al.* (1997) investigaram molecularmente a celulose e relataram que a maioria das regiões amorfas correspondia às cadeias situadas na superfície, visto que os componentes cristalinos ocupam o núcleo do microfibrila como apresentado na Figura 17 (A). Uma arquitetura molecular diferente da celulose cristalina e amorfa é sugerida por MOSIER *et al.* (1999) apud TENKANEN *et al.* (2003). Ambos descrevem a celulose como sendo semicristalina, com regiões de elevada cristalinidade, com uma quantidade de aproximadamente 200 resíduos de glicose, separadas por regiões amorfas, como apresentado na Figura 17 (B).

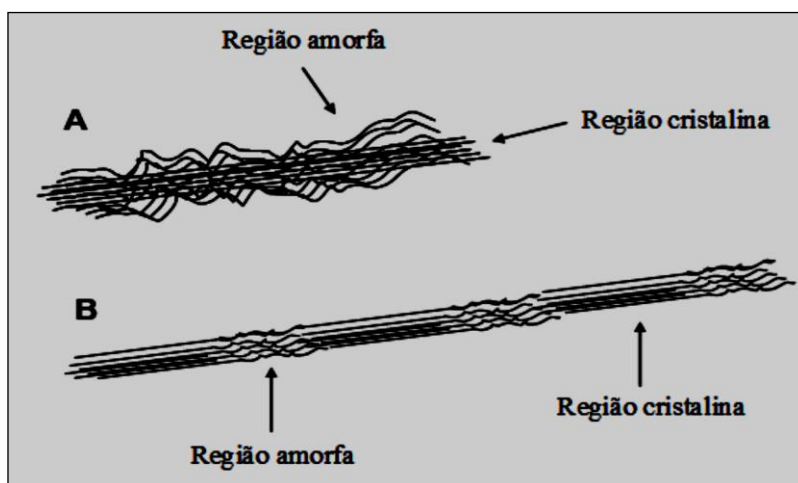


Figura 17. Diferentes visões do modo de distribuição da celulose cristalina e amorfa na microfibrila. A: Celulose cristalina está no centro da microfibrila e é envolta pelo substrato amorfo. B: As regiões cristalinas e amorfas são repetidas ao longo da dimensão horizontal. (RABELO, 2010)

A celulose existe em sete estruturas de cristal (estruturas polimorfos) designadas como celulose I α , I β , II, III, IIII, IVI, e IVII (O'SULLIVAN, 1997). Na natureza, a celulose I α e I β são as formas de cristal mais abundantes. I α é meta-estável, e assim, mais reativo do que I β . A porcentagem do polimorfo I α na celulose cristalina varia de 70% na celulose bacteriana (O'SULLIVAN, 1997), 64% na celulose isolada da alga *Valonia ventricosa*, e 20% no rami e na celulose do algodão (YAMAMOTO e HORII, 1994). A coexistência de dois polimorfos da celulose nativa, dos quais tem estabilidades diferentes, pode implicar que a parte do polimorfo I α dentro da microfibrila é mais propensa ao ataque enzimático.

Da hidrólise da celulose obtêm-se polímeros menores, oligossacarídeos com cadeias terminais redutoras e não redutoras (Figura 18) que, após hidrólises mais extensas, decompõem-se dando origem a celobiose (dissacarídeo redutor) e a glicose.

Apesar da sua simplicidade química, existe uma complexa gama de formas físicas da celulose devido principalmente à diversidade de origem e aos processamentos tecnológicos subsequentes a que a biomassa celulósica é sujeita. A descrição destes substratos inclui propriedades como o tamanho, a forma, a porosidade, o grau de polimerização, a área superficial, a associação com compostos não celulósicos, a conformação molecular e cristalinidade, sendo todos eles relevantes para o processo de hidrólise (BEGUIN e AUBERT, 1994).

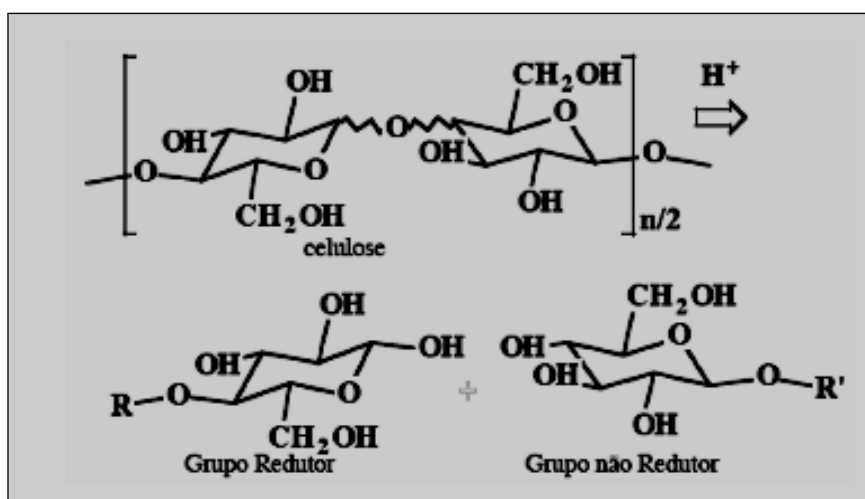


Figura 18. Reações de hidrólise da celulose. R e R' são as semicadeias do polímero de celulose. A ligação em zig-zag representa a ligação β -D (1,4) glicosídica. (BEGUIN e AUBERT, 1994).

Na parede celular, as microfibrilas de celulose são normalmente revestidas com hemiceluloses, que são polissacarídeos que se ligam à superfície exterior de microfibrilas. Este revestimento de fibra atua, geralmente, plastificando o material, mantendo a distância entre microfibrilas vizinhas e impedindo-as de fazer contato direto, mantendo assim a flexibilidade no material (GOMEZ *et al.*, 2008).

2.11.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses (ou polioses) $(C_5H_8O_4)_n$, fazem parte do segundo grupo de polissacarídeos que interagem com a celulose e a lignina. Estão intimamente associadas à celulose na parede da célula vegetal e são compostas por diferentes unidades de açúcares formando cadeias ramificadas. Estas diferentes unidades de açúcares são compostas por: glicose, manose e galactose (hexoses) e xilose e arabinose (pentoses), podendo ainda apresentar quantidades variáveis de ácidos urônicos e desoxi-hexoses em alguns tipos de vegetais. As hemiceluloses apresentam-se na forma de homopolímeros (exemplo: xilana, formado por xilose) ou heteropolímeros (exemplo: glicomanana formado, por glicose e manose) (FENGEL e WEGENER, 1989; GÍRIO *et al.*, 2010; PASANGULAPATI *et al.*, 2012; PHITSUWAN *et al.*, 2013).

As unidades de açúcares que formam as hemiceluloses podem ser subdivididas em grupos, tais como pentoses, hexoses, ácidos hexourônicos e desoxi-hexoses (Figura 19). A xilana é o principal polissacarídeo componente das hemiceluloses, e trata-se de um heteropolíssacarídeo composto de ligações β -1,4 de resíduos de D-xilanopiranosil com ramificações arabinosil e/ou acetil, dependendo do vegetal em que se encontra.

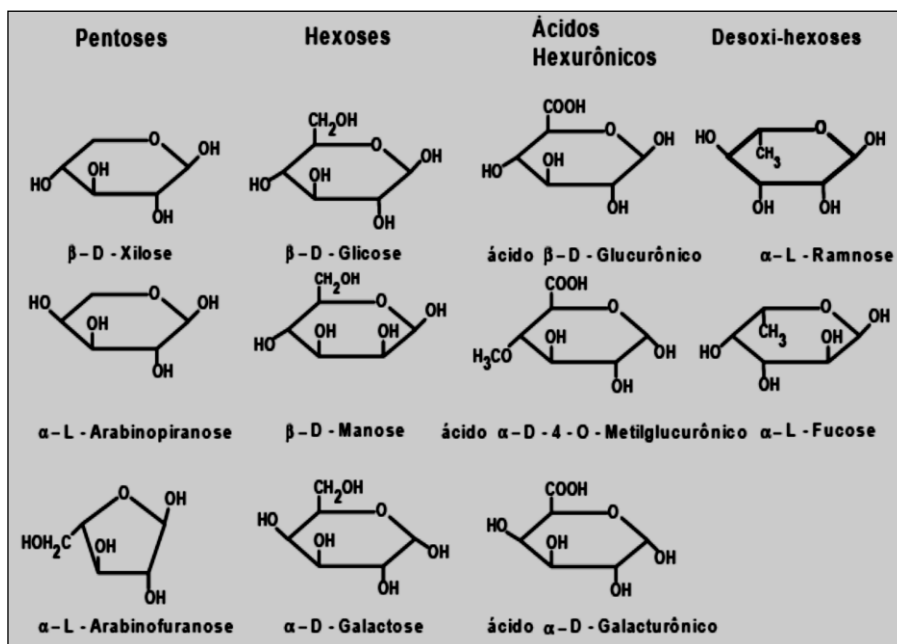


Figura 19. Estrutura dos monossacarídeos d as hemiceluloses (FENGEL e WEGENER, 1989).

As hemiceluloses estabelecem ligação entre a celulose e a lignina. São polissacarídeos de baixa massa molecular, variando de 100 - 200 unidades glicosídicas. Ao contrário da celulose, a estrutura das hemiceluloses não contém regiões cristalinas, sendo com isso mais susceptíveis a hidrólise química sobre condições mais brandas (BON *et al.*, 2008). Grande parte da hemicelulose em materiais lignocelulósicos é solubilizado e hidrolisado para pentoses e hexoses açúcares durante o pré-tratamento, algumas das hemiceluloses são também entrelaçados com a lignina (SENGUPTA e PIKE, 2012). As hemiceluloses diferem da celulose principalmente por sua constituição em diferentes unidades de açúcares, formando cadeias moleculares curtas e bastante ramificadas. A Tabela 7 apresenta algumas diferenças entre a celulose e hemicelulose.

Apesar de serem ambas constituídas por açúcares, existem importantes diferenças de comportamento reacional entre as hemiceluloses e a celulose, devido, principalmente, a estrutura física. Embora não haja evidências de que a celulose e as hemiceluloses estejam ligadas quimicamente, as ligações de hidrogênio e a interpenetração física existente entre elas tornam a sua separação quantitativa impossível. A presença de hemicelulose junto à celulose resulta em importantes propriedades para as fibras, contribuindo para o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento da flexibilidade das fibras (BIANCHI, 1995).

Tabela 7. Diferenças entre celulose e hemicelulose (BIANCHI, 1995).

Celulose	Hemicelulose
unidades de glicose ligadas entre si	unidades variadas de açúcares
grau de polimerização elevado	grau de polimerização baixo
forma arranjo fibroso	não forma arranjo fibroso
forma regiões amorfas e cristalinas	foram somente regiões amorfas
é atacada lentamente por ácido mineral	é atacada rapidamente por ácido mineral
diluído a quente	diluído a quente
é insolúvel em álcali	é solúvel em álcali

2.11.3. Lignina

A lignina, é um heteropolímero complexo, de massa molar elevada e de natureza polifenólica, correspondendo a aproximadamente 25% da biomassa fotossintética produzida anualmente no planeta, retendo 50% mais carbono que a celulose. É uma substância que vai sendo incorporada durante o crescimento do vegetal, e constitui-se basicamente de unidades fenilpropano formando uma macromolécula tridimensional e amorfa, representando de 20 a 30% da massa total do material lignocelulósico (FENGEL e WEGENER, 1989).

De acordo com Fengel e Wegener (1989), a lignina é incorporada durante o crescimento do vegetal, sendo composta basicamente de unidades fenilpropano que formam uma macromolécula tridimensional e amorfa. Apresenta um esqueleto básico de quatro ou mais unidades de fenilpropano por molécula substituída. Estes monômeros que formam a lignina são denominados álcoois cumarílicos, que são diferenciados entre si pelas substituições que apresentam no anel aromático (Figura 20):

- Álcool p-cumarílico, sem substituição, precursor das unidades p-hidroxifenílicas (H),
- Álcool coniferílico, com grupo metoxílico na posição três do anel aromático, precursor das unidades de guaiacil (G),
- Álcool sinapílico que dá lugar às unidades de siringilo (S) e apresenta os grupos metoxílico nas posições três e cinco do anel aromático.

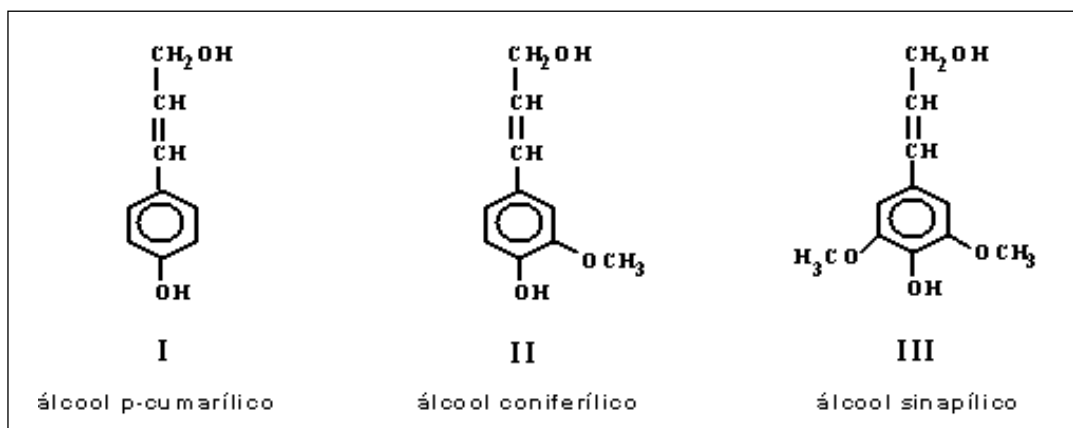


Figura 20. Precursores da biossíntese da lignina (FENGEL e WEGENER, 1989).

A estrutura química da lignina é bastante complexa e ainda não conhecida completamente. A proporção dos precursores da lignina varia entre as diferentes espécies de plantas e a razão entre eles tem sido usada com propósitos taxonômicos. As ligninas de madeiras duras apresentam em sua composição, além de grupos guaiacil, proporções mais altas de grupos siringil, enquanto as ligninas de madeiras moles são mais ricas em grupos guaiacil. Como consequência desta diferença química, as ligninas de madeiras duras são menos condensadas e mais susceptíveis a conversão química e biológica que as de coníferas (FENGEL e WEGENER, 1989).

A estrutura da lignina não é homogênea, apresentando regiões amorfas e estruturas globulares (BIDLACK *et al.*, 1992). A lignificação da parede celular é um processo controlado individualmente para cada célula, sendo a lignina o último polímero a ser depositado na parede celular, surgindo inicialmente nos cantos das células após a deposição da celulose na parede secundária, que ocorre depois do término do processo de alongamento das células e quando começa o espessamento da parede secundária. A deposição da lignina prossegue pela lamela média, pela parede primária e continua na parede secundária, até a formação da parede terciária (FENGEL e WEGENER, 1989).

2.12. Outras Substâncias

Outras substâncias estão presentes na biomassa lignocelulósica que não são parte da parede celular, sendo a maioria solúvel em solventes neutros, frações extrativas. Existem também as frações não extraíveis.

Entre as frações não extraíveis estão às cinzas, resíduos inorgânicos, principalmente

carbonatos alcalinos, alcalinos terrosos e oxalatos, que permanecem depois de queimar o substrato a elevadas temperaturas, e representam, por exemplo, aproximadamente 2% do peso seco das madeiras (KLASS, 1998). A proporção destes componentes estruturais nos resíduos agrícolas e em madeiras depende da espécie, idade, condições de crescimento, entre outros fatores.

No caso específico de madeiras, as razões extraíveis correspondem de 4-10% do peso seco incluindo uma diversidade de compostos como os terpenos, que são polímeros de isopropeno, as resinas, que incluem grande variedade de compostos não voláteis como óleos, ácidos graxos, álcoois, resinas ácidas, fitosterol, dentre outros, e os fenóis, que apresentam como representante principal os taninos. Pode-se incluir dentro desta fração de extraíveis os carboidratos de baixo peso molecular, alcaloides e lignina solúvel (KLINKE *et al.*, 2004 apud RABELO, 2010).

2.12.1. Pectinas

As pectinas constituem um complexo da família de polissacarídeos formado basicamente por ácido poligalacturônico e, em menor quantidade por ramnose, arabinose e galactose (BRETT e WALDRON, 1996), e são o componente principal da lamela média da parede vegetal. São as frações mais facilmente extraíveis da parede celular, apresentando propriedades de gel. Além disso, o ácido galacturônico é uma molécula carregada negativamente, o que confere a parede celular a propriedade de trocadora de íons como o cálcio. São formadas por um esqueleto de resíduos de ácido galacturônico unidos por ligações $\alpha(1,4)$. A cadeia de poligalacturônico esta interligada por resíduos de ramnose unidas por ligações $\alpha(1,2)$. Estes resíduos de ramnose podem ter unido a si largas cadeias laterais de L-arabinose e D-galactose. Em algumas pectinas, as cadeias laterais podem finalizar no ácido ferúlico unidos na posição O-3 da arabinose ou na O-2 da galactose (ANDERSEN, 2007).

2.13. Estrutura e Ultraestrutura da Parede Celular Vegetal

A estrutura da parede celular vegetal é subdividida em parede primária, parede secundária e parede terciária. Essas camadas são compostas predominantemente por celulose com espessura da ordem de 5 μm e as células encontram-se separadas pela lamela média, que é uma camada fina (máximo 1 μm de espessura), composta por elevada concentração de lignina. A parede primária é a camada mais fina da parede celular e a primeira a ser

depositada nas células (menor do que 0,1 μm de espessura) (FENGEL e WEGENER, 1989).

A Figura 21 apresente as camadas da parede celular e ilustra como a lignina envolve as células. A celulose e as hemiceluloses predominam na região da parede celular enquanto que a lignina se distribui por toda a estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média. A distribuição da celulose, hemicelulose e lignina varia consideravelmente entre essas camadas (FENGEL e WEGENER, 1989).

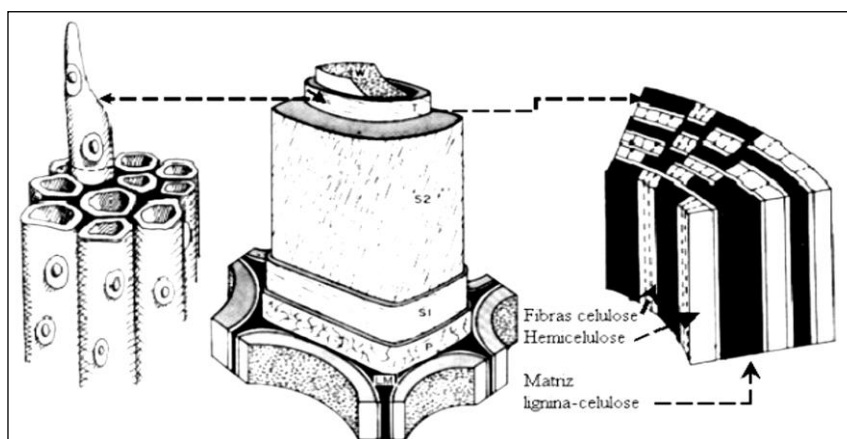


Figura 21. Ilustração esquemática morfológica da célula, parede secundária e a relação da lignina, hemicelulose, e celulose na parede secundária da célula. Diâmetro da célula de aproximadamente 25 μm (KIRK e CULLEN, 1998).

A Figura 22 apresenta o esquema da associação dos três principais componentes na parede celular vegetal: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose existe na forma de microfibrilas, e os microcapilares que circundam a armação da parede celular são preenchidos com hemicelulose e lignina. A Figura 22 (A) mostra a vista transversal, isso ocorre quando a seção é perpendicular ao eixo longitudinal da fibra e a Figura 22 (B) mostra a vista longitudinal em relação ao comprimento da fibra (FENGEL e WEGENER, 1989).

A hemicelulose liga-se através de ligações de hidrogênio às microfibrilas da celulose, dando assim forma a uma rede que fornece a espinha dorsal estrutural da parede celular da planta. A presença da lignina em algumas paredes celulares dá uma força adicional, e fornece a resistência às pestes e às doenças. A celulose e a hemicelulose são fontes potenciais de açúcares fermentescíveis (HO *et al.*, 1998; TAHERZADEH *et al.*, 1999; SREENATH e JEFFRIES, 2000). A presença da lignina na parede celular, entretanto, impede a hidrólise enzimática dos carboidratos. As principais características dos polissacarídeos da biomassa lignocelulósica estão apresentadas na Tabela 8.

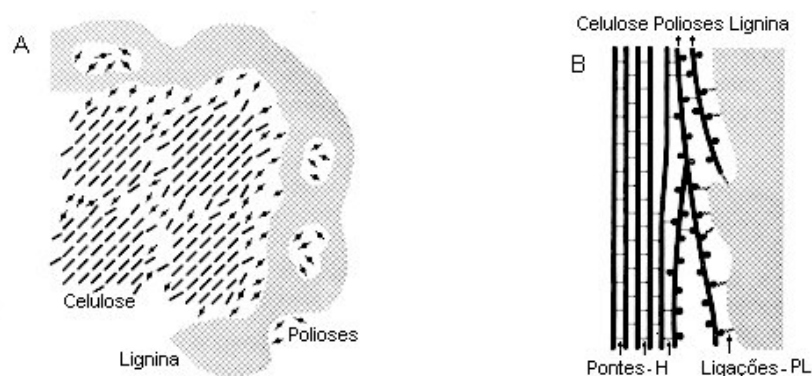


Figura 22. Associação entre as três frações principais (celulose, hemicelulose e lignina) da parede vegetal (CANILHA et al., 2009).

Tabela 8. Principais características dos polissacarídeos da biomassa (BON et al., 2008).

Celulose	Hemiceluloses (Poliose)
consiste em unidades de glicose ligadas entre si	consiste em várias unidades de pentoses e hexose ligadas entre si
alto grau de polimerização	baixo grau de polimerização
forma arranjo fibroso	não formam arranjos fibrosos
apresenta regiões cristalinas e amorfas	apresentam somente regiões amorfas
é atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente	são atacadas rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente
é insolúvel em álcalis	são solúveis em álcalis

2.14. Pré-tratamentos dos materiais lignocelulósicos

Uma grande variedade de recursos de biomassa lignocelulósica está disponível como potencial a ser convertido em diversos bioprodutos. Entretanto, a conversão de biomassa lignocelulósica em produtos de maior valor agregado, normalmente, requer um processamento multi-estágios que inclui pré-tratamento (mecânico, químico ou biológico), hidrólise enzimática e fermentação no caso da produção de biocombustíveis (ANWAR *et al.*, 2014).

Os pré-tratamentos são necessários para produzirem à desorganização no complexo lignocelulósico (Figura 23), alterando a resistência do material, por conta da quebra da estrutura da lignina. Essas alterações, por sua vez, reduzem a cristalinidade da celulose, propiciando um aumento na porosidade do material, de modo que os ácidos ou as enzimas conseguem acessar facilmente a celulose para hidrolisá-la em monômeros (TAHERZADEH e KARIMI, 2007; AGBOR *et al.*, 2011; CHIARAMONTI *et al.*, 2012; DYK e PLETSCHEKE, 2012; MOOD *et al.*, 2013; BEHERA *et al.*, 2014).

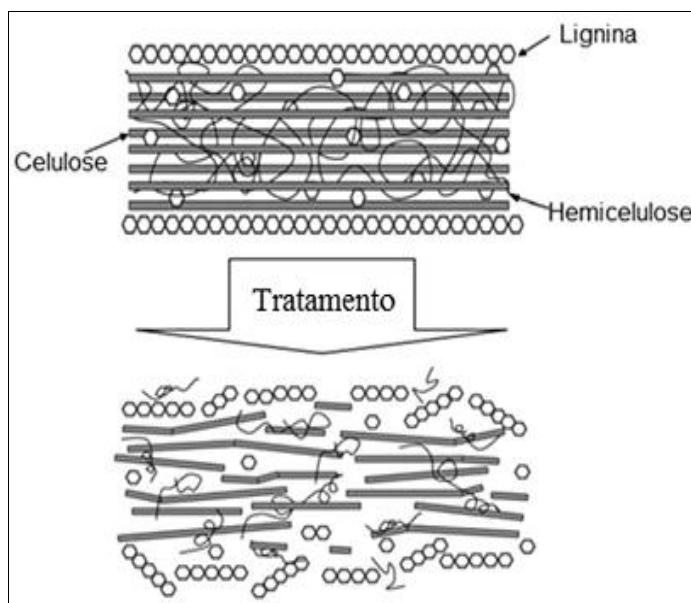


Figura 23. Esquema de tratamento em material lignocelulósicos, Adaptado de MOOD *et al.*, 2013.

Tecnologias de tratamento e pré-tratamento são geralmente classificadas em físico (trituração e moagem, extrusão e microondas), químico (alcalino, ácido, organosolv, ozonólise, e líquido iônico), físico-químico (explosão a vapor, água quente, explosão de amônia, oxidação úmida e explosão CO₂), biológico ou a combinação destes (LI *et al.*, 2010).

Dependendo do tratamento utilizado, diferentes efeitos são observados na matéria-prima. Alguns destes efeitos são os seguintes (DYK e PLETSCHEKE, 2012):

- Remoção parcial ou total da lignina que causa o aumento da porosidade do substrato;
- Rompimento da estrutura da lignina e das suas ligações do resto da biomassa;
- Redistribuição de lignina;
- Remoção da hemicelulose;
- Rompimento da estrutura da hemicelulose;

- Redução da cristalinidade da celulose;
- Redução do grau de polimerização da celulose;
- Redução do tamanho das partículas.

No entanto, como não há uma tecnologia de tratamento universal que consiga superar a recalcitrância de qualquer biomassa vegetal utilizada, o processo de pré-tratamento ou tratamento ideal deve ser simples, eficiente em termos energéticos e ambientalmente amigáveis. Contudo, os processos de tratamento, geram compostos tóxicos e inibidores resultantes das suas condições severas. Os inibidores incluem os produtos de degradação do açúcar, derivados do furano, os ácidos orgânicos e os compostos fenólicos (Figura 24) (PHITSUWAN *et al.*, 2013).

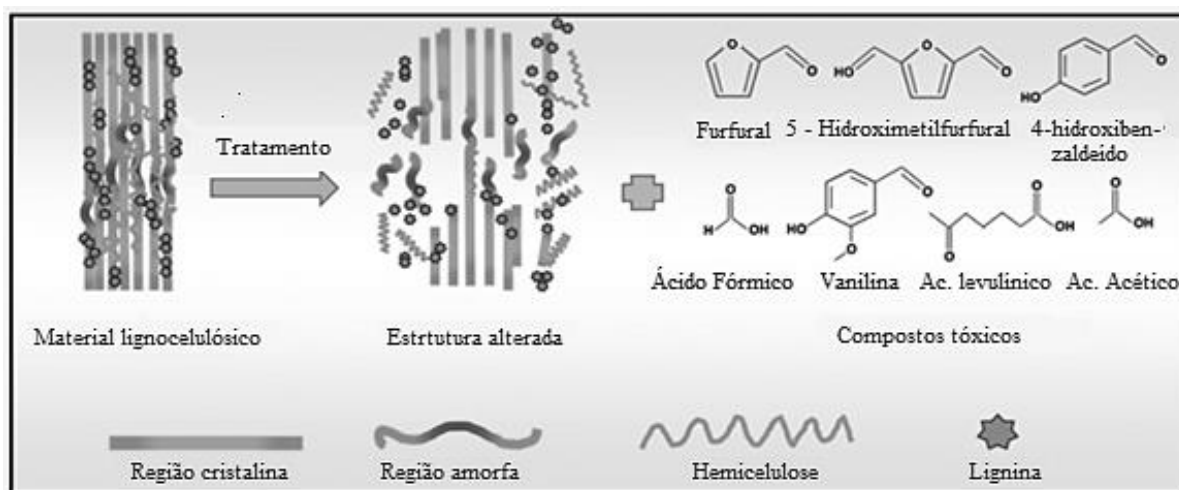


Figura 24. Representação esquemática do tratamento e possíveis componentes tóxicos gerados, Adaptado de PHITSUWAN *et al.*, 2013.

O objetivo do pré-tratamento é separar a lignina e a hemicelulose, da fração celulósica, obtendo deste modo uma possibilidade do uso e aplicação das respectivas frações. Além disso, o pré-tratamento, em determinadas condições aumenta a área superficial e diminui o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose, aumentando a porosidade dos materiais. Assim, se houver a necessidade, com o pré-tratamento é possível melhorar a formação de açúcares; evitar a degradação ou a perda de carbono; evitar a formação de inibidores aos processos de hidrólise e fermentação, aumentando por consequência seu custo-benefício (RUZENE *et al.*, 2008).

O fracionamento, como método para o aproveitamento da biomassa lignocelulósica, tem como objetivo a separação dos seus diferentes componentes poliméricos. A principal

limitação desta estratégia está na dificuldade de separação de um dos componentes sem que ocorra alguma degradação da estrutura química dos outros materiais que compõem os materiais lignocelulósicos. Diversos são os processos físicos, físico-químicos, químicos e biológicos que podem ser usados para o pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos (CANILHA *et al.*, 2009; SUN e CHENG, 2002). Podemos distinguir dois métodos que degradam a fração: os que solubilizam os polissacarídeos (hidrólise); e os que solubilizam a lignina (deslignificação).

Entre os métodos de deslignificação, encontram-se os tradicionalmente usados na indústria de polpa e papel (métodos sulfito e sulfato, o último também conhecido por processo *kraft*), e que tem como objetivo principal o aproveitamento da fração celulósica. A principal desvantagem destes métodos é o tipo de efluente produzido. Assim têm sido propostos métodos de deslignificação alternativos conhecidos como *organosolv* que usa solventes orgânicos (metanol, etanol, propanol, acetona, ácido acético, ácido fórmico, acetato de etila), em meios catalisados (principalmente com ácidos, antraquinona ou sais) ou não. Nestes casos, a deslignificação é mais seletiva, obtendo-se uma lignina menos degradada, o que torna possível a sua posterior utilização (KIN, 1990; VÁZQUEZ *et al.*, 1995).

Os polissacarídeos podem ser hidrolisados pela ação de ácidos e enzimas. As hemiceluloses em particular, podem ainda ser solubilizadas por agentes alcalinos. Os processos aquosos, à temperatura e pressão elevadas, permitem também o fracionamento da biomassa nos seus constituintes, dos quais a fração hemicelulósica é mais facilmente hidrolisada (VAN WALSUN *et al.*, 1996; LASER *et al.*, 2002).

Os métodos de hidrólise de polissacarídeos podem ser classificados em métodos ácidos (diluídos e concentrados), auto-hidrólise alcalinos e enzimáticos (VAN WALSUN *et al.*, 1996; LASER *et al.*, 2002).

2.14.1. Hidrólise Ácida

Os processos de hidrólise de celulose por via ácida podem ser classificados em duas categorias distintas: ácido diluído (concentração do ácido menor do que 5% m/v) ou concentrado (concentração do ácido maior do que 5% m/v) (GURGEL, 2010).

2.14.1.1. Hidrólise com ácidos concentrados

Os ácidos concentrados permitem a solubilização da celulose e lignina, obtendo-se uma fase sólida constituída essencialmente por lignina. Os ácidos mais usados são o sulfúrico (H_2SO_4) e o clorídrico (HCl), embora também possa ser usado o ácido trifluoracético (TFA). A solubilização dos polissacarídeos é possível usando variadas concentrações, por exemplo, 72% de H_2SO_4 , 41% de HCl ou 100% de TFA (FENGEL e WEGENER, 1989).

A utilização de ácidos concentrados permite operar a temperatura e pressão baixas podendo conduzir à formação de quantidades reduzidas de produtos de degradação. No entanto, a velocidade da formação destes produtos é bastante afetada por pequenas variações da temperatura (CAMACHO *et al.*, 1996), ao contrário do que acontece no caso da hidrólise com ácidos diluídos e temperaturas elevadas (RANGANATHAN *et al.*, 1985).

A recuperação do ácido é um passo essencial para a economia destes processos. Mesmo tendo sido aplicados com algum sucesso (GOLDSTEIN, 1983), os custos envolvidos têm impedido a generalização do seu uso. Além do custo para neutralização e recuperação do ácido, outra desvantagem está associada aos problemas de corrosão dos equipamentos utilizados no referido processo (PARISI, 1989; SASKA e OZER, 1995).

2.14.1.2. Hidrólise com ácidos diluídos

A hidrólise com ácidos diluídos, também conhecida como pré-hidrólise ácida, é um método para solubilizar as hemiceluloses. O ácido mais usado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4), embora sejam usados também ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4) (MOSIER *et al.*, 2005). Esse processo, em relação ao anterior, apresenta as vantagens de menores problemas de corrosão dos equipamentos e a menor formação de produtos indesejáveis. Além dos ácidos inorgânicos, ácido dicarboxílicos como o maleico podem ter alguma potencialidade de utilização para a hidrólise de celulose (MOSIER *et al.*, 2002; MOSIER *et al.*, 2005).

A hidrólise com ácidos diluídos é uma tecnologia amplamente reportada na literatura, testada em escala piloto e com potencial de aplicação em escala industrial (JORGENSEN, 2007).

Durante a hidrólise, o material lignocelulósico é misturado com um ácido (normalmente o H_2SO_4) diluído em água e aquecido por certo tempo. Os grupos acetilas ligados às hemiceluloses são quebrados e também atuam como catalisadores do meio reacional, desta forma, grande parte da hemicelulose é removida. Por outro lado, a remoção

da lignina ocorre de maneira limitada durante o pré-tratamento (LLOYD e WYMAN, 2005; LI *et al.*, 2007).

Além disso, mesmo sendo teoricamente mais rápida e de menor complexidade, esta via ainda possui diversas limitações como a corrosão dos equipamentos, a formação de subprodutos tóxicos, a dificuldade em separar o ácido do hidrolisado e o baixo rendimento comparado ao da hidrólise enzimática (KELLER, 1996).

2.14.1.3. Hidrólise enzimática

Os métodos enzimáticos são normalmente usados para hidrolisar a fração celulósica e/ou hemicelulósica. O interesse pela hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos cresceu principalmente associado ao processo de produção de etanol, pois permite uma conversão quase quantitativa da celulose em glicose (VAN WALSUN *et al.*, 1996; LASER *et al.*, 2002).

As principais vantagens dos processos enzimáticos são: seletividade, ausência de inibidores, temperaturas moderadas, economia do processo (custo do equipamento e energia). Contudo, apesar destas vantagens, estes métodos são muitas vezes substituídos pelos ácidos diluídos, por serem eficazes e baratos (HINMAN *et al.*, 1992), ou aos métodos hidrotérmicos ainda que os rendimentos sejam inferiores nestes últimos.

2.14.1.4. Tratamento hidrotérmico

Os métodos hidrotérmicos utilizam água ou vapor, ou ambos, e calor para o tratamento do material lignocelulósico. Nestas condições ocorre a hidrólise dos grupos acetilas das hemiceluloses, com a solubilização parcial ou total das mesmas. Entre os processos hidrotérmicos podemos destacar auto-hidrólise, explosão a vapor e oxidação úmida (Mc GINNIS *et al.*, 1983; TORRES *et al.*, 1986), neste trabalho dado ênfase ao processo de auto-hidrólise.

2.14.1.5. Tratamento por auto-hidrólise

O processo de auto-hidrólise foi descrito pela primeira vez por BOBLETER e PAPE (1968) como um método de pré-tratamento para a posterior hidrólise enzimática. Entretanto é de se destacar que na literatura não existe um único termo para este tipo de processo, sendo as mais comuns: auto-hidrólise, liquefação aquosa, extração aquosa, pré-tratamento aquoso,

hidrotermólise, aquasolv, pré-tratamento hidrotérmico, pré-hidrólise aquosa e cozimento em água sob pressão (WEIL *et al.*, 1997; BOBLETER *et al.*, 1989, ALLEN *et al.*, 1996; BONN *et al.*, 1983; ALLEN *et al.*, 2001; SASKA e OZER, 1995; HEITZ *et al.*, 1986; GARROTE *et al.*, 1999). Neste trabalho o termo usado será auto-hidrólise.

Utilizando-se apenas de água como reagente químico, o processo de auto-hidrólise apresenta diversas vantagens em relação aos demais, como por exemplo, a possibilidade de conversão das hemiceluloses em açúcares solúveis com a separação das demais frações lignocelulósicas por meio de filtração; a redução dos problemas de corrosão nos equipamentos; nenhuma necessidade de recuperação de reagentes, entre outras (OVEREND e CHORNET, 1987; SASKA e OZER, 1995). Dependendo das condições operacionais, os principais produtos da auto-hidrólise são monossacarídeos, mistura de oligossacarídeos, ácido acético e produtos de degradação dos monossacarídeos, como, furfural e hidroximetilfurfural, os quais podem ainda sofrer reações de decomposição, dando origem ao ácido fórmico (DUNLOP, 1948) e levulínico (ULBRICHT *et al.*, 1984).

As condições operacionais utilizadas nos tratamentos por auto-hidrólise dos materiais lignocelulósicos são muito variáveis. Entre os parâmetros operacionais importantes destacam-se a temperatura (GARROTE *et al.*, 1999), o tempo de reação (CARRASCO e ROY, 1992), a concentração de sólidos e o tamanho das partículas (ALLEN *et al.*, 1996).

A auto-hidrólise consiste, no cozimento da biomassa em água em altas temperaturas (160-240°C) sob uma pressão elevada, o que possibilita a formação de duas fases (uma sólida e outra líquida). A fase líquida, licor, é rica em açúcares ou oligômeros derivados da hemicelulose, produtos da decomposição dos monossacarídeos, como furfural, hidroximetilfurfural e o ácido acético. A fase sólida é, por conseguinte, constituída por hemiceluloses não convertidas, lignina e celulose (AMENDOLA *et al.*, 2012; CHIARAMONTI *et al.*, 2012; HU e RAGAUSKAS, 2012).

Durante o processo de auto-hidrólise, a água penetra na estrutura celular da biomassa, hidratando a celulose, solubilizando a hemicelulose (>80%) e removendo ligeiramente a lignina. Logo, é um tratamento altamente eficaz para o alargamento da área superficial acessível e susceptível da celulose, e melhora a degradabilidade da celulose as enzimas (CHIARAMONTI *et al.*, 2012; GALBE *et al.*, 2012; ZHENG *et al.*, 2014). Além disso, nesse tipo de tratamento é possível evitar a formação de inibidores, mantendo o pH entre 4 e 7. Ao manter o pH nessa faixa minimiza-se a formação de monossacarídeos, e, por conseguinte,

também a formação de produtos de degradação que podem catalisar a hidrólise posterior do material celulósico durante o tratamento (HENDRIKS E ZEEMAN, 2009).

2.14.2. Extração alcalina

O tratamento alcalino envolve o uso de bases, tais como hidróxido de sódio e de amônio, para tratar matérias-primas lignocelulósicas e, é realizada a um nível, ligeiramente, menor de temperatura e pressão quando comparado ao método ácido (GALBE et al., 2012; ANWAR et al., 2014).

O processo de hidrólise alcalino promove reações de solvatação e saponificação que causam a quebra das ligações éster entre a lignina, a hemicelulose e a celulose, resultando na ruptura da estrutura da lignina, inchaço da celulose, descristalização parcial de celulose e solvatação parcial da hemicelulose (Figura 25) (IBRAHIM *et al.*, 2011; MCINTOSH *et al.*, 2010; SILLS *et al.*, 2011; CHIARAMONTI *et al.*, 2012; GALBE *et al.*, 2012; BEHERA *et al.*, 2014).

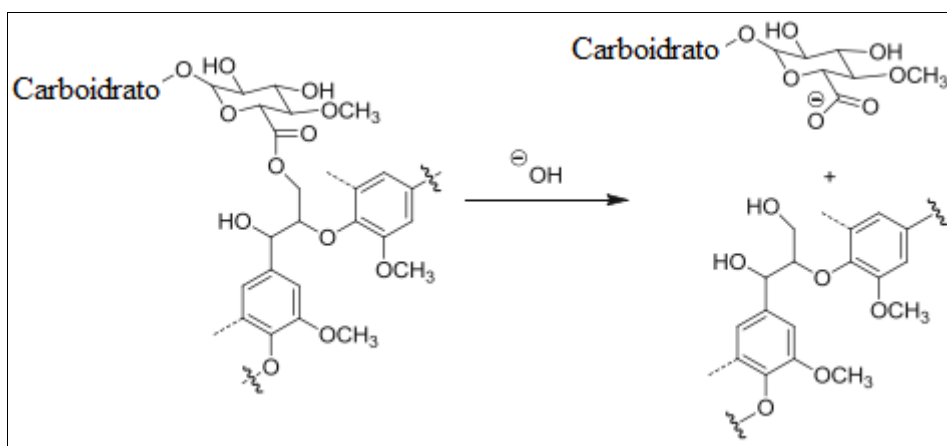


Figura 25. Saponificação do complexo lignina-carboidratos com base. Adaptado de HU e RAGAUSKAS, 2012.

As condições de tratamento aplicadas com NaOH são bem variadas na literatura, no entanto, a temperatura testada varia entre 10°C e 200 °C, as dosagens de NaOH entre 0,1% e 10%, e os tempos de contato compreendido entre alguns minutos até cinco dias sendo que, normalmente, diminuiu com o aumento da temperatura (SAMBUSITI *et al.*, 2012).

A baixa temperatura requer tempo relativamente longo e alta concentração de base; e a alta temperatura demanda tempo menor e baixas concentrações de base. Entre os métodos químicos, é o mais eficaz para quebrar as ligações éster entre a lignina, hemicelulose e celulose evitando a fragmentação das hemiceluloses (GASPAR *et al.*, 2007).

No entanto, essa eficiência é mantida apenas em resíduos agrícolas que possuam um baixo teor de lignina na biomassa, tornando-se menos eficaz com o aumento desse fator. Em geral, são eficazes em determinados tipos de matérias-primas, por exemplo, os resíduos agrícolas e culturas herbáceas (AGBOR *et al.*, 2012).

2.14.3. Deslignificação

A lignina presente na complexa estrutura celular do vegetal lignocelulósico atua como agente ligante. Para a separação celular é necessário despender certa quantidade de energia. Assim, o processo de deslignificação (remoção da lignina) pode ser definido como sendo processos de separação das fibras pela utilização de energia química e/ou mecânica. (FENGEL e WEGENER, 1989).

2.14.3.1. Deslignificação Kraft

Entre os processos químicos de deslignificação, o mais utilizado é o sulfato ou *kraft*, que corresponde a aproximadamente 60% da produção mundial de polpa celulósica. O processo *kraft* é um processo alcalino que tem como agentes deslignificantes o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S), do qual se obtém uma polpa de excelente qualidade (FENGEL e WEGENER, 1989). Este processo apresenta como desvantagens o alto custo de instalação da planta, a emissão de compostos voláteis e odores desagradáveis provenientes da redução do enxofre durante o processo (mercaptanas), o baixo rendimento de polpa devido à degradação dos carboidratos (BIERMANN, 1996), além de um branqueamento oneroso (MINOR, 1996).

2.14.3.2. *Deslignificação Organosolv*

Um método alternativo ao *kraft* é o *organosolv* que utiliza a mistura de solventes orgânicos-água como agente deslignificante (AZIZ e SARKANEN, 1989; YOUNG e AKHTAR, 1998; JIMÉNEZ *et al.*, 2002; SHATALOV e PEREIRA, 2005a e 2005b).

Além disso, este tipo de processo de deslignificação, ditos como *organosolv*, permite o total aproveitamento dos constituintes da biomassa vegetal, permitindo a recuperação do solvente utilizado (DAPIA *et al.*, 2003).

O desenvolvimento de processos conhecidos como *organosolv* pode em grande parte colaborar com a diminuição do impacto ambiental causado por processos de deslignificação convencionais, além de possibilitar com maior viabilidade o uso integral dos componentes dos materiais lignocelulósicos como insumos químicos e apresentar vantagens quanto ao baixo capital de investimentos e a possibilidade de instalação de plantas para a produção em pequena escala (AZIZ e SARKANEN, 1989; PASZNER e CHO, 1989; BENDZALA e KOKTA, 1995).

Algumas das vantagens dos processos *organosolv* são a inexistência de problemas relacionados com odores fortes no decorrer do processo (YOUNG e AKHTAR, 1998), a facilidade para recuperação de hemiceluloses e lignina que se apresentam menos degradadas (CURVELO *et al.*, 1994; CARASCHI *et al.*, 1996) e a facilidade para adequação de etapas de branqueamento em polpas utilizando reagentes não clorados (CURVELO *et al.*, 1994; YOUNG e AKHTAR, 1998). Como desvantagens, os processos *organosolv* não permitem a lavagem rápida do resíduo lignocelulósico em água como nos processos convencionais, devido à reprecipitação da lignina sobre o resíduo e a volatilidade do solvente exigindo que o processo seja bem controlado (AZIZ e SARKANEN, 1989).

Alguns dos solventes orgânicos, catalisadores e materiais lignocelulósicos usados na deslignificação *organosolv* estão mostrados na Tabela 9 (YOUNG e AKHTAR, 1998; SARKANEN, 1990).

Tabela 9. Solventes orgânicos, catalisadores e materiais lignocelulósicos que podem ser usados na deslignificação organosolv (YOUNG e AKHTAR, 1998; SARKANEN, 1990).

Solventes	metanol	trietileno glicol	Amina
	etanol	dioxano	hexametileno diamina
	propanol	fenol	dimetil sulfoxido
	etileno glicol	ácido fórmico	etileno glicol metil éter
	acetona	ácido acético	acetato de etila
Catalisadores	HCl	MgCl ₂	antraquinona
	H ₂ SO ₄	NaOH	ácido oxálico
	CaCl ₂	NH ₃	ácido acético
	AlCl ₃	Na ₂ SO ₃	ácido sulfônico
Matéria-prima	madeira mole	palha de arroz	
	madeira dura	palha de trigo	
	bagaço de cana	bambu	

2.15. A utilização dos resíduos lignocelulósicos do girassol

A utilização dos resíduos lignocelulósicos do girassol (hastes, capítulo e cascas de aquênios de girassol) vem sendo estudada como matéria-prima por diversos autores para a utilização na geração de produtos e bioprodutos, como pode ser observado na Tabela 10. Segundo DÍAZ *et al.* (2011), para ser possível a utilização, assim como qualquer outro material lignocelulósico, o girassol precisa ser submetido a etapas de pré-tratamento para quebrar a estrutura de lignocelulose. Entretanto, é de salientar que nos estudos realizados com objetivo de avaliar os pré-tratamentos não se aprofunda nas questões de qual a cultivar de girassol está sendo utilizada como matéria-prima, nem tão pouca a sua influência em relação à quantidade de biomassa e/ou dificuldade nas etapas de pré-tratamentos.

Tabela 10. Trabalhos sobre a utilização do material lignocelulósico do girassol.

Resíduo do Girassol	Pré-tratamento	Autor
Cabeça e hastes	Extração alcalina	Marechal e Rigal, 1999
Hastes	Explosão a vapor	Sharma <i>et al.</i> , 2002
Cascas de sementes	Hidrolise ácida	Sharma <i>et al.</i> , 2004
Haste	Explosão a vapor	Ruiz et a., 2006
Cascas de sementes	Hidrólise ácida	Telli-Okur <i>et al.</i> , 2008
Hastes	Hidrotermal	Caparrós <i>et al.</i> , 2008
Hastes	Explosão a Vapor	Ruiz <i>et al.</i> , 2008
Hastes	Hidrotermal	Díaz <i>et al.</i> , 2011
Hastes	Hidrolise ácida	Du <i>et al.</i> , 2012
Hastes	Hidrotermal	Jung <i>et al.</i> , 2013
Haste	Hidrolise ácida	Ruiz et al., 2013

2.15.1. Os resíduos da cabeça (capítulo) do girassol

O capítulo de girassol consiste em três partes principais: a do pescoço (parte entre a cabeça e o caule), que não é facilmente separado no momento da colheita, as brácteas (parte inferior) e medula (núcleo de cabeça) (KAYA *et al.*, 2006). A medula relativamente não estruturada consiste de um emaranhado de filamentos, por vezes com a resina no núcleo. A cabeça esmagada do girassol tem um cheiro forte, porém não desagradável, contém um óleo essencial (0,2%) e pectina (22%). O ácido galacturônico (GA.A.) conteúdo das pectinas galacturônico depende das condições de extração (pectinas, solúveis em água: 67%, solúvel em oxalato de amônio: ácido oxálico: 74%, em ácido clorídrico: 33%). Eles são todos ligeiramente metilado (grau de metilação (GM) B20%) (MARECHAL e RIGA, 1999) (Tabela 11).

Tabela 11. Composição química da cabeça de girassol expresso em relação ao peso seco da matéria (%) (Marechal e Rigal, 1999).

	Conteúdo (%)	Características
Peso seco	88,0	
Cinzas	16,7	
Óleo essencial	0,2	
Proteínas	5,3	
Fração lipídica	8,0	Ácidos graxos: ácido palmítico, esteárico, ceras: 0,5% da matéria seca da cabeça do girassol.
Total de pectinas	21,7	
Extraído em água a 20 ° C	1,9	PS, 87%, de cinzas, 8,1%, GM, 1%; GA.A., 67%, Ca, 0,8%
Extraído em oxalato de amônia	17,0	PS, 95,68%, cinzas, 2,1%; GM, 15%; GA.A., 74%, Ca, 1,3%
		Açúcares: arab. (32%); gal. (31%); glu. (16%); rham. (7%); fru. (7%); xyl. (5%) man (1%)
Extraído em HCl	2,8	PS, 93,54%; cinzas, 18,7%; DM, 6%, GA.A., 33%; Ca, 13,0%
Polissacáridos extraídos com NaOH	16,8	PS, 85%; cinzas, 40,5%; ácidos urônicos, 19%, total de açúcares 23,5%: açúcares, Xyl (60%). Glu. (14%); gal. (11%); rham. (8%)
Lignina	6,3	
Celulose	19,6	

^a Abreviaturas: arab., L (+)-arabinose; fru., D (-)-frutose; gal., D (+)-galactose; glu., D(+)-glucose; man., D (+)- manose; rham., L (+)-ramnose; xyl., D(+)-xilose. PS (peso seco); GM (grau de metilação); ácido galacturonico (GA.A.).

2.15.2. Os resíduos de hastes (Caule e folhas) do girassol

O caule do girassol seco quando colhido já não tem mais a presença de folhas. Segundo Marechal e Rigal (1999), as hastes são fibrosas e a parede externa marrom corresponde a 90% do peso seco das hastes e é facilmente separada da medula de cor branca densidade, baixa e elástica (35 kg m⁻³ contra 430 kg m⁻³ para as fibras). A estrutura fibrosa da medula no talo é bastante diferente do que na cabeça, o que é mais organizada num arranjo alveolada (Tabela 12).

Tabela 12. Composição química de hastes de girassol expresso em relação ao peso seco da matéria (%) (Marechal e Rigal, 1999).

	Conteúdo (%)	Características
Peso seco	88,0	
Cinzas	16,6	
Óleo essencial		
Proteínas	0,9	
Fração lipídica	4,0	ceras: 0,3%
Total de pectinas	17,6	
Extraído em água a 20 ° C	4,7	PS, 86%, de cinzas, 19%, GM, 4%; GA.A., 46%, Ca, 9,3%
Extraído em oxalato de amônia	11,7	PS, 85%, cinzas, 3,7%; GM, 9%; GA.A., 82%, Ca, 2,3%
Extraído em HCl	1,2	PS, 90,01%; cinzas, 14,1%; DM, 8%, GA.A., 43%; Ca, 12,7%
Polissacáridos extraídos com NaOH	4,4	PS, 89%; cinzas, 49,4%; ácidos urônicos, 17%, total de açúcares 24,5%: açúcares, Xyl (25%). Glu. (24%); gal. (20%); rham. (16%); arab. (10%); man. (6%)
Lignina	3,2	
Celulose	45,4	

^a Abreviaturas: arab., L (+)-arabinose; fru., D (-)-frutose; gal., D (+)-galactose; glu., D(+)-glucose; man., D (+)- manose; rham., L (+)-ramnose; xyl., D(+)-xilose. PS (peso seco); GM (grau de metilação); ácido galacturônico (GA.A.).

Capítulo III

3. OBJETIVO

3.1. *Objetivo Geral*

Estudar e avaliar pré-tratamentos físicos e químicos que podem ser utilizados para o aproveitamento integral das frações lignocelulósicas dos resíduos agrícolas do girassol.

3.2. *Específicos*

Para o estudo e avaliação de frações lignocelulósicas obtidas dos resíduos agrícolas do girassol de forma a possibilitar a utilização da biomassa em biorrefinarias o trabalho atenderá aos seguintes objetivos específicos:

- (a) Mensurar os resíduos agrícolas do girassol (hastes, capítulo) oriundos de dezesseis cultivares distintas de girassol em cultivos com a utilização de sistema de produção praticado pela agricultura familiar no nordeste semiárido para fins de produção de aquênios para a extração de óleo vegetal para a produção de biodiesel;
- (b) Identificar quatro cultivares sendo: as duas cultivares com os maiores rendimento de óleo ($\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$), uma com maior percentual de óleo no aquênio e a variedade EMBRAPA 122, considerada testemunho pela CNC Girassol;
- (c) Caracterizar a composição lignocelulósica dos resíduos agrícolas do girassol (hastes, capítulo) das quatro cultivares identificadas conforme o objetivo específico “b”;
- (d) Avaliar rendimentos de extração da fração hemicelulósica por processo de auto-hidrólise (tratamento do material lignocelulósico, com água em elevadas temperaturas e em diferentes tempos) do material de maior viabilidade celulósica encontrada frente às diferentes partes da planta e em diferentes cultivares;
- (e) Avaliar rendimentos de extração da fração hemicelulósica por processo de extração alcalina (tratamento do material lignocelulósico, com hidróxido de sódio em diferentes concentrações, tempos e temperaturas) do material de maior viabilidade celulósica encontrada frente às diferentes partes da planta e em duas diferentes cultivares;
- (f) Estimar o rendimento das frações lignocelulósicas por hectare das quatro cultivares identificadas no objetivo específico “b”.

Capítulo IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos experimentais utilizados neste trabalho estão organizados e distribuídos inicialmente em ensaios de produtividade de girassol, realizados por intermédio de avaliação do potencial produtivo de grãos, óleo e matéria seca de 16 genótipos de girassol; na sequência por caracterização da composição lignocelulósica dos materiais secos *in natura* (resíduos agrícolas) de 4 genótipos de girassol, sendo: as duas cultivares com os maiores rendimentos de óleo, uma com maior percentual de óleo no aquênio e a variedade EMBRAPA 122, considerada testemunho pela CNC Girassol; e posteriormente por avaliação dos rendimentos de extração da fração hemicelulósica por diferentes processos de pré-tratamento (tratamento do material lignocelulósico: auto-hidrólise e extração alcalina) das cultivares pré-estabelecidas segundo critérios de viabilidade por óleo e matéria seca.

4.1. Ensaios de produtividade de girassol

Os ensaios de produtividade de girassol seguiram a metodologia utilizada pela CNC GIRASSOL, descrita por CARVALHO *et al.* (2012), para a validação e produtividade do girassol, utilizando-se de sementes fornecidos pela EMBRAPA Soja e de orientações metodológicas específicas para a instalação deste tipo de ensaio pela EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, conforme descrição a seguir. Para isso, inicialmente a cada material foi fornecido aleatoriamente um número de referencia sequencial omitindo o nome comercial da cultivar, sendo mantido sobre controle a relação entre o número de referência e o nome comercial da cultivar com o coordenador do projeto.

Na sequência, plantios foram realizados em quatro repetições de maneira a minimizar distorções do efeito borda, mancha de solo ou topografia. Contou-se com o apoio da Cooperativa Regional dos Assentados de Reforma Agrária do Sertão de Sergipe - Cooprase que sedeu a mão-de-obra. Os ensaios foram instalados em um lote pertencente a um agricultor assentado da reforma agrária do Assentamento Jacaré-Curituba, município de Poço Redondo, estado de Sergipe (latitude: -09°43'55,8" S; longitude -37°45'31,8" W).

O solo na área onde foi caracterizado como não cálcico (NC) de textura argilosa, não muito profundo, como pode ser visto no mapa do solo do município (Figura 27). As características do solo foram avaliadas através da análise realizada e fornecida pela

EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, ver tabela 13, da profundidade de 0 a 20 cm.

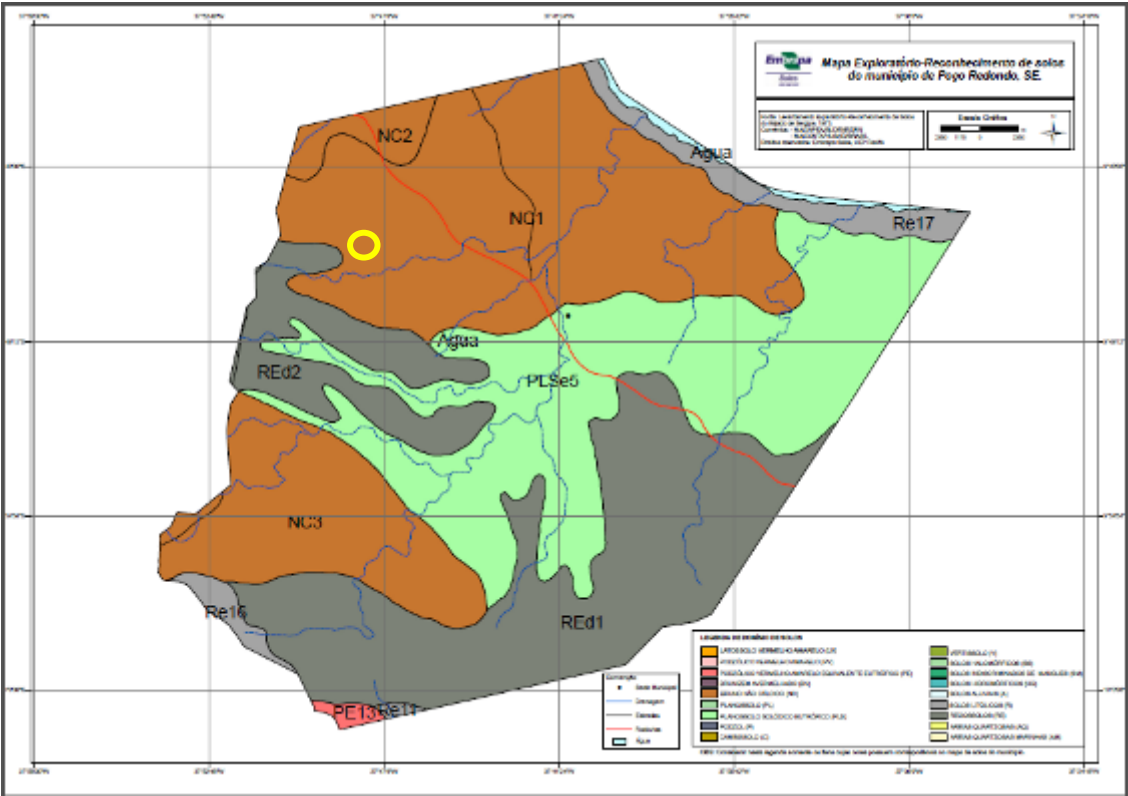


Figura 26. Mapa de solo do município de Poço Redondo Sergipe, indicando o local dos ensaios (circundado em amarelo). Adaptado da EMBRAPA Solos (Acessado em 2013).

Tabela 13. Resultado da análise de solo simples composta na profundidade entre 0 a 20 cm, analisada em 03/05/2012.

M.O (g.Kg ⁻¹)	pH em H ₂ O	Ca	Xz	H+Al	Al	P	K	Na
		mmol _c .dm ⁻³				mg.dm ⁻³		
19,64	7	162,5	64,17	0	0,98	4,69	105,9	34,97

Com referências ao índice de precipitação pluviométrica, o ensaio foi realizado na região do Semiárido Brasileiro (SAB), região fisiográfica agreste, caracterizada por precipitação pluviométrica em média entre 300 a 700 mm por ano, com distribuição irregular (Figura 28), ocorrendo chuvas entre 3 a 5 meses no ano acompanhados de 7 a 9 meses de seca prolongada, com temperaturas elevadas oscilando entre 23 a 27°C, umidade relativa do ar baixa (50%), e evapotranspiração anual alta (AGUIAR, 1981).



Figura 27. Área experimental com 64 ensaios de girassol instalados, 16 cultivares com 4 repetições em lote de assentado da reforma agrária no assentamento Jacaré-Curutiba, município de Poço Redondo, Sergipe (agosto de 2012).

Cada parcela conteve quatro fileiras de plantas com o espaçamento de 0,3 m entre plantas e 0,7 m entre as fileiras. O comprimento de cada fileira foi de 6 m. A área útil avaliada foi limitada as plantas das duas fileiras centrais de cada parcela, eliminando-se 0,5 m das extremidades, assim o número de plantas por parcela útil correspondente a 36 plantas, o equivalente a densidade de 4,5 plantas por m^2 ou 45.000 plantas por hectare.

O preparo do solo foi realizado com 1 aração e 2 gradagem (Figuras 29 e 30), sendo abertos sucros via sulcador e feita adubação de fundação e plantio realizada manualmente com duas sementes por cova. Os sucros foram feitos com a distancia de 70 cm, as covas com 4 cm médios de profundidade e espaçamento entre covas 30 cm.

A adubação foi realizada tendo como referência a análise do solo, sendo feita previamente a correção da acidez e subsolagem da área quando necessário e na sequência uma adubação de fundação: 80-80 $kg.ha^{-1}$ de P e K, e de cobertura após 20 dias: 60 de N (60-80-80 $kg.ha^{-1}$ de NPK). Deste modo, o desbaste, visando deixar uma planta por cova, foi realizado com 15 dias após a emergência das plantas (DAE), sendo entre 20 a 30 dias realizada a adubação complementar por cobertura com nitrogênio (ureia). Não houve aplicação de boro e nenhum defensivo agroquímico.



Figura 28. Preparo do solo com arado de disco.



Figura 29. Área experimental preparada antes do plantio município de Poço Redondo Sergipe.

O controle inicial de plantas invasoras foi realizado mecanicamente com capina manual após 30 dias da emergência (Figura 31), sendo que após 45 dias a cultura do girassol já crescida impede a entrada de luz o que dificulta o nascimento de plantas invasoras.

A data do plantio foi 27 de abril de 2012, e a colheita realizada em 22 de agosto de 2012, foi feita manualmente 111 dias após a emergência, durante este período foi utilizado o apoio de irrigação de salvação (apenas para impedir que as plantas morem por falta de água em caso de seca), com aspersão e mangueiras Santeno, durante o período de desenvolvimento das plantas.



Figura 30. Área experimental controle mecânico de plantas invasoras e irrigação de salvação com sistema de mangueiras Santeno.

Nestes ensaios de girassol foram avaliados os seguintes aspectos:

- Altura das plantas;
- Tamanho do capítulo;
- Rendimento de grãos;
- Teor de óleo;
- Rendimento de óleo;
- Rendimento da matéria seca da porção aérea das plantas:
 - Capítulo sem os aquênios;

- Hastes (caules sem as folhas).

Para isso, no momento da colheita foram feitas as medições da altura das plantas (Figura 32), pela medida do chão até a base do capítulo por utilização de uma trena fixada a um gabarito de madeira; o diâmetro e circunferências dos capítulos, por utilização simples de uma trena; e a coleta e pesagem das hastes. A umidade foi estimada entre 13 a 11%.

Os capítulos foram cortados com tesourão apropriado, logo abaixo da cabeça da planta (Figura 33), os grãos colhidos manualmente junto com os capítulos e retirados manualmente utilizando um Separador aquênios de girassol. Este equipamento foi desenvolvido para atender especificamente as necessidades da pesquisa e posteriormente patenteado. O equipamento separa as sementes dos capítulos e limpa do bagaço, do farelo e das impurezas (Figura 34). Na sequência pesados em balança digital Micheletti modelo MIC P-15, com duas casas decimais. Os capítulos e as hastes também foram pesados separadamente (Figura 35).



Figura 31. Procedimento de medida da altura das plantas no momento da colheita.



Figura 32. Procedimento de medição de diâmetro e circunferência dos capítulos.



Figura 33. Separação dos aquênios do capítulo com separador aquênios de girassol desenvolvido durante a realização dos experimentos e posteriormente depositado patente: BR 20 2015 005197 8.



Figura 34. Pesagem do material colhido separadamente (grãos, hastes e capítulo).

O material colhido, das dezesseis cultivares, foi separado, classificado (hastes, capítulos e aquênios), quantificados e a produção média e a produção estimada estatisticamente. Os aquênios foram avaliados quanto ao percentual de óleo e a biomassa seca avaliada quanto ao rendimento por hectare na forma de capítulo e haste.

4.1.1. Análises do teor de óleo dos aquênios de girassol

Além das medidas descritas até o momento, amostras dos grãos de cada cultivar, foram enviadas para a EMBRAPA Soja onde foram realizados os testes de rendimento de óleo. Amostras das sementes foram enviadas para a EMBRAPA que realizou a análise do teor de óleo das matérias. A análise do teor de óleo foi realizada utilizando a metodologia Method Am 2-93 (AOCS, 2011), com a extração por solventes durante 4 horas. Os resultados da produção de óleo por material foi projetado para o equivalente a um hectare de área cultivada.

4.1.2. Avaliação estatística nos resultados e ensaios de produtividade de girassol

Aos resultados de produtividade de grãos, óleo e matéria seca foi aplicado o teste F de médias ANOVA, utilizando-se o software “Sistema para Análise e Separação de médias em experimentos Agrícolas” Versão 8. Foi analisada a variância para a produtividade (kg.ha^{-1}) (CANTERI *et al.*, 2001). Para comparação das médias foi utilizado o teste de Scott – Knott, empregando a significância de 5%.

O coeficiente de variação (CV) constituiu-se numa estimativa do erro experimental, em relação à média geral do ensaio, e é uma estatística muito utilizada como medida de avaliação da qualidade experimental, assim considera-se que quanto menor for a estimativa do CV, maior será a precisão do experimento e vice-versa, e, quanto maior a precisão (maior qualidade) experimental, menores diferenças entre estimativas de médias serão significativas (CARGNELUTTI FILHO e STORCK, 2007).

O método de agrupamento proposto por Scott-Knott consiste em particionar o grupo original de tratamentos. A partição tem como objetivo a diferenciação máxima entre os grupos. Cada grupo formado pode ser particionada novamente se os novos grupos são significativamente diferentes. Este particionamento é parado quando os grupos obtidos não são significativamente diferentes para os tratamentos constituintes. Este processo é bastante interessante quando o número de tratamentos é grande e tem sido amplamente utilizada na literatura (COSTA, 2003).

4.2. Caracterização da composição lignocelulósica do material seco do girassol in natura.

Para a análise da composição química dos resíduos do girassol, hastes e capítulos, as amostras de quatro cultivares foram moídas em moinho de facas e peneiradas até obtenção de um material com partículas inferiores a 0,5 mm, selecionadas através de uma peneira de 20 mesh. Partículas retidas na peneira foram novamente moídas para que a composição química do material não seja alterada, mantendo a homogeneidade. Após moagem dos materiais e separação granulométrica, os materiais serão analisados quanto ao teor de cinzas, extrativos, lignina total (lignina insolúvel + solúvel), celulose, hemicelulose e grupos acetil, baseado nos seguintes procedimentos desenvolvidos pelo *National Renewable Energy Laboratory* – NREL (SLUITER *et al.*, 2012).

4.2.1. Análises da composição química da haste e capítulo do girassol

Os materiais foram analisados utilizando métodos desenvolvidos pelo National Renewable Energy Laboratory – NREL, especificamente foram utilizados os métodos para a "Determinação de carboidratos estruturais e lignina na biomassa" (SLUITER *et al.*, 2012), "Determinação de extrativos em Biomassa" (SLUITER *et al.*, 2005c), e "Preparação de Amostras para Análise da composição" (HAMES *et al.*, 2005). Estes métodos foram utilizados para a determinação da glicose, celobiose, xilose, galactose, arabinose, manose, ácido acético, teor de lignina solúvel e insolúvel, bem como produtos extraíveis solúveis em água e álcool. Também foram determinados compostos inorgânicos estruturais e não-estruturais usando o procedimento "Determinação de Cinzas em Biomassa" (SLUITER *et al.*, 2005b).

As hastes e capítulos dos diferentes acessos de girassol colhidos foram secos ao ar a temperatura ambiente, até o equilíbrio do teor de umidade em cerca de 8%. Sequencialmente, foram moídos em um moinho de martelo para a obtenção de partículas de 3 mm e, posteriormente em moinho de faca com um crivo de 2 mm. As partículas foram separadas em uma série de peneiras -20 / + 80 mesh antes das etapas de hidrólise ácida, para controle de granulometria uma vez que, partículas maiores podem causar incompleta dissolução dos hidratos de carbonos estruturais (SLUITER *et al.*, 2005a).

4.2.2. Hidrólise ácida

Amostras de 0,30 g de cada um dos materiais secos, moídos e peneirados com partículas entre -20 / + 80 mesh foram colocadas em tubos de ensaio, onde foi adicionado 3,0 mL de H₂SO₄ 72% em cada tubo. Os tubos foram parcialmente imersos em um banho termostático a 30°C por 60 min. As amostras foram agitadas a cada 5-10 min, sem removê-las do banho. Decorrido o tempo, os tubos foram removidos do banho e o conteúdo transferido para Erlenmeyers com o intuito de baixar a concentração ácida do meio para 4%, utilizando para isso, 84 mL de água destilada. Em seguida os Erlenmeyers foram tampados com papel alumínio e acondicionados em autoclave por 1 h à 121°C, para a completa hidrólise dos oligômeros restantes. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente, antes da remoção do papel alumínio. A mistura reacional foi filtrada e a solução resultante, hidrolisado, guardada para análises posteriores de lignina solúvel e carboidratos.

4.2.3. Determinação de lignina insolúvel

O material insolúvel (lignina Klason) resultante da hidrólise foi retido no cadinho utilizado para filtração e lavado com água destilada em abundância. O cadinho foi seco em estufa a 105°C por 24h. Posteriormente a massa seca foi aferida.

4.2.4. Determinação da lignina solúvel

A quantidade de lignina solúvel foi determinada pela medida de absorbância em espectrofotômetro UV/Visível. Cada amostra foi diluída de forma tal que o valor de absorvância fique entre 0,7 e 1,0. A leitura realizada imediatamente após a realização da hidrólise.

4.2.5. Determinação de lignina total

A lignina total foi determinada pela soma da lignina insolúvel (lignina Klason) com a lignina solúvel, valores obtidos conforme procedimentos mencionados anteriormente.

4.2.6. Determinação do teor de cinzas

Aos cadinhos de porcelana, previamente padronizados na mufla a $575 \pm 25^\circ\text{C}$ por 4 horas, foram adicionados amostras de 1,0 g do material. Em seguida, a biomassa foi carbonizada na mufla a mesma temperatura por 24 ± 6 horas.

4.2.7. Determinação do teor de extrativos

Amostras de 5,00 g do material seco e moído foram colocadas em cartucho de extração e submetidas ao extrator soxhlet, ajustado para no máximo 10 sifonações por hora. A extração com água só foi finalizada quando o solvente em torno do cartucho de extração ficou incolor, o que levou em média 16h. Após extração com água, a amostra foi novamente submetida à extração, utilizando álcool etílico por aproximadamente 4 h. A extração foi mantida até desaparecimento total da coloração. Finalizada a extração, os sólidos foram transferidos, para um funil de Buchner, lavados com aproximadamente 100 mL de etanol, filtrados a vácuo e secos em estufa a 105°C até massa constante.

4.2.8. Determinação de carboidratos

Alíquotas do hidrolisado ácido obtido, foram neutralizados com carbonato de cálcio a pH entre 5-6 e filtrados diretamente em vials utilizando cartuchos Sep-Pak C18 (Waters), para a remoção de compostos aromáticos e, então, injetadas diretamente em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) equipado com detector de índice de refração, utilizando para análise uma coluna Supelcogel – Pb, 30 cm x 7.8 mm, partícula 9 µm, equipada com pré-coluna. Como fase móvel foi empregada água deionizada com fluxo de 0,5 mL/min, a 85°C. As concentrações de açúcares provenientes da hidrólise da celulose e hemicelulose foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com soluções padrão dos compostos puros de diferentes concentrações.

4.2.9. Determinação do teor de ácido acético

A quantificação do teor de ácido acético nas amostras foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) equipado com detector de índice de refração, utilizando para análise uma coluna Biorad Aminex HPX-87H, equipada com uma pré-coluna. A fase móvel utilizada foi uma solução de H₂SO₄ 0,005 mol/L com fluxo de 0,6 mL/min, a 45°C.

4.2.10. Determinação de Hidroximetilfurfural e Furfural

Para a análise de Hidroximetilfurfural e furfural, alíquotas do hidrolisado filtradas em membrana de diâmetro de poro de 0,47 µm (Milipore), serão injetadas em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (5 µm) de 125 x 4 mm (Hewlett-Packard), utilizando acetonitrila/água (1:8 (v/v) com 1% de ácido acético) como fase móvel, a uma vazão de 0,8 mL/min a 25°C (SLUITER et al., 2006).

4.3. Avaliação de pré-tratamentos para fracionamento das frações lignocelulósicas

Pré-tratamentos como a extração alcalina, por uso de hidróxido de sódio, e a auto-hidrólise, serão avaliados visando à extração das hemiceluloses do resíduo de girassol (haste e capítulo).

A amostra dos resíduos do girassol usada para a avaliação dos pré-tratamentos serão anteriormente moídas (desintegrador/picador de forragem, modelo DPC-1, marca Cremasco),

com posterior controle de granulometria, sendo as amostras obtidas menores de 10 mesh (2,00 mm).

4.3.1. Pré-tratamento para a extração das hemiceluloses: extração alcalina

Inicialmente amostras de 5 g de resíduos de girassol moído serão tratadas com 100 mL de solução NaOH (0,75 – 1,0 mol/L) a temperatura de 55°C no tempo de 1 h. cada amostra será acidificada para pH igual a 5,5 (pela adição de ácido acético), filtrada e guardada para análise posterior. O filtrado será chamado de licor de hemicelulose (extração alcalina).

4.3.2. Pré-tratamento para extração das hemiceluloses: auto-hidrólise

Amostras de 10 g de girassol seco e moído serão misturados com água, relação de 1:10 sólido/líquido (m/m), em um reator tipo ampola fechado e sobre pressão e colocados em banho de óleo de silicone. O reator será então aquecido em diferentes temperaturas (165 - 195°C) por diferentes intervalos de tempo (10 - 50 min). Após cada intervalo de estudo, o reator será imediatamente esfriado em banho de gelo, e a fase líquida separada da parte sólida por filtração. Novamente, o filtrado será chamado de licor de hemicelulose (de auto-hidrólise).

4.4. Determinação de açúcares na pós-hidrólise

Para análise de açúcares na pós-hidrólise alíquotas de 2 mL do licor de hemicelulose, obtidas nos itens 4.3.2 e 4.3.3, serão colocadas em *Erlenmeyers* de 125 mL e tratadas com ácido sulfúrico 4%. As amostras serão autoclavadas a 121°C por 60 min. Após este tempo as amostras serão resfriadas a temperatura ambiente e guardadas para análises de açúcares utilizando os procedimentos recomendados pelo NREL, conforme descrito anteriormente.

Capítulo V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão estudo e avaliação de pré-tratamentos para aproveitamento integral de resíduos lignocelulósicos oriundos do cultivo do girassol. Os resultados e discussões estão estruturados em quatro conjuntos: i) resultados dos ensaios de produtividade de grãos e rendimento de óleo e massa seca; ii) resultados de caracterização da composição lignocelulósica de quanto cultivares de girassol identificado no nos ensaios de rendimento; iii) avaliação dos pré-tratamentos extração alcalina e auto-hidrolise de duas cultivares de girassol; e vi) projeção dos rendimentos de celulose, hemicelulose e lignina por hectare.

5.1. Avaliação do potencial produtivo de diferentes cultivares de girassol

Os ensaios, conforme apresentados no item 4,1 dos Materiais e Métodos. Foram realizados visando inicialmente à avaliação da produção de grãos, óleo, e em especial de matéria seca da porção aérea das plantas (hastes e capítulos). Também foi avaliado a altura das plantas, circunferência e diâmetro dos capítulos. Deste modo, foi verificado que o conjunto 16 cultivares de girassol avaliado apresentou variações quanto à produção de grãos, massa seca (hastes e capítulos) e o rendimento óleo. A Tabela 14 apresenta os resultados da avaliação das cultivares de girassol quanto à produção de matéria seca, grãos e óleo, possibilitando a discussão sobre a opção de escolha das cultivares onde serão aplicados os pré-tratamentos.

As análises dos resultados demonstram que sobre os aspectos de altura das plantas, circunferência e diâmetro dos capítulos as médias não diferem estatisticamente de forma significativa entre si. Quanto ao potencial produtivo de matéria seca a avaliação se deteve em quatro cultivares sendo: duas cultivares que apresentaram os maiores rendimentos em óleo (M734, Hélio 360), na cultivar Aguará 4, que apresentou o maior percentual de óleo nos aquênios (43%) e na cultivar EMBRAPA 122 por ser considerada o testemunho dos ensaios com girassol pela CNC Girassol.

Tabela 14. Resultados da avaliação de 16 cultivares de girassol quanto à produção de matéria seca, aquênios e óleo (distribuídos por rendimento de grãos).

Cultivares	Altura da planta (cm)	Circunferência do capítulo (cm)	Diâmetro do capítulo (cm)	Peso da Haste (kg.ha ⁻¹)	Peso do capítulo (kg.ha ⁻¹)	Óleo (%)	Rendimento de óleo (kg.ha ⁻¹)	Rendimento de Aquênios (kg.ha ⁻¹)	Biomassa residual (kg.ha ⁻¹)
M734	184 a	39 a	21 a	2537 a	450 a	41 a	663 a	1635 a	2987 a
Hélio 360	200 a	38 a	19 a	2267 a	431 a	42 a	581 a	1403 a	2698 a
Hélio 253	188 a	37 a	20 a	2150 a	468 a	39 a	545 b	1390 a	2618 a
Aguara 6	188 a	36 a	19 a	2025 a	447 a	41 a	577 a	1426 a	2472 a
BRS G26	174 a	37 a	19 a	2034 a	420 a	39 a	581 a	1515 a	2454 a
Olisun 3	183 a	35 a	18 a	2054 a	320 b	42 a	590 a	1419 a	2374 a
BRS 322	190 a	37 a	20 a	1943 a	381 a	39 a	571 a	1481 a	2324 a
Aguara 4	170 a	40 a	21 a	1676 b	363 b	43 a	628 a	1463 a	2039 b
Hélio 251	180 a	37 a	19 a	1647 b	260 b	41 a	585 a	1418 a	1907 b
BRS 323	183 a	40 a	21 a	1538 b	333 b	42 a	569 b	1374 a	1871 b
EMBRAPA 122	180 a	38 a	21 a	1541 b	282 b	40 a	529 b	1330 a	1823 b
CF 101	170 a	36 a	19 a	1494 b	312 b	41 a	582 a	1418 a	1806 b
Catissol	180 a	37 a	20 a	1484 b	294 b	40 a	447 b	1118 b	1778 b
BRS 321	175 a	37 a	20 a	1478 b	276 b	41 a	545 b	1329 a	1754 b
Multissol	134 a	42 a	22 a	1303 b	269 b	43 a	519 b	1230 b	1572 b
BRS 324	180 a	38 a	20 a	1187 b	326 b	41 a	491 b	1208 b	1513 b
Média	178	38	20	1772	352	41	563	1384	2124
C.V (%)	12,7	6,9	8,6	18,4	25,2	8,1	9,9	8,4	19
F (Tratamento)	1,5ns	1,9ns	1,3ns	5,4**	2,6**	0,6ns	3,4**	4,6**	5,7**

** Significativos 5% de probabilidade pelo teste F. As médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo teste Scott-Knott. Os valores na mesa coluna seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre si estatisticamente. As letras “ns” significam não significativo.

As cultivar M734 e Hélio 360 foram as que apresentaram os maiores potenciais produtivo, 2987 kg.h⁻¹ e 2697 kg.h⁻¹ respectivamente, além de estatisticamente não diferirem significativamente entre si, o mesmo ocorreu quanto à produção de óleo e aquênios. Uma cultivar que chama a atenção é a Aguará 4 que quanto ao rendimento de aquênios e óleo participa do agrupamento “a”, com 628 kg.h⁻¹ de óleo e 1463 kg.h⁻¹ de aquênios, sendo o melhor rendimento em óleo entre as 16 cultivares, 43%, porém, quanto ao restolho (biomassa seca), participa do grupo “b” com 2039 kg.h⁻¹ (ver Tabela 14).

5.1.1. Avaliação do potencial produtivo da matéria seca, aquênios e óleo.

As quatro variedades de girassol (*Helianthus annuus* L.), escolhidas para os ensaios (M734, Aguará 4, Hélio 360, e EMBRAPA 122) apresentaram características semelhantes de altura, circunferência, diâmetro dos capitulos, rendimento de aquênios e teor de óleo nos aquênios, de acordo com a tabela 14. Contudo, quanto ao rendimento de óleo a cultivar EMBRAPA 122 (40%) apresentou variação e foi a cultivar que apresentou rendimento levemente inferior em óleo. Isso leva a crer que considerando apenas o rendimento de óleo as cultivares M734 (41%), Hélio 360 (42%), Aguará 4 (43%) podem ser indicadas como boas alternativa de matéria-prima para a produção de biodiesel.

Os resultados da produção de grãos obtidos nos ensaios realizados obtiveram médias de produtividade entre 1330 kg.ha⁻¹ e 1635 kg.ha⁻¹ comparado com a média nacional 1500 kg.ha⁻¹ (CARVALHO, 2013), demonstram a adaptabilidade do girassol no seminário de Sergipe, nordeste do Brasil.

No Brasil em 2012 haviam registrados no Ministério de Agricultura e Pecuárias 117 cultivares de *Helianthus annuus*, com ciclos de produção entre 90 -140 dias, teores de óleo que variam entre 40 % a 47 % e o rendimento de óleo entre 559 kg.ha⁻¹ a 774 kg.ha⁻¹ (BRASIL, 2013). Os resultados tanto do teor de óleo médio (41%), como o rendimento em óleo (594,4 kg.ha⁻¹) dos ensaios realizados, encontram-se dentro dos parâmetros médios da produção do girassol no Brasil.

Quanto aos aspectos de altura das plantas e circunferência dos capítulos, considerando que os ensaios foram realizados com a mesma densidade de plantas (4,5 plantas por m²), no mesmo ambiente e o cultivo na mesma época, estas variáveis foram considera neutras na comparação entre os resultados apresentados pelas cultivares. A circunferência média dos capítulos foi de 20 cm e a altura média das plantas de 184,8. ZIEBELL *et al.* (2013), verificou ao avaliar oito acessos (tipos) de girassol que as alturas das plantas variaram entre

78,6 cm a 425,8 cm, ao avaliar diferentes materiais genéticos de girassol em densidades e ambientes diferentes.

A quantificação da biomassa seca dos resíduos de hastes e capítulos sem os aquênios 111 dias após a emergência das plantas indicou que as cultivares M743 (2987 kg.ha⁻¹) e Hélio 360 (2698 kg.ha⁻¹) apresentaram comportamentos semelhantes entre si, pelo teste Scott-Knott, enquanto as variedades Aguara 4 e EMBRAPA 122, tendem a ser semelhantes estatisticamente entre si e distintas das duas anteriores pelo mesmo teste, ver Tabela 14.

A avaliação do rendimento da biomassa seca, descrita na Figura 35, onde os valores percentuais representam as proporções quantificadas da biomassa seca colida hastes e capítulos depois de retirados os aquênios. A produção biomassa entre as frações de haste e capítulo ficou na faixa entre 1823 kg.ha⁻¹ e 2987 kg.ha⁻¹ e a distribuição média desta biomassa deu-se na proporção de 84,0% na haste e 16,0% no capítulo (1992 kg.ha⁻¹ e 381 kg.ha⁻¹, respectivamente). MARECHAL e RIGAL (1999) estudando a composição das hastes e capítulos de girassol mencionam o rendimento de biomassa entre 3000 - 7000 kg.ha⁻¹, sendo 10% da biomassa contida nos capítulos.

A diferença nos resultados encontrados em relação aos de MARECHAL e RIGAL (1999), provavelmente, esta relacionado à influência dos aspectos agroclimáticos e características das plantas.

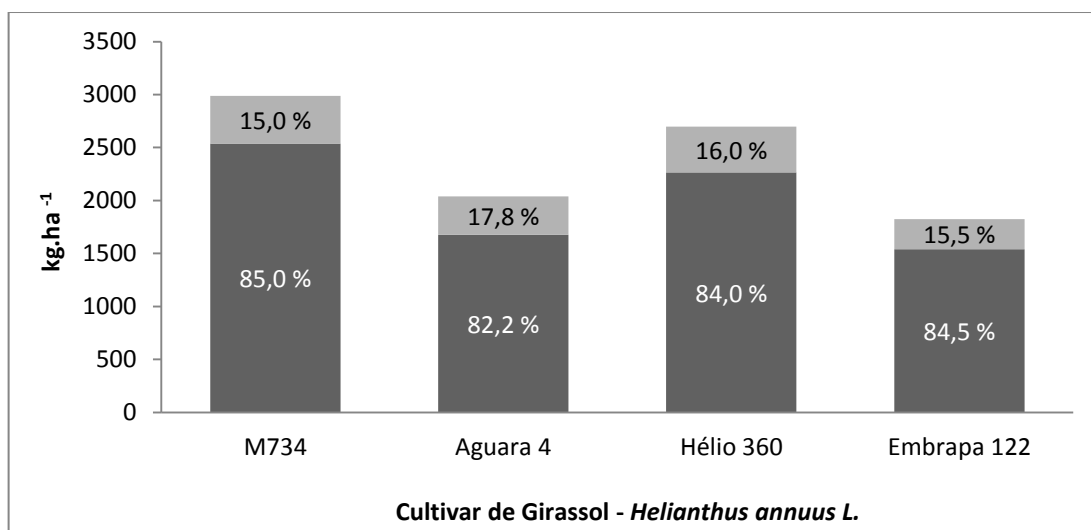


Figura 35. Produção de biomassa seca na forma de hastes e capítulos sem aquênios em quilogramas por hectare. Percentual da biomassa na haste (■) e percentual da biomassa no capítulo (▒).

5.2. Avaliação das frações de celulose, hemicelulose e lignina, contida na haste e no capítulo.

A utilização da biomassa de girassol, como matéria-prima para a produção de bioetanol e outros bioprodutos, assim como qualquer outro material lignocelulósico, precisa ser submetida à pré-tratamento para quebrar a estrutura lignocelulósica, facilitando assim o acesso das enzimas às cadeias celulose. DIAZ *et al.* (2011), estudaram o pré-tratamento hidrotérmico de caules de girassóis com temperaturas entre 180 a 230 C, e quantificaram de glicose a partir da hidrólise enzimática, bem como a recuperação de açúcares como hemicelulósica como critério de otimização. RUIZ *et al.* (2006), estudaram o pré-tratamento de explosão de vapor e a sacarificação simultâneas e fermentação para produção de etanol concluindo que 3,8 kg de caules girassol pré-tratados são necessários para a produção de 1 L de etanol; RUIZ *et al.* (2008). SHARMA *et al.* (2002), estudaram o pré-tratados explosão a vapor em talos de girassol e a sacarificação enzimática e subsequente fermentação e obtiveram o rendimento máximo de etanol de 0,44 g /g de açúcar.

As quatro cultivares de *Helianthus annuus L.* apresentaram variações quanto ao teor das frações lignocelulósicas provavelmente devido às características de cada cultivar, pois as condições de cultivos foram às mesmas. Foi observado que houve variações das características lignocelulósicas entre hastes e capítulos da mesma cultivar.

As hastes apresentaram variações do teor de celulose entre 34,19% a 40,67%, sendo o maior percentual de celulose identificado no Aguará 4, conforme observado na Tabela 15. Estes valores são superiores aos resultados descritos por DÍAZ *et al.* (2011), 32,56% e por RUIZ *et al.* (2006), 33,45%, apresentaram maiores ofertas de celulose. Em compensação os valores descritos por DÍAZ *et al.* (20,73%) e RUIZ *et al.* (21,71%) para a hemicelulose foram superiores aos identificados em três cultivares analisadas em Sergipe, porem próximo ao identificada na cultivar Aguará 4 (21,28%). Os teores de hemicelulose nas hastes das cultivares analisadas variaram entre 9,78% a 21,28%, sendo a cultivar Aguará 4 a que apresentou maior percentual de hemicelulose.

Tabela 15. Composição das paredes celular das hastes das plantas (% em base seca) de quatro variedades de girassol *Helianthus annuus L.*

Composição	Haste			
	EMBRAPA 122	Hélio 360	Aguará 4	M734
Celulose (como glicose)	34,19 ± 1,2	39,00 ± 0,2	40,67 ± 0,7	36,32 ± 1,3
Hemicelulose	9,78 ± 0,5	10,75 ± 0,5	21,28 ± 0,1	10,08 ± 0,5
Xilose	7,83 ± 0,6	9,91 ± 0,1	10,35 ± 0,1	8,05 ± 1,5
Galactose	0,85 ± 0,0	0,76 ± 0,0	0,67 ± 0,0	0,09 ± 0,1
Arabinose	0,03 ± 0,0	0,05 ± 0,0	0,00 ± 0,0	0,48 ± 0,4
Manose	1,07 ± 1,5	0,03 ± 1,5	10,26 ± 0,3	1,46 ± 0,9
Açúcares Totais	43,97 ± 0,4	49,75 ± 0,2	61,95 ± 0,3	46,40 ± 0,4
Lignina Insolúvel em ácido	21,60 ± 1,6	23,15 ± 0,2	18,82 ± 0,3	18,20 ± 0,0
Lignina Solúvel em ácido	0,14 ± 0,0	0,12 ± 0,0	0,17 ± 0,0	0,15 ± 0,0
Lignina total	21,75 ± 0,8	23,28 ± 0,1	18,99 ± 0,2	18,35 ± 0,0
Extrativos	8,09 ± 0,3	10,41 ± 0,2	6,57 ± 1,1	29,99 ± 0,8
Cinzas	2,48 ± 0,1	2,19 ± 0,0	1,51 ± 0,2	2,29 ± 0,1
Grupo Acetila	2,07 ± 2,3	0,16 ± 0,2	0,09 ± 0,1	0,01 ± 0,0
Total	78,36	85,79	89,11	97,05

As diferenças encontradas entre os quatro cultivares avaliadas, são atribuídas às características dos genótipos dos *Helianthus annuus L.*, já às diferenças entre estas e os resultados registrados por DÍAZ et al., e por RUIZ et al., consideram, também, que a química da parede celular vegetal pode ser influenciada tanto pela ambiente do cultivo, como pela densidade do plantio, assim como observou ZIEBELL et al. (2013).

A análise da composição lignocelulósica dos capítulos revelou que esta porção das plantas apresentou menor teor de celulose com variação entre 19,26% a 29,60%, sendo a cultivar Aguará 4 que apresentou o maior percentual, ver Tabela 16. Contudo, quanto ao percentual de hemicelulose com variação entre 3,99% a 24,19% a cultivar Hélio 36 apresentou o maior percentual. Ainda na análise dos capítulos os extrativos aquoso e etanólico variaram bastante entre os acessos nos capítulos (20,90% - 39,36%). Estas variações demonstram que a constituição dos capítulos do girassol, como descrito por MARECHAL e RIGAL (1999), é bem mais complexa que as das hastes.

O capítulo de girassol é constituído em três partes principais: a do pescoço (parte entre a cabeça e o caule), que não é facilmente separado no momento da colheita, as brácteas (parte inferior) e medula (núcleo de cabeça). A medula relativamente não estruturada consiste de um emaranhado de filamentos, por vezes com a resina no núcleo e estas características também podem influenciar na massa e por fim na determinação das características composição do capítulo.

Tabela 16. Composição das paredes celular dos capítulos das plantas (% em base seca) de quatro variedades de girassol *Helianthus annuus L.*

Composição	Capítulo			
	EMBRAPA 122	Hélio 360	Aguará 4	M734
Celulose (como glicose)	27,10 ± 0,5	19,26 ± 0,2	29,06 ± 0,3	23,19 ± 0,4
Hemicelulose	9,32 ± 0,0	24,19 ± 0,5	3,99 ± 0,3	6,96 ± 0,1
Xilose	5,88 ± 0,1	5,40 ± 0,7	1,27 ± 0,8	3,99 ± 0,1
Galactose	0,92 ± 0,1	2,00 ± 0,1	0,70 ± 0,0	0,32 ± 0,3
Arabinose	0,64 ± 0,0	0,51 ± 0,1	0,57 ± 0,0	0,59 ± 0,2
Manose	1,87 ± 0,2	16,27 ± 1,7	1,45 ± 0,0	2,06 ± 0,2
Açúcares Totais	36,41 ± 0,3	43,45 ± 0,2	33,05 ± 0,0	30,16 ± 0,2
Lignina Insolúvel em ácido	14,27 ± 1,4	17,30 ± 0,6	15,92 ± 0,1	11,90 ± 0,7
Lignina Solúvel em ácido	0,14 ± 0,0	0,14 ± 0,0	0,13 ± 0,0	0,15 ± 0,0
Lignina total	14,41 ± 0,7	17,44 ± 0,3	16,06 ± 0,0	12,05 ± 0,3
Extrativos	20,90 ± 0,4	25,30 ± 0,1	23,02 ± 0,3	39,36 ± 0,5
Cinzas	7,40 ± 0,5	6,92 ± 0,1	5,59 ± 0,0	6,83 ± 0,0
Grupo Acetila	4,21 ± 2,4	0,04 ± 0,0	0,10 ± 0,1	0,08 ± 0,1
Total	83,33	93,16	77,82	88,48

MARECHAL e RIGAL (1999), embora tenham empregado metodologias diferentes das adotadas neste trabalho, identificaram no capítulo de um acesso de girassol 16,8% de polissacarídeos extraídos com NaOH, 21,7% de pectina, 19,6% de celulose e 6,3% de lignina.

Quanto aos percentuais de lignina total, estes foram maiores nas hastes (18,93% – 21,75%) que nos capítulos (12,05% - 17,44%). DÍAZ et al. (2011) e por RUIZ et al. (2006) identificaram, respectivamente 13,23% e 14,26% de lignina total nas hastes dos acessos analisados. ZIEBELL et al. (2013), em 8 acessos de girassol analisados identificou variações de lignina total entre 22,4% a 29,0%. As diferenças entre os valores intensificados de lignina entre os quatro cultivares estudadas são provavelmente, devidas por características dos genótipos. As diferenças entre estas e os acessos de girassol estudados por outros autores devem considerar as variáveis de ambiente e densidade de plantio com influenciadores dos teores de lignina, com relatado por ZIEBELL et al. (2013).

5.3. Pré-tratamentos

Os ensaios para avaliação dos efeitos dos pré-tratamento foram realizados com duas cultivares M734, devido a menor determinação de biomassa entre as quatro cultivares caracterizadas conforme pode ser identificado na Tabela 14. E a cultivar EMBRAPA 122, por ser a cultivar de referencia de ensaios sobre a produção de girassol no Brasil.

5.3.1. Tratamento para Extração das Hemiceluloses: Extração Alcalina

Os resultados desses ensaios, quanto ao teor de hemicelulose e celulose removida do resíduo, após o tratamento, por 1 hora e concentrações de NaOH (0,75 – 1,0 mol/L) a temperatura de 55°C, foram descritos na Figura 36. Todos os cálculos de remoção de hemicelulose e celulose foram realizados tendo como base o material original (apêndice 3 – resultado dos pré-tratamentos).

Além da remoção de hemicelulose, foi possível observar que houve, também, remoção de celulose o que indica uma provável degradação da celulose. Contudo, estes valores ficaram na faixa de 4% - 8%, baixo porem este aspecto deve ser considerado escolher a melhor condição de processo.

É importante salientar a diferença entre os efeitos da extração alcalina na biomassa da cultivar M73 e EMBRAPA 122, e entre a biomassa das hastes e capítulos. As hastes do M734 apresentaram remoção de 81,15% com a concentração de 0,75 mol/L de NaOH e 82,75% com 1,0 mol/L de NaOH. Contudo se considerado a menos proporção de degradação de celulose é indicado o processo com 0,75 mol/L de NaOH, a 55°C por 1 hora. Para ambas cultivares, tanto para a haste como do capítulo.

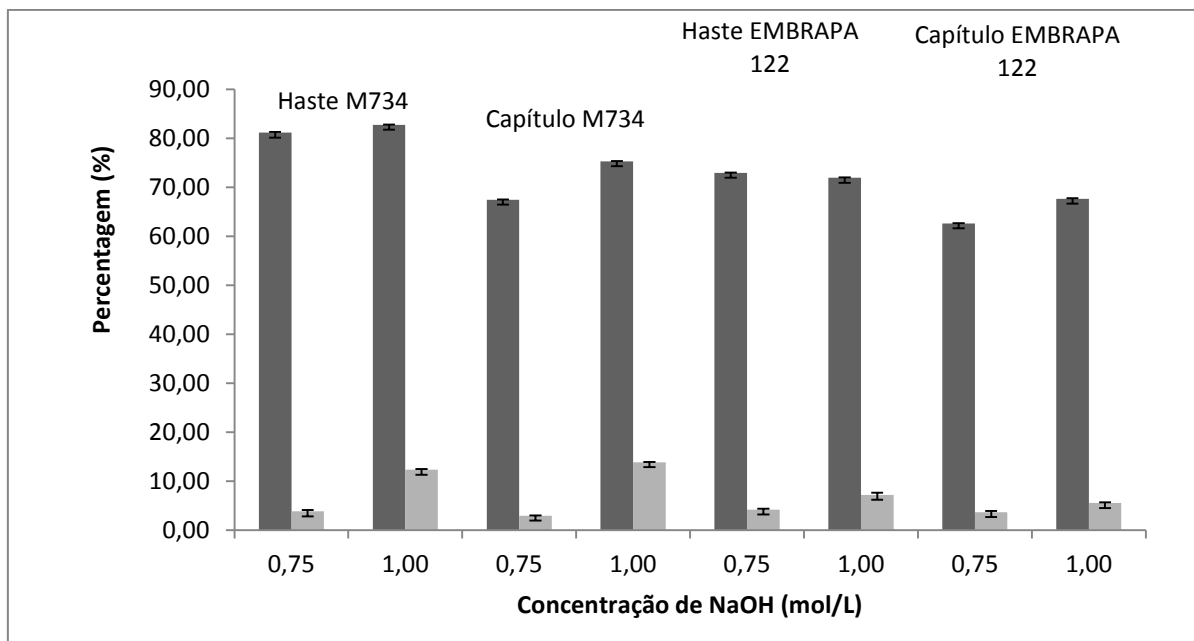


Figura 36. Porcentagem de remoção de hemiceluloses (■) e celulose (□) removidas após tratamento de extração alcalina a 55 °C por 1 h, em diferentes concentrações de NaOH.

5.3.2. Tratamento para Extração das Hemiceluloses: Auto-hidrólise

Foram realizados ensaios em diferentes tempos (20, 25, 30 min) e temperaturas (165, 175 e 185°C) (ver apêndice 3). Os principais resultados desses ensaios, quanto ao teor de hemicelulose e celulose removidas do resíduo (hastes e capítulo) do M734, após o pré-tratamento, estão apresentados na Figura 37, onde pode ser observado que tempo de 25 min a 185°C apresentou o maior percentual de extração de hemiceluloses (85,66%). A Figura 38 apresenta as condições de tratamento na cultivar EMBRAPA 122.

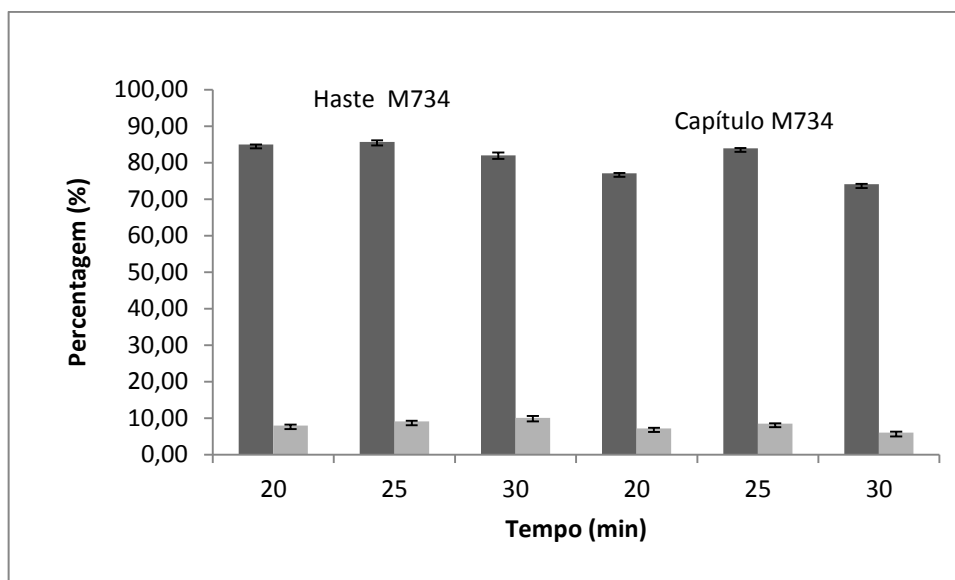


Figura 37. Porcentagem de hemiceluloses (■) e celulose (□) removida após tratamento de auto-hidrólise a 185 °C em função do tempo, da biomassa da haste e capítulos do girassol M734.

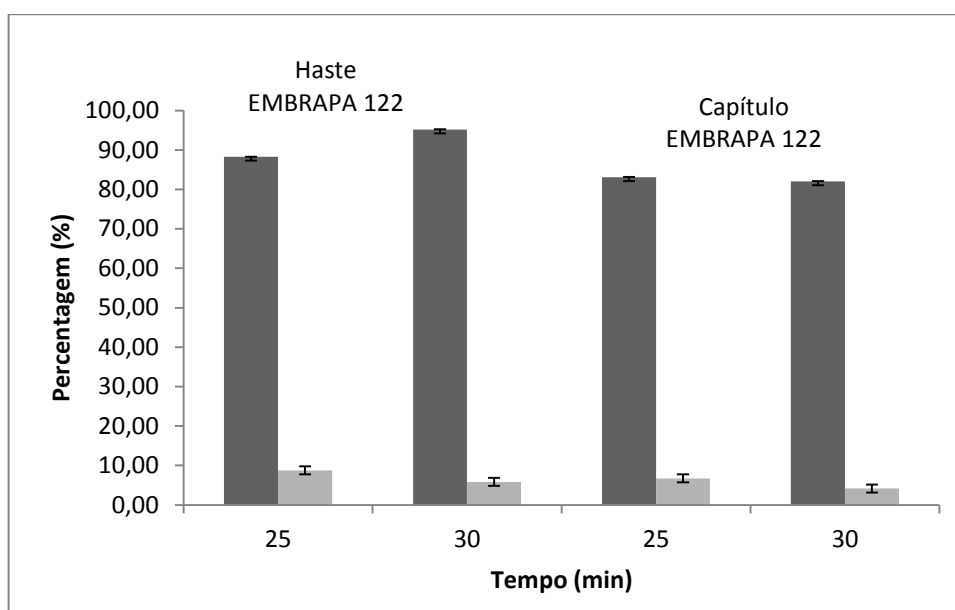


Figura 38. Porcentagem de hemiceluloses (■) e celulose (□) removida após tratamento de auto-hidrólise a 185 °C em função do tempo, da biomassa da haste e capítulos do girassol EMBRAPA 122.

Os resultados obtidos mostram um comportamento característico do processo de auto-hidrólise, Contudo vale ressaltar que a extração da hemicelulose nos capítulos apresenta

menor proporção provavelmente devido a presença de outros componentes como a pectina que é afetada pela extração aquosa MARECHAL e RIGAL (1999).

DÍAZ *et al.* (2011), estudaram condições de pré-tratamento por auto-hidrólise para produção de açúcares fermentáveis por conversão bioquímica de caules de girassol, numa faixa de temperatura de 180 - 230 °C por 5 min e a maior proporção de hemicelulose extraída cerca de 70%, foi a 190 °C. Conduto utilizou um reator com agitador.

Entre os pré-tamentos avaliados (extração alcalina e auto-hidrolise) as condição que possibilitou a melhor remoção de hemicelulose foi 95,21% a 185°C da haste do EMBRAPA 122, e 85,66% a 185°C do M734.

5.4. Avaliação dos resíduos integrais do girassol

Neste trabalho é considerado resíduo integral o somatório das biomassas seca das hastes e dos capítulos sem sementes. A atual tecnologia de colheita mecanizada do girassol permite a colheita integral da porção aérea das plantas (POLIN *et al.*, 2014). Considerando este aspecto, a análise da composição química da biomassa do resíduo integral melhor reflete os possíveis cenários da composição dos resíduos das lavouras de girassol. Neste trabalho foi quantificado tanto os açúcares quanto possíveis liberados pela hidrólise ácida aqui denominados como açúcares totais, soma da celulose (como glicose) e hemicelulose (xilose, galactose, arabinose e manose).

Entre as quatro cultivares caracterizadas a maior disponibilidade de açúcares totais no resíduo integral, foi identificada na Aguará 4 com 56,8% sendo: 38,6% de celulose como glicose e 18,2% de hemicelulose, ver Figura 39. A cultivar também apresentou o segundo menor teor de lignina total 18.47%. A potencial disponibilidade de glicose na forma de celulose e a presença de açúcares de hemicelulose, possíveis de recuperações através de pré-tratamento, além do relativamente baixo teor de lignina, em comparação com as outras três cultivares, fazem da cultivar Aguará 4 um provável fornecedora de material lignocelulósicos para a utilização em processo de conversão bioquímico para a produção de bioetanol.

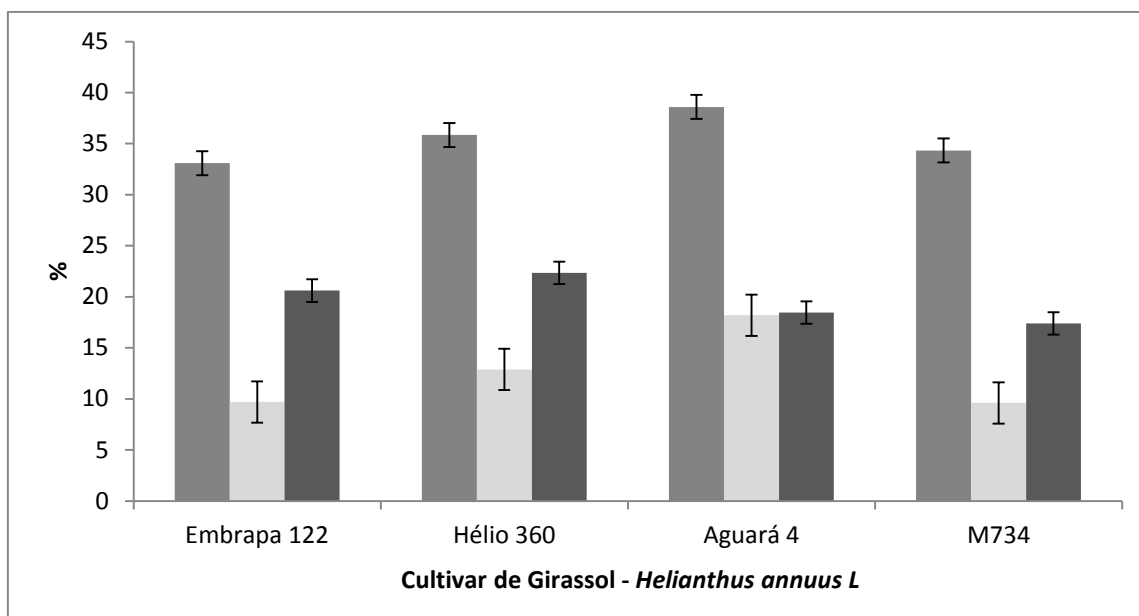


Figura 39. Teores de celulose (■), hemicelulose (■), lignina (■) dos resíduos integrais de quatro cultivares de girassol *Helianthus annuus L.*

5.4.1. *Projeção da produção das frações lignocelulósica das quatro cultivares de girassol por hectares.*

A partir dos resultados obtidos quanto à produção de biomassa seca no resíduo integral das quatro cultivares (hastes e capítulos), e também o conhecimento da composição química lignocelulósica desta biomassa foi possível estimar a produção de celulose, hemicelulose e lignina de cada cultivar por hectare, ver Figura 40.

A cultivar M734 foi a que apresentou o maior rendimento de celulose, o equivalente a 871 Kg.ha^{-1} , seguidos da Hélio 360 com o rendimento equivalente a 813 Kg.ha^{-1} ; Aguará 4 com rendimento equivalente a 647 Kg.ha^{-1} e EMBRAPA 122 com o rendimento equivalente a 647 Kg.ha^{-1} . Quanto ao rendimento da lignina total a cultivar Hélio 360 apresentou a maior quantidade, o equivalente a 507 Kg.ha^{-1} , seguida de M734 com 442 Kg.ha^{-1} ; EMBRAPA 122 com 318 Kg.ha^{-1} e Aguará 4 com 310 Kg.ha^{-1} .

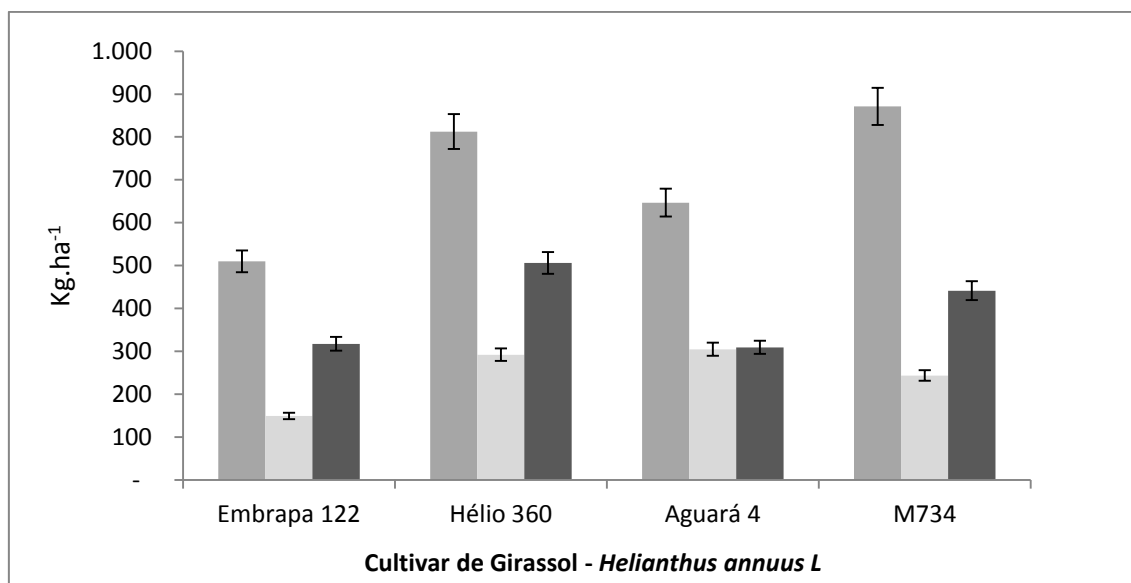


Figura 40. Rendimento em Kg.ha⁻¹ de celulose (■), hemicelulose (■), lignina (■) dos resíduos integrais de quatro cultivares de girassol *Helianthus annuus* L.

A projeção da produção de celulose, hemicelulose e lignina por demonstrou que para a utilização integral do girassol na produção de biocombustível se faz importante considerar o rendimento de cada cultivar quanto ao potencial de produção de celulose, hemicelulose e lignina em kg.ha⁻¹. Isso se torna evidente quando verificado que a Aguará 4 apresentou o maior percentual de celulose como glicose 38,6 e 18,2% de hemicelulose, (figura 39), porem, não se mantem como a maior rendimento. Esta variação provavelmente ocorre influenciada pelo sistema de produção adotada e manejo do cultivo e por variações quanto a questões climáticas.

Entre os quatro materiais estudados quanto ao rendimento de compostos passíveis de ser utilizado na produção de bioetanol, o M734 apresentou os melhores resultados consistindo em, 1115 Kg.ha⁻¹ de açúcares totais sendo: 871 Kg.ha⁻¹ de celulose e 244 Kg.ha⁻¹ de hemicelulose.

Uma grande coleção de recursos genéticos para girassol *H. annuus* está disponível, com características variadas, entre elas, além disso, há a possibilidade de melhoramentos genéticos para a utilização do girassol como uma opção de bioenergia emergente (ZIEBELL *et al.*, 2013).

Neste estudo o material M734, que apresentou o maior rendimento de açúcares também foi o que apresentou o maior rendimento em óleo, contudo não é uma regra, pois o material Aguará 4 foi o segundo maior rendimento de óleo e terceiro em açúcares.

Tomando como referência a produção de etanol projetada por RUIZ *et al.* (2006) e RUIZ *et al.* (2008), com a utilização de hastes de girassol com 33,45% de celulose e 21,71% de hemicelulose em um hectare da cultivar M734 pode ser atingir a produção de 293 L de etanol.

O ano de 2013, quando foram realizados os ensaios foi de seca e com outras temperatura que deserta forma afetou a produtividade e rendimento dos matérias avaliados. Em 2010 o Aguará 4 em ensaio da Embrapa (CARVALHO *et al.*, 2012), na mesma região produziu 2183 kg.ha⁻¹ de aquênios o equivale a uma produção de aquênios 49,21% maior com a utilização do mesmo sistema de produção em um ano sem seca. Assim é importante destacar que estes resultados são consequências dos fatores agroclimáticas do local de cultivo e do sistema de produção adotadas. Estes mesmos materiais cultivados em outras condições poderão apresentar outros resultados. A tabela 17 apresenta o quadro comparativo s rendimentos dos produtos e coprodutos das quatro cultivares avaliadas e permite compreender os potenciais para o aproveitamento integral do girassol.

Tabela 17. Rendimentos de produtos e cooperoduos da biomassa de quaro cultivares de girassol *Helianthus annuus L.*

Cultivar	Rendimento em Quilos por hectares (kg.ha ⁻¹)					Total
	Óleo	Torta*	Celulose	Hemicelulose	Lignina Total	
M734	663	972	871	244	442	3192
Aguara 4	628	835	647	305	310	2725
Hélio 360	581	822	813	292	507	3015
Embrapa 122	529	801	510	150	318	2307
Média	600	858	710	248	394	2809

*A torta, ou farelo de hirassol comrende a biomassa dos aquêniso apois a extração do óleo. A caraterística da torta do girassol M734 foi avaliada e o resoltado emcontra-se no apêndice 3.

Capítulo VI

6. CONCLUSÃO

O resultado deste estudo permitiu mensurar os resíduos agrícolas do girassol *Helianthus annuus L* (hastes, capítulo) oriundos de dezesseis cultivares girassol, cultivadas com utilização semelhante à empregada pelos agricultores familiares do nordeste e semiárido para fins de produção aquênios destinados a produção de biodiesel. A partir do estudo e avaliação pode-se concluir:

Cultivadas nas mesmas condições, as 16 cultivares de girassol apresentaram diferenças quanto a características da sua biomassa, que variou de 2.997 kg.ha⁻¹ (M734) a 1.513 kg.ha⁻¹ (BRS 324). O rendimento em aquênios variou de 1.118 kg.ha⁻¹ da cultivar (BRS 321) a 1.635 kg.ha⁻¹ da cultivar (M734)

As características lignocelulósicas da biomassa das hastes e capítulos apresentaram variações significativas. Entre as quatro cultivares analisadas o percentual de celulose variou 34,19% a 40,67 % nas hastes e 19,26% a 29,06% capítulos.

O pré-tratamento auto-hidrólise apresentou o melhor rendimento de extração da fração de hemicelulose, sendo o melhor desempenho nas condições de 25 minutos a 185°C.

Entre as quatro Cultivares avaliadas, quanto à quantidade de celulose, hemicelulose e lignina produzida por hectare, a cultivar M734 apresentou o melhor resultado, sendo: 871 kg.ha⁻¹ de celulose, 244 kg.ha⁻¹ de hemicelulose e 442 kg.ha⁻¹ de lignina.

Considerando o rendimento de óleo e material lignocelulósico a cultivar mais indicada é a M734 para produção de biocombustíveis.

Para o aproveitamento integral dos resíduos agrícolas do girassol é fundamental considerar as características da biomassa produzida por cada cultivar.

Capítulo VII

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBOR, V. B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D. B. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, *Biotechnology Advances*, 29, p. 675–685, 2011.

AGUIAR, P. A. A.; MENEZES, E.; SANTOS, M. X. dos. Breve Caracterização da região Nordeste e principais sistemas produtivos da região semi-árida. In: *Reunião de pesquisa sobre o consórcio no Nordeste*, p.1-16, Recife, Pernambuco out., 1981.

ALKIO, M.; SCHUBERT, A.; DIEPENBROCK, W.; GRIMM, E. Effect of sourcesink ratio on seed set and filling in sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Plant, Cell and Environment*, Oxford, 26 (10), p. 1609-1619, 2003.

ALLEN, S. G.; KAM, L.C.; ZEMANN, A. J. e ANTAL, M. J. Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, p. 2709-2715, 1996.

ALLEN, S. G.; SCHULMAN, D.; LICHWA, J.; ANTAL, M.J.; LASER, M.; LYND, L. R. A comparison between hot liquid water and steam fraction of corn fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, p. 2934-2941, 2001.

ALMEIDA, A. M. R; MACHADO, C. C.; PANIZZI, M. C. C. *Doenças do girassol: descrição de sintomas e metodologia para levantamento*, Circular Técnica, 6, Londrina, EMBRAPA-CNPSO, 1981.

AMABILE, R. F.; FERNANDES, F. D.; SANZONOWICZ, C. *Girassol como alternativa para o sistema de produção do serrado*, Circular Técnica Nº 20, EMBRAPA, 2002. Disponível em: www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/559946/1/cirtec20.pdf. Consultado em 31/03/2013.

AMENDOLA, D.; DE FAVERI, D. M.; EGÜES, I.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; SPIGNO, G. Autohydrolysis and organosolv process for recovery of hemicelluloses, phenolic compounds and lignin from grape stalks. *Bioresource Technology*, 107, p.267–274, 2012.

ANDERSEN, N. **Enzymatic Hydrolysis of Cellulose - Experimental and Modeling Studies**. Ph.D. thesis, BioCentrum-DTU Technical University of Denmark, Denmark, 2007.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999.

ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7, p. 163-173, 2014.

AOCS. Determination of Oil Content in Oilseeds, Am 2-93, 2011.

AZIZ, S.; SARKANEN, K. Organosolv pulping - a review, *Tappi Journal*, 72, p. 169-175, 1989.

BARRETO, A. N.; AMARAL, J. A; SOUZA, E.F de. *Avaliação da Demanda Hídrica das Culturas Irrigadas: Estudo de Caso - Algodão Herbáceo, Amendoim, Girassol e Coco*, Circular Técnica, 73 EMBRAPA, Campina Grande - Paraíba, 2003.

BEGUIN, P.; AUBERT, J. P. The biological degradation of cellulose, *FEMS Microbiology Reviews*, 13, p.25-58, 1994.

BEHERA, S.; ARORA, R.; NANDHAGOPAL, N.; KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, p.91–106, 2014.

BENDZALA, J.; KOKTA, B. V. Optimization and fundamentals of high-yield pulping with ethanol, *Wood Science Technology*, 29, p. 467-479, 1995.

BERGMANN, J. C. D. D.; TUPINAMBÁ, D. D; COSTA, O.Y.A.; ALMEIDA, J.R.M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, p. 411-420, 2013.

BIANCHI, MARIA LUCIA. **Polpação de palha de milho utilizando-se diferentes processos organosolv**. Dissertação Mestrado, Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 1995.

BIDLACK, J.; MALONE, M.; BENSON, R. Molecular structure and component integration of secondary cell wall in plants, *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science*, 72, p. 51-56, 1992.

BIERMANN, C. J. **Handbook of Pulping and Papermaking**, 2^oed., San Diego: Academic Press, 1996.

BOBLETER, O.; PAPE, G. *Method to degrade wood, bark and other plant materials*. Austrian, Patent 263661, 1968.

BOBLETER, O.; VIDOTTI, R.; ZEMANN, A.; PRUTSCH, W. Hydrothermal pretreatment of bagasse and wheat straw. In: *Proceedings of the fifth E. C. Conference on Biomass for Biomass for Energy and Industry*, Elsevier Applied Science, Lisboa, 1989.

BOLSON, E.L. *Técnicas para produção de sementes de girassol*, EMBRAPA-SPSB, Circular Técnica, 1, Brasília, EMBRAPASPSB, 1981.

BON, E. P. S.; FERRARA, M. A; CORVO, M. L. **Enzimas em biotecnologia: produção, aplicação e Mercado**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

BONN, G.; CONCIN, R.; BOBLETER. O. Hydrothermolysis: a new process for the utilization of biomass, *Wood Sci. Technol*, 17, p. 195-202, 1983.

BRASIL. Balanço Energético Nacional 2014. [on line]. Disponível na internet via www url: <https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese2014.aspx>. Arquivo capturado em 10 de novembro de 2014.

BRASIL. Lei nº 11.097 de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.

BRASIL. **Statistical yearbook of agrienergy 2012**. 4a edição. Brasília - DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia, 2013.

BRETT, C.; WALDON, K. Cell wall architecture and the skeletal role of the cell wall. In: BLACKK, M. and CHARLWOOD, B. In: **Physiology and biochemistry of plant cell walls**, Chapman and Hall, 2nd edition, p. 44-74. 1996.

BRISTOW, J. A.; KOLSETH, P. **Paper, structure and properties**. M. Dekker, New York, 1986.

CAMACHO, F.; GONZÁLEZ-TELLO, P.; JURADO, E.; ROBLES, A. Microcrystalline-cellulose hydrolysis with concentrated sulfuric acid, *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 67, p. 350-356, 1996.

CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de desconstrução da fibra vegetal. *Revista Analytica*. 44, p. 48-54, 2009.

CANTERI, M. G.; ALTHAUS, R. A.; VIRGENS FILHO, J. S.; GIGLIOTI, E. A.; GODOY, C. V. SASM - Agri: Sistema para análise e separação de médias em experimentos agrícolas pelos métodos Scoft - Knott, Tukey e Duncan. *Revista Brasileira de Agrocomputação*, 1 (2), p. 18-24, 2001.

CAPARRÓS, S.; ARIZA, J.; LÓPEZ, F.; NACIMIENTO, J. A.; GARROTE, G.; JIMÉNEZ, L. Hydrothermal treatment and ethanol pulping of sunflower stalks, *Bioresour. Technol*, 99(5) p. 1368–1372, 2008.

CARASCHI, J.C.; FILHO, S.P.C.; CURVELO, A.A.S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 24-29, 1996.

CARGNELUTTI FILHO, A.; STORCK, L. Estatísticas de avaliação da precisão experimental em ensaios de cultivares de milho. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. Brasília, 42, p.17-24, 2007.

CARRASCO, F.; ROY, C. Kinetic study of silute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass, *Wood Sci. Technol*, 26, p. 189-208, 1992.

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, *Biomass and Bioenergy*, 35, p. 298-307, 2011.

CARVALHO, B. C. L. de; OLIVEIRA, E. A. S.; LIMA, F. J. **Girassol: recomendações técnicas para o cultivo e utilização no Estado da Bahia**. Salvador: EBDA, 2007.

CARVALHO, H. W. L. de; OLIVEIRA, I. R. de; DONALD, E. R. C.; RAMOS, S. R. R.; PACHECO, C. A. P.; FUKUDA, W. M. G.; PELOSO, W. J. D.; CARVALHO, C. G. P. DE; MELO, K. E. de O.; FEITOSA, L. F.; MENEZES, A. F. *Cultivares de milho, feijão, girassol e mandioca para o agreste sergipano com foco na agricultura familiar e no agronegócio*. EMBRAPA TABULEIROS COSTEIROS, Aracaju, Sergipe. 2008.

CARVALHO, H. W. L. de; OLIVEIRA, I. R. de; CARVALHO, C. G. P. de; GONCALVES, S. L.; BARROS, I. de; FERREIRA, F. M. de B.; LIRA, M. A.; TABOSA, J. N.; MACEDO, J. J. G. de; MENEZES, V. M. M.; MENESES, M. C.; GOMES, M. C. M.; OLIVEIRA, T. R. A. de; SANTANA, A. de F. *Desempenho de cultivares de girassol no Nordeste brasileiro nos anos agrícolas de 2010 e 2011*. Tabuleiros Costeiros. Comunicado Técnico, 123. Aracaju, EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, 2012.

CARVALHO, H. W. L. de; RANGEL, J. H. de A.; OLIVEIRA, I. R. de; CARVALHO, C. G. P. de; LIRA, M. A.; FERREIRA, F. M. de B.; TABOSA, J. N.; MENEZES, V. M. M.; GOMES, M. C. M. Performance of sunflower cultivars from the second year final trial in the brazilian northeast in 2012. In: *Anais do XX Reunião Nacional de Pesquisa de Girassol: VIII Simpósio Nacional sobre a Cultura do Girassol*, p. 169 -171, Cuiabá, MT, 2013.

CASTIGLIONI, V. B. R.; BELLA, A. CASTRO, C. de; SILVEIRA, J. M. *Fases de desenvolvimento da planta de girassol*. Documentos, 59, Londrina, EMBRAPA – CNPSo, 1997.

CASTRO, C. de; CASTIGLIONI, V. B. R.; BELLA, A.; LEITE, R. M. V. B. de C.; KARAM, D.; MELLO, H. C.; GUEDES, H. C. A.; FARIAS, J. R. B. *A cultura do girassol: tecnologia de produção*. Circular Técnica, 67, Londrina, EMBRAPA CNPSo, 1997.

CASTRO, C.; FARIAS, J. R. B. Ecofisiologia do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. de C.; BRIGHENTI, a. M.; CASTRO, de C. **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA Soja, p. 163-218, 2005.

CASTRO, C. de; CASTIGLIONI, V. B. R.; BALLA, A.; LEITE, P. M. V. B. de C.; KAIRAM, D.; MELLO, H. C.; GUEDES, L. C. A.; FARIAS, J, R, B. **A cultura do girassol**. Londrina, EMBRAPA-CNPSO, 1996.

CAVASIN Júnior, C. P. **A cultura do girassol**. Guaíba, Agropecuária, 2001.

CHANDEL, A. K.; CHANDRASEKHAR, G.; RADHIKA, K.; RAVINDER, R.; POGAKU RAVINDRA, P. Chandel Bioconversion of pentose sugars into ethanol: A review and future directions – Review, *Biotechnology and Molecular Biology Review*, 6(1), p. 008-020, 2011.

CHANDRA, R.; TAKEUCHI, H.; HASEGAWA, T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, p.1462–1476, 2012.

CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; FERRERO, S.; ORIANI, L.; OTTONELLO, P.; TORRE, P.; CHERCHI, F. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. *Biomass and Bioenergy*, 46, p. 25-35, 2012.

COSTA, J. R. *Técnicas experimentais aplicadas às ciências agrárias*, Documento, 163, Seropédica, EMBRAPA Agrobiologia, 2003.

COX, W. J.; JOLLIFF, G. D. Growth and yield of sunflower and soybean under soil water deficits, *Agronomy Journal*, 78, p.226-230, 1986.

CURVELO, A. A. S.; GROOTE, R. A. M. C.; BALOGH, D. T.; MONTANARI, S.; BOTARO, V.R. *Seletividade em processos organosolv de deslignificação*. In: *I Congresso Latino-Americano de Deslignificação*, Vitória, p. 67-71. 1994.

DALL'AGNOL, A.; VIEIRA, O. V.; LEITE, R. M. V. B. C. Origem e histórico do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. de C; BRIGHENTI, a. M.; CASTRO, de C. **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA Soja, p. 1-14, 2005.

DAPIA, S.; SANTOS, V.; PARAJÓ, J. C. Carboxymethylcellulose from totally chlorine free-bleached milox pulps, *Bioresource Technology*, 89, p. 289-295, 2003.

DÍAZ, M. J.; CARA, C.; RUIZ, E.; PÉREZ-BONILLA, M.; CASTRO, E. Hydrothermal pre-treatment and enzymatic hydrolysis of sunflower stalks, *Fuel*, 90 (11), p. 3225–3229, 2011.

DÍAZ-ZÓRITA, M. Nutrición mineral y fertilización. In: DÍAZ-ZORITA, M.; DUARTE, G. A. *Manual práctico para el cultivo de girassol*, Buenos Aires, Hemisferio Sur. p.77-96. 2002.

DUNLOP, A. P. Furfural formation and behavior, *Ind. Eng. Chem*, 40, p. 204-209, 1948.

DYK, J. S. V.; PLETSCHE, B. I. A review of lignocellulose bioconversion using enzymatic hydrolysis and synergistic cooperation between enzymes - Factors affecting enzymes, conversion and synergy, *Biotechnology Advances*, p. 1458-1480, 2012.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Indicações técnicas para o cultivo do girasso*, Documentost 3, EMBRAPA Centro Nacional de Pesquisa de Soja. Londri, 1983.

ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes**. São Paulo: E. Blucher, 1974.

FAN, L. T.; LEE, Y. H; GHARPURAY, M. M. The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis, *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology*, 23. p. 157-187, 1982.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, disponível em: <http://www.fao.org>, consultado em 14/04/2013.

FAOSTAT, The Statistics Division of the FAO, disponível em: <http://faostat.fao.org>, consultado em 14/04/2013.

FARIAS, J. R.; IVAN, R. A.; CASTRO, C. de.; OLIVEIRA, M. F.; SILVA, F. A. M. Caracterização das regiões de risco climático do girassol nos Estados do Paraná e de Goiás. In: *Anais do Congresso Brasileiro de Agrometeorologia, 12.; Reunião Latino-Americana de Agrometeorologia*, Fortaleza, p. 27-28, 2001.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter & CO, 1989.

GALBE, M.; ZACCH, G. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials, *Biomass and Bioenergy*, 46, p. 70-78, 2012.

GAMA, FRANCISCO MIGUEL PORTELA. **Mecanismo bioquímico da acção de celulases de *Trichoderma reesei***, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, 1996.

GARROTE, G.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, *European Journal of Wood and Wood Products*, 57, p. 191-202, 1999.

GASPAR M, KALMAN G, RECZEY K. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production, *Process Biochemistry*, 42, p.1135 -1139, 2007.

GAZZONI, L. D. Óleo de girassol como matéria-prima para bicombustíveis. In: LEITE, R. M. V. B. de C; BRIGHENTI, a. M.; CASTRO, de C. **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA Soja, p. 145-162, 2005.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresource Technology*, 101, p. 4775-4800, 2010.

GOLDSTEIN, I. S. Acid Processes for cellulose hydrolysis and their mechanisms. In **Wood and agricultural residues**, Academic Press Inc., New York, p. 315-328, 1983.

GOMEZ, L. D.; STEELE-KING, C. G.; MCQUEEN-MASON, S. J. Sustainable liquid biofuels from biomass: the writing's on the walls – Tansley review, *New Phytologist*, 178, p.473–485, 2008.

GONÇALVES, L. C.; PEREIRA, L. G. R.; TOMICH, T. R.; RODRIGUES, J. A. S. Silagem com girassol como opção forrageira. In: LEITE, R. M. V. B. de C; BRIGHENTI, a. M.; CASTRO, de C. **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA Soja, p. 123-143, 2005.

GOYNE, P. J.; HAMMER, G. L. Phenology of sunflower cultivars, II. Controlle d'environnement studies of temperature and photoperiod effects, *Australian Journal of Research*, Brisbane, 33 (2), p. 251-261, 1982.

GURGEL, L. V. A. **Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-de-Açúcar: Estudo Cinético de Sacarificação de Celulose para Produção de etanol**, Tese Doutorado, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, selfassembling, and applications, *Chemical Reviews*, 110, p. 3479–3500, 2010, disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/cr900339w>, consultado em 05/06/2014.

HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, A., SLUITER, J., TEMPLETON, D. **Preparation of Samples for Compositional Analysis**, National Renewable Energy Laboratory (NREL), p. 1-12, 2005.

HEISER, C. B. J. **The sunflower**. University of Oklahoma Press, 1976.

HEITZ, M.; CARRASCO, F.; RUBIO, M.; CHAUVETTE, G.; CHORNET, E.; JAULIN, L.; OVEREND, R. P. Generalized correlations for the aqueous liquefaction of lignocellulosic, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, p. 647–50, 1986.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass – Review, *Bioresource Technology*, 100, p. 10–18, 2009.

HINMAN, N. D.; SCHELL, D. J.; RILEY, C. J.; BERGERON, P.W.; WALTER, P. J. Preliminary estimate of the cost of ethanol production for SSF technology, *Appl. Biochem. Biotechnol*, 34(35), p. 639–649, 1992

HINMAN, N. D.; WRIGHT, J. D.; HOAGLAND, W.; et al. Xylose fermentation: an economic analysis, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 20(21), p.391–410, 1989.

HO, N. W. Y., CHEN, Z., BRAINARD, A. Genetically engineered *Saccharomyces* yeast capable of effective co-fermentation of glucose and xylose, *Applied Environmental Microbiology*, 64, p.1852–1859, 1998

HODÚR, C.; LÁSZLÓ, Z.; TOMMASO, G. Food By-products for Biofuels. In: McELHATTON, A.; SOBRAL, P. J. do A. **Novel Technologies in Food Science**, Springer eBook, p. 39-64, 2012.

HU, F.; RAGAUSKAS, A. Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry, *Bioenergy Resource*, 5, p.1043–1066, 2012.

IBGE. SIDRA - Banco de Dados Agregados em: <http://www.ibge.gov.br>, consultado em 15/04/2013.

IBRAHIM, M. M.; EL-ZAWAWY, W. K.; ABDEL-FATTAH, Y. R.; SOLIMAN, N. A.; AGBLEVOR, F. A. Comparison of alkaline pulping with steam explosion for glucose production from rice straw, *Carbohydr Polym*, 83, p.720–726, 2011.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key world energy statistics. [on line]. Disponível na internet via www url: <http://www.iea.org/termsandconditionsuseandcopyright/>. Arquivo capturado em 10 de novembro de 2014.

JIMÉNEZ, L.; PÉREZ, I.; GARCÍA, J.C.; RODRÍGUEZ. A.; FERRER, J.L. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. *Process Biochemistry*, 37, p. 665-672, 2002.

JORGENSEN, H.; KRISTENSEN, J.B.; FELBY, C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: Challenges and opportunities, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1, p. 119-134, 2007.

JUNG, C.; YU, J.; EOM, I.; HONG, K. Sugar yields from sunflowerstalks treated byhydrothermolysis and subsequent enzymatic hydrolysis, *Bioresource Technology*, 138, p. 1-7, 2013.

KAYA, Y.; JOCIC, S.; MILADINOVIC, D. Sunflower. In: **Technological Innovations in Major World Oil Crops**, 85 (1). Breeding: Springer Science Business Media, LLC. 2012.

KAYA, Y.; ŞENGÜ, M.; ÖĞÜTÇÜ, H.; ALGUR, O. F. The possibility of useful usage of biodegradation products of sunflower plants, *Bioresource Technology*, 97, p. 599–604, 2006.

KELLER, F. A. Integrated bioprocess development for bioethanol production. In: WYMAN, C. E. In: **Handbook on bioethanol: production and utilization**. Paris: Taylor & Francis, Bristol, p 351–379, 1996.

KIN, Z. The acetolysis of beech wood, *Tappi Journal*, 73, p. 237-238, 1990.

KIRK, T. K. CULLEN D. Enzymology and molecular genetics of wood degradation by wooddegrading fungi. In: Young, R.A. & Akhtar, M., **Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry**, John Wiley & Sons: New York, p. 273-307, 1998.

KLASS, D. L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. *Academic Press*, San Diego. 1998.

KNOWLES, P.E. Morphology and anatomy. In: CARTER, J. F. *Sunflower science and technology*, p. 55-88, 1978.

LARSSON, P. T.; WICKHOLM, K.; IVERSEN, T. A. CP/MAS ¹³C NMR investigation of molecular ordering in celluloses, *Carbohydr.* 302, p.19-25, 1997.

LASER, M.; SCHULMAN, D.; ALLEN, S.G.; LICHWA, J., ANTAL, M.J. e LYND, L.R. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol, *Bioresource Technol*, 81, p. 33-44, 2002.

LAZZAROTTO, J. J.; ROESSING, A.C.; MELIO, H. C. O agronegócio do girassol no mundo e no Brasil. In: LEITE, R. M. V. B. de C; BRIGHENTI, a. M.; CASTRO, de C. **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA Soja, p. 14-42, 2005.

LEITE, R. M. V. B de C; CASRO, de C; BRIGHENTI, A. A.; OLIVEIRA, F.A.; CARVALHO, C. G. P de. *Indicações para o cultivo de girassol nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás e Roraima*. Comunicado 78 Técnico, Londrina- PR, Fevereiro 2007.

LEITE, R. M. V. B. C. Manejo de doenças do girassol. In: LEITE, R. M. V. B. de C; BRIGHENTI, a. M.; CASTRO, de C. **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA Soja, p. 501-546, 2005.

LEITE, R. M. V. B. C; AMORIM, L. Influência da temperatura e do molhamento foliar no monociclo da mancha de alternaria em girassol, *Fitopatologia Brasileira*, Fortaleza, 27 (2), p. 193-200, 2002.

LENTZ, D. L; POHL, M. E. D.; POPE, K. O.; WYATT, T. R.. Prehistoric sunflower (*Helianthus annuus* L.) domestication in Mexico, *Economic Botany*, New York, 55 (3), p. 370-376, 2001.

LI, C.; KNIERIM, B.; MANISSERI, C.; ARORA, R.; SCHELLER, H. V.; AUERA, M.; VOGEL, K. P.; SIMMONS B. A; SINGH, S. Comparison of dilute acid and ionic liquid

pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification, *Bioresource Technology*, 101, p.4900–4906, 2010.

LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Lignin depolymerization/ repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion, *Bioresource Technology*, 98, p. 3061–3068, 2007.

LLOYD, T.A.; WYMAN, C.E. Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids, *Bioresource Technology*, 96, p. 1967–1977, 2005.

LOMASCOLO, A; UZAN-BOUKHRIS, E; SIGOILLOT, J.C; FINE, F. Rapeseed and sunflower meal: a review on biotechnology status and challenges, *Appl Microbiol Biotechnol*, 95. p. 1105-1114, 2012.

MANDARINO, J. M. G. Óleo de girassol como alimento funcional. In: LEITE, R. M. V. B. de C; BRIGHENTI, a. M.; CASTRO, de C. **Girassol no Brasil**. Londrina: EMBRAPA Soja, p. 43-48, 2005.

MARECHAL, V.; RIGAL, L. Characterization of by-products of sunflower culture – commercial applications for stalks and heads. *Industrial Crops and Products*, 10 (3), p. 185–200, 1999.

MASSIGNAM, A. M.; ANGELOCCI, L. R. Relação entre temperatura do ar, disponibilidade hídrica no solo, fotoperíodo e duração de subperíodos fenológicos do girassol, *Revista Brasileira de Agrometeorologia*, 1, p. 63-69, 1993.

Mc GINNIS, G.D.; WILSON, W.W. MULLER, C.E. Biomass pretreatment with water and high-pressure oxygen – the wet oxidation process, *Industrial Engineering Chemistry*, 22, p. 352-357, 1983

MCINTOSH, S.; VANCOR T. Enhanced enzyme saccharification of sorghum bicolor straw using dilute alkali pretreatment, *Bioresource Technology*, 101, p. 6718-6727, 2010.

MCINTOSH, S.; VANCOR T. Enhanced enzyme saccharification of sorghum bicolor straw using dilute alkali pretreatment, *Bioresource Technology*, 101, p. 6718-6727, 2010.

MERRIEN, A.; GRANDIN, L. Comportement hydrique du tournesol: synthèse des essais "Irrigation" 1983 - 1988. In: LE TOURNESOL et l'eau. **Adaptation à la sécheresse réponse à l'irrigation**. [S.l.]: CETIOM, p. 75-90, 1990.

MINOR, J. L. Production of unbleached pulp. In: DENCE, C.W.; REEVE, D.W. In: **Pulp Bleaching: Principles and Practice**, Atlanta, Tappi Press., p. 363-377, 1996.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G. H.; GHOLAMIB, M.; ARDJMAND, MEHDI. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, p. 77-93, 2013.

MORETI, A.C.de C.C.; SILVA, R.M.B.; SILVA, E.A.C.; ALVES, M.L.T.M.F.; OTSUK, I.P. Aumento na produção de sementes de girassol (*Helianthus annuus*) pela ação de insetos polinizadores, *Scientia Agricola, Piracicaba*, 53, (2-3), p. 280-284, 1996.

MOSIER N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 96, p. 673-686, 2005.

MOSIER, N.S.; LADISCH, C.M.; LADISCH, MR. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation, *Biotechnology and Bioengineering*, 79, p. 610-618, 2002.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose*, 4p.171-207, 1997.

OLIVEIRA, I. R. de; CARVALHO, H. W. L.; PORTELA, C. G; MELO, K. E de O.; FEITOSA, L, F.; MENEZES, A.F. *Avaliação de cultivares de girassol no Estado de Sergipe*. Circular Técnica 53, EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, Aracaju, 2008.

OLIVEIRA, I. R.; CARVALHO, H. W. L.; LIRA, M. A.; CARVALHO, C. G. P.; RIBEIRO, S. S.; OLIVEIRA, V. D. Avaliação de cultivares de girassol na Zona Agreste do Nordeste brasileiro. In: *Anais da Reunião Nacional de Pesquisa de Girassol*, p. 197-200, Uberaba, 2007.

OVEREND, R.P.; CHORNET, E. Fraction of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments, *Phil. Trans. R. Soc. Lond A*, 321, p. 523-536, 1987.

PARISI, F. Advances in lignocellulosics hydrolysis and the utilization of the hydrolysates, *Advances Biotechnology Engineering Biotechnology*, 38, p. 53-87, 1989.

PASANGULAPATI, V.; RAMACHANDRIYA, K. D.; AJAY KUMAR, A.; WILKINS, M. R.; JONES, C. L.; HUHNKE, R. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass, *Bioresource Technology*, 114, p.663–669, 2012.

PASZNER, L.; CHO, H.J. Organosolv pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification, *Tappi Journal*, 72, p. 135-142, 1989.

PELEGRINI, B. **Girassol: uma planta solar que das Américas conquistou o Mundo.** São Paulo: Ícone, 1985.

PHITSUWAN, P.; SAKKA, K.; RATANAKHANOKCHAI, K. Improvement of lignocellulosic biomass in planta: A review of feedstocks, biomass recalcitrance, and strategic manipulation of ideal plants designed for ethanol production and processability, *Biomass and Bioenergy*, 58, p. 390-405, 2013.

POLIN, J. P. et al. Source of airborne sunflower dust generated during combine harvester operation, *Biosystems Engineering*, 126, n. 605, p. 23–29, out. 2014

PUTT, E. D, Early history of sunflower. In: SCHNEITER, A. A. Sunflower technology and production. In: **American Society of Agronomy Crop Science Society of America Soil Science Society of America**, Wisconsin, p. 1-20, 1997.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** Tese de Doutorado, Campinas, SP, 2010.

RANGANATHAN, S.; MACDONALD, DG.; BAKHSHI, N. Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63 p. 840-844, 1985.

ROBINSON, R. G. Production and culture In: CARTER, J. F. **Sunflower science and technology**. Madison: ASA, p. 89-95, 1978.

RODRIGUES, C. S.; CARVALHO, H. W de; OLIVEIRA, I. R. de; CARVALHO, C. G. P. de; FERREIRA, F. M. de B.; TABOSA, J. N.; LIRA, M. A.; CASTRO, C. R.; MENEZE, V. M. M. Comportamento de genótipos de girassol de ensaio final de segundo ano no nordeste brasileiro: safra 2010. In: *Anais do 19º Reunião Nacional de Pesquisa de Girassol 7º Simpósio Nacional sobre a Cultura do Girasso*, p. 273-276, Aracaju - Sergipe, Out. 2011.

RUIZ, E.; Cara, C.; Ballesteros, M.; Manzanares, P.; Ballesteros, I.; Castro, E. Ethanol Production From Pretreated Olive Tree Wood and Sunflower Stalks by an SSF Process, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 129-132, p. 631–643, 2006.

RUIZ, E.; CARA, C.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, M.; CASTRO, E. Evaluation of steam explosion pre-treatment for enzymatic hydrolysis of sunflower stalks, *Enzyme and Microbial Technology*, 42, p.160-166, 2008.

RUIZ, E.; ROMERO, I.; MOYA, M.; CARA, C.; VIDAL, J. D.; CASTRO, E. Dilute sulfuric acid pretreatment of sunflower stalks for sugar production, *Bioresource Technology*, 140, p. 292–298, 2013.

RUIZ, H. A.; SILVA, D. P.; RUZENE, D. S.; LIMA, L. F.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A. Bioethanol production from hydrothermal pretreated wheat straw by a flocculating *Saccharomyces cerevisiae* strain – Effect of process conditions, *Fuel*, 95, p. 528–536, 2012.

RUZENE, D. S. ; SILVA, D. P. ; VICENTE, A. A. ; GONÇALVES, A. R. ; TEIXEIRA, J. A. An Alternative Application to the Portuguese Agro-Industrial Residue: Wheat Straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 147, p. 85-96, 2008.

SAMBUSITI, C.; FICARA, E.; MALPEI, F.; STEYER, J. P.; CARRÈRE, H. Influence of alkaline pre-treatment conditions on structural features and methane production from ensiled sorghum forage, *Chemical Engineering Journal*, 211–212, p. 488–492, 2012

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol, *Química Nova*, 35, p. 1004-1010, 2012.

SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping, *Tappi Journal*, 73, p. 215-219, 1990.

SASKA, M., OZER, E. Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of xylose syrup, *Biotechnology Bioengineering*, 45, p. 517-523, 1995.

SEILER, G .J. Anatomy and Morphology of sunflower. In: SCHNEITER, A.A. **Sunflower science and technology**. Madison: ASA, p. 67-111, 1997.

SENGUPTA, D.; PIKE, R. Biomass as feedstock. In: **Handbook of Climate Change Mitigation**, LLC, 2012.

SFREDO, G. J.; CAMPO, R. J.; SARRUGE, J. R. *Girassol nutrição mineral e adubação*. Circular técnica, 8, Londrina, EMBRAPA CNPS, 1984.

SHARMA, S. K.; KALRA K. L.; GREWAL, H. S. Fermentation of enzymatically saccharified sunflower stalks for ethanol production and its scale up, *Bioresource Technology*, 85, p. 31-33, 2002.

SHARMA, S. K.; KALRA, Krishan L.; KOCHER, G. S. Fermentation of enzymatic hydrolysate of sunflower hulls for ethanol production and its scale-up, *Biomass and Bioenergy*, 27. 399-402, 2004.

SHATALOV, A. A.; PEREIRA, H. Kinetics of polysaccharide degradation during ethanol - alkali delignification of giant reed. Part 1. Cellulose and xylan, *Carbohydrate Polymers*, 59, p. 435-442, 2005b.

SHATALOV, A.A.; PEREIRA, H. Arundo donax L. reed: new perspectives for pulping and bleaching. Part 4. Peroxide bleaching of organosolv pulps, *Bioresource Technology*, 96, p. 865-872, 2005a.

SILLS, D. L.; GOSSETT, J. M. Assessment of commercial hemicellulases for saccharification of alkaline pretreated perennial biomass, *Bioresource Technology*, 102, p. 1389-1398, 2011.

SILVA, M.N. **A cultura do girassol**. Jaboticaba1: FUNEP, 1990.

SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. **Determination of Total Solids in Biomass**. National Renewable Energy Laboratory (NREL), p. 1-6, 2005a.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of Ash in Biomass**. National Renewable Energy Laboratory (NREL), p. 1-8, 2005bc.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass**. National Renewable Energy Laboratory (NREL), p. 1-16, 2012.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples**. National Renewable Energy Laboratory (NREL). p. 1-14. 2006.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of Extractives in Biomass**. National Renewable Energy Laboratory (NREL), p. 1-12, 2005c.

SMIDERLE, O.J.; GIANLUPPI, D.; GIANLUPPI, V. Adubação nitrogenada, espaçamento e épocas de semeadura de girassol nos cerrados de Roraima. In: Resultados de pesquisa da EMBRAPA Soja - 2001. Londrina: EMBRAPA-CNPS, p. 24-31, 2001.

SOARES, L.H. de B.; ARAÚJO, ALVES, E. da S.; BODDEY, B. J. R.; R. M. L; URQUIAGA, S. *Eficiência energética comparada das culturas do girassol e soja, com aptidão para a produção de biodiesel no Brasil*. Circular técnica N° 25. Seropédica – RJ, EMBRAPA, 2008.

SREENATH, H. K.; JEFFRIES, T. W. Production of ethanol from wood hydrolyzate by yeasts, *Bioresource Technology*, 72 p. 253–260, 2000.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, 83, p. 1-11, 2002.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review, *BioResources*, p. 707-738, 2007.

TAHERZADEH, M. J.; NIKLASSON, C.; LIDÉN, G. Conversion of dilute-acid hydrolyzates of spruce and birch to ethanol by fedbatch fermentation, *Bioresource Technology*, 69 p. 59–66, 1999.

TELLI-OKUR, M.; EKEN-SARAÇOĞLU, N. Fermentation of sunflower seed hull hydrolysate to ethanol by *Pichia stipites*, *Bioresource Tecnologia*, 99, 2162-2169, 2008

TENKANEN, M.; NIKU-PAAVOLA, M. L.; LINDER, M., VIIKARI, L. Cellulase in food processing. In: **Handbook of food enzymology**. New York: Marcel Dekker Inc. p. 879-915, 2003.

TOMICH, T. R.; PEREIRA, L. G. R.; GONÇALVES, L. C. *Alimentos volumosos para o período seco - I: silagem de girassol*.: EMBRAPA Pantanal, Corumbá, 2004.

TORRES, M. R.; HEITZ, M.; CHAUBVETT, G.; CHORNET, E.; OVEREND, R. P. Conversion and solubilization profiles of a prototype hardwood (*Populus tremuloides*) following aqueous thermomechanical pre-treatment, *Biomass*, p. 85-96, 1986.

ULBRICHT, R.J.; NORTHUP, S.J.; THOMAS, J.A. A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. *Fundam, Appl. Toxicol*, 4, p. 843-853, 1984.

UNGARO, M. R. G. et al. Agregação de Latossolo Vermelho sob diferentes sistemas de preparo do solo, após um único cultivo com girassol, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, 9 (2), 2005.

UNGARO, M. R. G. O girassol no Brasil. *O Agrônomo*, Campinas, 34, p.43-62, 1982.

UNGER, P. W. Sunflower. In: STEWART, B.A.; NIELSEN, D.R. *Irrigation of agricultural crops*. Madison: ASA, p. 775-794, 1990.

USADA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - FOREIGN AGRICULTURAL SERVICE. World agricultural production (2008). [on line]. Disponível na internet via www url: <http://www.fas.usda.gov/>. Arquivo capturado em 10 de novembro de 2014.

VAN WALSUN, G.P.; ALLEN, S.G.; SPENCER, M.J.; LASER, M.S.; ANTAL, M.J.; LYND, L.R. Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57-58, p. 157-170, 1996.

VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; GONZÁLEZ, J. Kinetics of acid - catalysed delignification of Eucalyptus globulus wood by acetic acid, *Wood Science Technology*, 29, p. 267-275, 1995.

VISSER, E. M.; FILHO, D. O.; MARTINS, M. A.; STEWARD, B. L. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products, *Biomass and Bioenergy*, 35 p. 489–94, 2011.

VITAL BRAZIL, O. A.; SOUZA, Â. M. de; SILVA, M. S.; VAZ, V. H. da S. Impactos da produção e uso de biodiesel no estado de Sergipe. In: *Anais de Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008*. Rio de Janeiro, 2008.

VITAL BRAZIL, O. A.; VAZ, V. H. da S., SILVA, M. S.; JESUS FILHO, F. P. de. Custos de Transação na Cadeia Produtiva de Biodiesel. In: *Anais de Congresso Brasileiro de Regulação*, Rio de Janeiro, 2009.

WEIL, J.; SARIKAYA, A; RAU, S.L.; GOETZ, J.; LADISCH, C.M.; BREWER, M.; HENDRICKSON, R.; LADISCH, M. R. Pretreatment of yellow popal sawdust by pressure cooking in water, *Appl. Biochem, Biotechnol*, 68, p. 21-40, 1997.

WEISS, E. A. Sunflower. In: WEISS, E. A. **Oilseed crops**. Cap. 9, New York: Longmar, p. 402-462, 1983.

YAMAMOTO, H., HORII, F. In situ crystallization of bacterial cellulose I. Influences of polymeric additives, stirring and temperature on the formation of celluloses Ia and Ib as revealed by cross polarization/magic angle spinning (CP/MAS) ¹³C NMR spectrometry, *Cellulose*, 1 p. 57-66, 1994.

YOUNG, R. A.; AKHTAR, M. Developments in Organosolv Pulping - An Overview. In: **Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry**. New York: John Wiley & Sons, p. 5-69, 1998

ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogás production – Review, *Progress in Energy and Combustion Science*, 42, p. 35-53, 2014.

ZIEBELL, A. L.; BARB, J. G.; SANDHU, S.; MOYERS, B. T.; SYKES, R. W.; DOEPPKE, C.; GRACOM, K. L.; CARLILEA, M.; MAREK, L. F.; DAVIS, M. F.; KNAPP, S. J.; BURKE, J. M.; Sunflower as a biofuels crop: An analysis of lignocellulosic chemical properties, *Biomass and Bioenergy*, 59, p. 208–217, 2013.