



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# EXTRAÇÃO E PIRÓLISE DO ÓLEO DE GIRASSOL (*Helianthus annuus L.*) VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Iara Michelle Silva Correia

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa  
Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

Natal / RN  
Dezembro / 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**IARA MICHELLE SILVA CORREIA**

**EXTRAÇÃO E PIRÓLISE DO ÓLEO DE GIRASSOL (*Helianthus annus L.*)  
VISANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - PPGEQ da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre, sob a orientação da Profa. Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa e coorientação do Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza.

Natal/RN

Dezembro/2009

Divisão de Serviços Técnico

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Correia, Iara Michelle Silva.

Extração e pirólise do óleo de girassol (*Helianthus annus L.*) visando a produção de biocombustíveis / Iara Michelle Silva Correia – Natal, RN, 2009.

105 f.

Orientadora: Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.

Co-orientador: Marcelo José Barros de Souza.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Óleo de Girassol – Extração – Dissertação. 2. *Helianthus annus L.* – Dissertação. 3. Etanol – Dissertação. 4. Pirólise – Dissertação. 5. Biocombustível – Dissertação. I. Sousa, Elisa Maria Bittencourt Dutra de. II. Souza, Marcelo José Barros de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.347.8 (043.3)

**CORREIA, Iara Michelle Silva** – Extração e pirólise do óleo de girassol (*Helianthus annuus L.*) visando a produção de biocombustíveis. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos. Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (UFRN).

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza (UFS).

---

**RESUMO:** Atualmente, o aumento da preocupação com o meio ambiente, incentiva as pesquisas que buscam a aplicação de materiais alternativos provenientes de fontes renováveis em processos industriais. O extratante de óleo vegetal mais utilizado no mundo é o hexano, um derivado de petróleo tóxico e inflamável. Considerando este fato, o presente trabalho teve por objetivo realizar extrações do óleo das sementes de girassol cultivadas no Estado do Rio Grande do Norte usando dois processos de extração, a extração mecânica e a extração com solventes, utilizando hexano e etanol como solvente alternativo. As extrações com solvente foram realizadas em um extrator Soxhlet utilizando três tempos de extração (4, 6 e 8 horas). O efeito do solvente no rendimento da extração foi avaliado. O óleo de girassol obtido da extração mecânica foi caracterizado em relação as suas propriedades físico-químicas e comparadas com as propriedades do óleo de girassol refinado. Além disso, o presente trabalho explora as reações de pirólise do óleo de girassol como uma rota alternativa para a obtenção de biocombustíveis realizadas em um analisador termogravimétrico. Com essa finalidade as amostras de óleo foram aquecidas da temperatura ambiente até 900°C em razões de aquecimento de 5, 10, 20 °C min<sup>-1</sup> com o objetivo de avaliar os parâmetros cinéticos tais como energia de ativação e isoconversão. As curvas TG/DTG mostram o perfil térmico de decomposição dos triglicerídeos. As curvas mostraram também que o antioxidante presente no óleo refinado comercial, não influencia a estabilidade térmica do óleo de girassol. O rendimento dos processos de extração com hexano e etanol foi comparado e os resultados indicaram que a extração com etanol foi mais eficiente. Os resultados das reações de pirólise indicaram que o uso do óleo bruto requer menos energia para a obtenção de biocombustíveis que o óleo refinado.

---

**Palavras-chave:**

Extração, *Helianthus annuus L.*, óleo de girassol, etanol, hexano, pirólise, biocombustível.

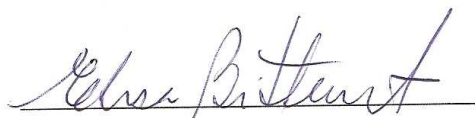
---

Iara Michelle Silva Correia

**Extração e Pirólise do Óleo de Girassol (*Helianthus annus L.*) Visando a Produção de Biocombustíveis**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

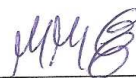
Aprovada em 03 de Dezembro de 2009.



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elisá Maria Bittencourt Dutra de  
Sousa  
Orientadora – UFRN



Prof. Dr. Antônio de Souza Araújo  
Membro Interno – UFRN



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marta Maria da Conceição  
Membro Externo - UFCG

**ABSTRACT** - Nowadays, the growing environmental worry leads research the focus the application of alternative materials from renewable resources on the industrial process. The most common vegetable oil extractant using around the world is the hexane, a petroleum derived, toxic and flammable. Based on this fact, the goal of this work was to test vegetable oil extractions from sunflower seeds cultivated on the Rio Grande do Norte State using two extraction process, the mechanical expelling and solvent extraction, this one using hexane and ethanol as a alternative solvent. The solvent extractions were carried out in the Soxhlet extractor in three different extraction times (4, 6, and 8 hours). The effect of solvent and extraction time was evaluated. The mechanical extraction was carried out in a expeller and the sunflower oil obtained was characterized by its physical-chemical properties and compared with sunflower refinery oil. Furthermore this work also explored the pyrolysis reaction carried out by thermogravimetry measurement as alternative route to obtain biofuel. For this purpose the oil samples were heated to ambient temperature until 900°C in heating rate of 5, 10, 20°C min<sup>-1</sup> with the objective evaluated the kinetics parameters such activation energy and isoconversion. The TG/DTG curves show the thermal profile decomposition of triglycerides. The curves also showed that antioxidant presents on the refinery oil not influence on the thermal stability of sunflower oil. The total yield of the extraction's process with hexane and ethanol solvent were compared, and the results indicated that the extraction with ethanol were more efficient. The pyrolysis reaction results indicated that the use of unpurified oil required less energy to obtain the bio-oil.

---

**Keywords:**

Extraction, *Helianthus annus L.*, sunflower oil, ethanol, hexane, pyrolysis, biofuel.

---

# DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, João Batista Silva e Francisca das Chagas Silva pelo amor e incentivo para a concretização de cada sonho e por ter feito de mim o que sou.*



# AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de viver, aprender e crescer.

Aos meus pais João Batista e Francisca das Chagas pelo amor, incentivo e exemplo de honestidade, trabalho e perseverança. Aos meus irmãos e avós por todo o aprendizado.

Ao meu esposo Ernesto pelo apoio, paciência pelas inúmeras idas e vindas Aracaju-Natal e pela colaboração na realização deste trabalho.

À Professora Dra. Elisa Bittencourt Dutra de Sousa pela orientação e preciosos ensinamentos. Ao Professor Dr. Marcelo José Barros de Souza pela co-orientação segura.

Ao Professor Dr. Antônio de Souza Araújo por todo o apoio na realização deste trabalho e pela concessão do Laboratório de Catálise e Petroquímica da UFRN. À Aline, Gabriela, Marcela e Patrícia pelo acolhimento no laboratório e em especial a Edjane Fabíula pela grandiosa colaboração na realização das análises termogravimétricas.

As Bancas examinadoras pelas valiosas sugestões para o desenvolvimento deste trabalho.

A Empresa de Pesquisa em Agropecuária do Rio Grande do Norte – EMPARN pelo apoio na realização dessa pesquisa.

Ao grupo que compõem o Laboratório de Termodinâmica, Tecnologia Supercrítica e Biodiesel - Antônio, Ana Karla, Elisângela, Emyliana, Giselle, Nila, Ricardo e Thiago - pela amizade e colaboração.

Ao NUPEG – Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás e a Klismeryane pelas análises reológicas.

A todos os amigos de mestrado, em especial Ricardo Henrique, Danielle Janainne, Luiz Nascimento, Juliana Chris, Lenita Fernandes e Bento Pereira pela amizade e companheirismo existentes desde a graduação.

Ao Prof. Dr. Jackson Araújo e ao Msc. Thyrone Domingos Barbosa pela colaboração nas análises cromatográficas.

A Mazinha pela compreensão e por estar sempre disposta a me ajudar mesmo eu estando distante.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRN por nos oferecer a estrutura e a oportunidade de ampliação dos conhecimentos. Ao Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq pelo apoio financeiro.

# SUMÁRIO

1. Introdução.....	2
1.1. Considerações iniciais .....	2
1.2. Objetivos.....	3
1.2.1. Objetivos gerais .....	3
1.2.2. Objetivos específicos.....	3
2. Aspectos teóricos .....	6
2.1. Óleos e gorduras .....	6
2.2. Girassol.....	8
2.2.1. Girassol – Variedade Catissol-01 .....	13
2.2.2. Óleo de girassol .....	14
2.3. Processos de extração de óleos vegetais.....	16
2.3.1. Extração mecânica de óleos vegetais.....	16
2.3.2. Processo de extração de Óleos Vegetais com Solventes .....	18
2.3.2.1. Solvente para extração.....	19
2.4. Refino de óleos .....	20
2.4.1. Etapas do refino .....	21
2.4.1.1. Degomagem.....	21
2.3.1.2. Neutralização (Desacidificação).....	21
2.3.1.3. Clarificação.....	22
2.4.1.4. Desodorização .....	23
2.5. Histórico do uso de óleos vegetais como combustível.....	24
2.5.1. Programa de Agroenergia do Brasil e no Rio Grande do Norte.....	24
2.6. Combustíveis derivados de óleos vegetais .....	27
2.6.1. Bio-óleo .....	28
2.6.2. Biodiesel .....	29
2.6.2.1. Processos de obtenção do biodiesel.....	30
2.7. Análise térmica.....	31
2.7.1. Análise termogravimétrica - TG.....	32
2.7.2. Termogravimetria derivada (DTG) .....	35
2.7.3. Métodos de determinação de parâmetros cinéticos .....	35
2.7.3.1. Model free-kinetics.....	36
3. Estado da arte.....	39
3.1. Pirólise de biomassa. ....	39
3.2. Análise Térmica.....	41
3.3. Extração de óleos vegetais com solventes alternativos .....	42
4. Metodologia Experimental .....	45
4.1 – Materiais .....	46
4.1.1 - Matéria-prima.....	46
4.2 - Caracterização das sementes de girassol.....	46
4.2.1. Umidade e matéria volátil .....	46
4.2.2. Densidade Aparente.....	47
4.3 - Processo de extração do óleo .....	48
4.3.1 - Extração mecânica do óleo.....	48
4.3.2. Extração de óleo com solventes.....	49
4.3.2.1. Distribuição do tamanho de partículas .....	49

4.3.2.2. Extração com solventes - Método Soxhlet .....	51
4.4. Caracterização do óleo de girassol .....	54
4.4.1. Índice de Saponificação .....	54
4.4.2. Densidade .....	55
4.4.3. Umidade .....	56
4.4.4. Porcentagem de Ácidos Graxos Livres .....	56
4.4.5. Ponto de Fulgor .....	57
4.4.6. Teor de Cinzas .....	57
4.4.7. Índice de acidez .....	58
4.4.8. Tensão superficial .....	59
4.4.9. Poder calorífico .....	59
4.4.10. Viscosidade .....	60
4.5. Estudo Reológico .....	60
4.6. Análise cromatográfica do óleo de girassol .....	62
4.7. Pirólise do óleo de girassol .....	62
5. Resultados e discussões .....	66
5.1. Caracterização das sementes .....	66
5.2. Extração do óleo de girassol .....	67
5.2.1. Extração mecânica do óleo de girassol .....	67
5.2.2. Extração do óleo da torta do girassol .....	69
5.2.3. Extração do óleo de girassol com solventes .....	70
5.2.3.1. Análise granulométrica e determinação do diâmetro médio da partícula .....	70
5.2.3.2. Estudo da influência do solvente no processo de extração .....	71
5.3. Caracterização do óleo de girassol .....	74
5.4. Análise Reológica .....	77
5.5. Análise cromatográfica do óleo de girassol .....	80
5.6. Pirólise do óleo de girassol .....	81
5.6.1. Determinação dos parâmetros cinéticos .....	85
6. Conclusões .....	90
7. Referências Bibliográficas .....	93
8. Anexos .....	105

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura geral de um triglicerídeo.....	7
Figura 2.2 – Girassol ( <i>Helianthus annus L</i> ).....	9
Figura 2.3 – Fases de desenvolvimento do girassol.....	11
Figura 2.4 – Morfologia do aquênio do girassol.....	12
Figura 2.5 – Produção de girassol no Brasil (1997 – 2007).....	12
Figura 2.6 – Fluxograma da extração do óleo de girassol utilizando mini-prensa.....	17
Figura 2.7 – Fluxograma de processamento de óleos comestíveis.....	23
Figura 2.8 – Pólos de cultivo de oleaginosas no RN.....	27
Figura 2.9 - Esquema de um sistema termogravimétrico.....	35
Figura 4.1 – Fluxograma experimental geral.....	45
Figura 4.2 – Mini-Prensa Ecirtec modelo MPE-40.....	48
Figura 4.3 – Agitador e conjunto de peneiras da série Tyler.....	50
Figura 4.4 – Extração pelo método Soxhlet.....	51
Figura 4.5 – Extrator de óleos e gorduras (Marconi – MA-491).....	53
Figura 4.6. - Representação esquemática dos cilindros coaxiais.....	60
Figura 4.7.- Reômetro de oscilação HAAKE MARS.....	61
Figura 4.8 -Analisador termogravimétrico da Mettler-ToledoTGA/SDTA-851.....	63
Figura 5.1 – Óleo de girassol obtido na extração mecânica.....	67
Figura 5.2 – Gráfico do rendimento em óleo da extração mecânica e extração combinada....	68
Figura 5.3 – Gráfico do rendimento em óleo da extração com solvente da torta.....	70
Figura 5.4 – Gráfico da curva cinética da extração do óleo de girassol com hexano e etanol..	73
Figura 5.5 – Amostras de óleo de girassol utilizadas nas análises.....	76
Figura 5.6 – Comportamento reológico do OGB à 40°C.....	78
Figura 5.7 – Comportamento reológico do OGR à 40°C.....	78
Figura 5.8 – Comportamento térmico do OGR em uma atmosfera de hélio.....	82
Figura 5.9 – Comportamento térmico do OGB em uma atmosfera de hélio.....	82
Figura 5.10 – Curvas DTG do óleo de girassol bruto.....	84
Figura 5.11 – Curvas DTG do óleo de girassol refinado.....	84
Figura 5.12 – Energia de ativação do OGB e OGR.....	85

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Amplitude de variação de características da planta de girassol.....	9
Tabela 2.2 – Características do girassol Catissol – 01.....	13
Tabela 2.3 - Teor percentual médio de ácidos graxos presentes nos diferentes óleos vegetais.....	15
Tabela 2.4 – Características de culturas oleaginosas no Brasil.....	26
Tabela 2.5 – Principais biocombustíveis e suas matérias-primas.....	27
Tabela 2.6 – Classificação das técnicas termoanalíticas.....	32
Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas dos solventes.....	52
Tabela 4.2. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de TG.....	63
Tabela 5.1 – Características das sementes de girassol.....	66
Tabela 5.2 – Rendimentos da extração mecânica.....	68
Tabela 5.3 – Rendimento da extração por solvente do óleo da torta do girassol.....	69
Tabela 5.4 – Distribuição das frações retidas da amostra de sementes processadas.....	71
Tabela 5.5 - Resultados da extração do óleo utilizando hexano.....	72
Tabela 5.6 - Resultados da extração do óleo utilizando etanol.....	72
Tabela 5.7 – Características físico-químicas do OGB.....	74
Tabela 5.8 – Características físico-químicas do OGR .....	75
Tabela 5.9 – Viscosidade dinâmica do óleo de girassol.....	79
Tabela 5.10 – Resultado da análise composicional do óleo de girassol bruto.....	80
Tabela 5.11 – Resultado da análise composicional do óleo de girassol refinado.....	80
Tabela 5.12 – Energia de ativação para diferentes conversões.....	86
Tabela 5.13 – Dados de isoconversão para o óleo de girassol refinado.....	87
Tabela 5.14 – Dados de isoconversão para o óleo de girassol bruto.....	87

# NOMENCLATURA

A - Fator pré-exponencial

$\alpha$  - Grau de conversão (%)

$\beta$  - Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )

$D_{ap}$  - Densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ )

$\bar{D}_s$  = Diâmetro médio Sauter (mm)

$\bar{D}_{pi}$  - Diâmetro médio das partículas retidas em cada peneira (mm)

DTG - Termogravimetria derivada

$E_a$  - Energia de Ativação (kJ/mol)

$M_{filt}$  - Massa de óleo obtida após filtração (g)

$M_{alim}$  - Massa total de sementes da alimentação do processo (g)

OGR - Óleo de girassol refinado

OGB - Óleo de girassol bruto

t - Tonelada

TG - Termogravimetria

R - Constante universal dos gases

$R_{EM}$  - Rendimento da extração mecânica (%)

W - Teor de cinzas (%);

U – Umidade (%)

$W_s$  = Umidade e matéria volátil

$I_{sap}$  = Índice de saponificação

---

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

---

# 1. Introdução

## *1.1. Considerações iniciais*

A utilização de combustíveis fósseis tem sido apontada como o maior contribuinte para o aumento das mudanças climáticas provocadas pelo efeito estufa. Diante da crescente preocupação com as questões ambientais e da redução das reservas de petróleo, a exploração de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis surgiu como alternativa promissora ao uso dos combustíveis fósseis, além de promover a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio do agronegócio.

O uso de óleos vegetais remota ao século XVIII quando Rudolph Christian Karl Diesel, inventor do motor diesel, utilizou em seus ensaios petróleo e óleo de amendoim como combustíveis.

No Brasil o uso energético de óleos foi proposto em 1975, originando o Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, com um objetivo de gerar um excedente de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do petróleo. A partir da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, se estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer parte do território nacional.

Para suprir essa demanda nacional, muitas empresas surgiram no mercado para produzir biodiesel e conseqüentemente o desenvolvimento da produção de oleaginosas.

A expansão da produção de biocombustíveis derivados de óleos vegetais demanda uma maior produção dessa matéria-prima. Durante o processamento industrial de óleos vegetais, utiliza-se como solvente da extração o hexano, um derivado de petróleo, tóxico e altamente inflamável. O uso de solventes menos agressivos como o etanol, oriundos de matérias-primas renováveis, surge como uma alternativa ao uso do hexano, principalmente, por que o Brasil produz etanol em larga escala.

Na busca pela produção de combustíveis que agridam cada vez menos o meio ambiente, este trabalho traz o estudo da viabilidade técnica da extração de óleo vegetal com um solvente alternativo – o Etanol, que apresenta muitas vantagens do ponto de vista ambiental. Este trabalho apresenta também o estudo de uma técnica não-convencional de



obtenção de biocombustíveis – pirólise, limitando-se ao estudo cinético da reação de termoconversão.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivos gerais**

Este trabalho tem por objetivo geral contribuir para o aumento do conhecimento científico em relação à potencialidade da cultura do girassol para a extração de óleo para a produção de biocombustíveis, estudando um solvente alternativo e comparando os processos de extração.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar as sementes de girassol;
- Extrair o óleo das sementes de girassol utilizando os processos de extração mecânica e extração por solvente, isolados e de forma combinada (extração mecânica com posterior extração do óleo residual da torta com solventes);
- Avaliar o rendimento dos processos de extração utilizando o solvente convencional (hexano) e um solvente alternativo (etanol);
- Determinar o potencial graxo das sementes de girassol da variedade Catissol cultivadas no RN;
- Caracterizar o óleo extraído das sementes de girassol cultivadas no RN quanto as suas propriedades físico-químicas;
- Analisar a composição química do óleo extraído por cromatografia gasosa;
- Estudar a influência do tempo no processo de extração por solvente;
- Estudar o comportamento térmico do óleo de girassol contendo antioxidante (óleo refinado) e o óleo bruto extraído por prensagem a frio;
- Determinar parâmetros cinéticos da reação de pirólise do óleo de girassol.

O presente trabalho encontra-se dividido em sete capítulos. O capítulo 1 compreende a introdução onde são apresentadas as considerações iniciais e os objetivos do trabalho.

No Capítulo 2 são apresentados os aspectos teóricos relevantes aos óleos e gorduras, processo de extração de óleos vegetais e sua aplicação na produção de biocombustíveis.

O Capítulo 3 compreende o estado da arte, onde é apresentado o desenvolvimento e o resultado de pesquisas realizadas na área em estudo.

No Capítulo 4 estão descritos os materiais e a metodologia experimental aplicada ao preparo das amostras, o processo de extração do óleo, sua caracterização e procedimento de análise termogravimétrica.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados referentes aos ensaios de extração, caracterização e pirólise.

No Capítulo 6 estão descritas as conclusões, destacando-se as melhores condições obtidas para o processo de extração do óleo de girassol, como o tempo ótimo de extração e a escolha do solvente; bem como, as condições evidenciadas para as reações de pirólise.

---

## **CAPÍTULO 2**

### **ASPECTOS TEÓRICOS**

---

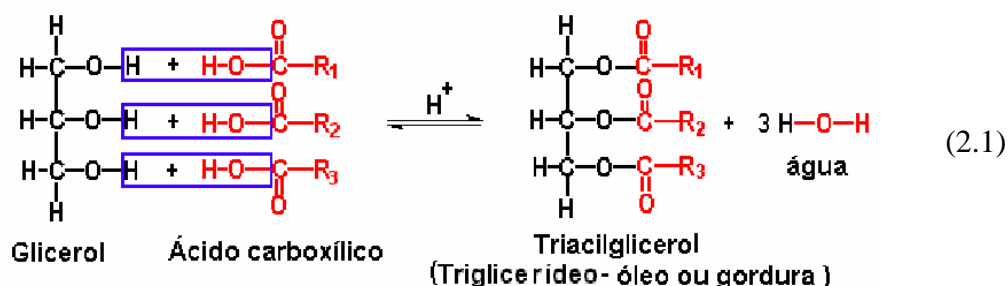
## 2. Aspectos teóricos

### 2.1. Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos da condensação entre o glicerol e ácidos graxos chamados triglicerídeos ou triacilglicerídeos. (MORETTO & FETT, 1986).

Óleos e gorduras são substâncias classificadas como lipídeos, sendo encontradas em tecidos animais ou vegetais. São constituídas por uma mistura de diversos compostos químicos, sendo os mais importantes os ácidos graxos e seus derivados, tais como mono; di; tri-acilglicerídeos e fosfatídeos (MORETTO & FETT, 1986; RAMALHO & JORGE, 2006). Os triacilglicerídeos são largamente majoritários na constituição dessa mistura, podendo chegar a valores superiores a 95% em massa. A relação entre a quantidade dessas classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende da fonte do óleo ou da gordura e da região onde foram produzidas (MORETTO & FETT, 1986).

A reação de formação do triglicerídeo está representada pela Equação 2.1.



A maior parte das gorduras naturais apresenta ácidos graxos com certo número de carbonos variando de 4 a 24. (FARIA *et al.*, 2002). Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos que podem ser saturados ou insaturados. Quando saturados possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química (REDA & CARNEIRO, 2007).

A Figura 2.1 apresenta a estrutura geral de um triglicerídeo onde R1, R2 e R3 representam um grupo alquil saturado ou insaturado.

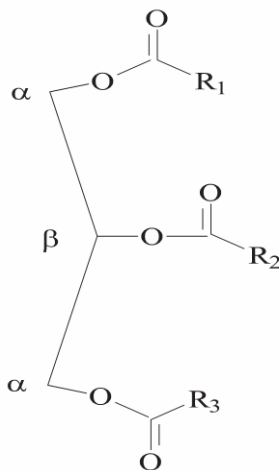


Figura 2.1 – Estrutura geral de um triglicerídeo (Fonte: REDA & CARNEIRO, 2007).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente. As gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados (REDA & CARNEIRO, 2007).

Uma característica dos óleos influenciada pela sua estrutura química é a estabilidade térmica: óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Outra característica é a estabilidade oxidativa. O óleo de girassol, por exemplo, devido ao seu alto teor de ácido linoléico, é um dos óleos vegetais mais susceptíveis à oxidação e, portanto, a presença de antioxidantes é um fator determinante para garantir a sua estabilidade (MASUCHI *et al.* 2008). Quanto maior for o grau de insaturação do ácido graxo componente do triglicerídeo, maior será a intensidade da oxidação. Assim, o ácido linoléico (com duas duplas ligações) e o ácido linolênico (com três duplas ligações) são oxidados a velocidades, respectivamente, 64 e 100 vezes maior que o ácido oléico (com uma dupla ligação) (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

Além de triacilglicerídeos, os óleos e gorduras contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsificantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (REDA & CARNEIRO 2007).

Os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas categorias:

- a) Glicerídeos: são definidos como produtos da esterificação de uma molécula de tri-álcool (propanotriol – popularmente conhecido como glicerina ou glicerol) com até três moléculas de ácidos graxos. Dependendo da quantidade de moléculas de ácido graxo que se associam a glicerina esses produtos podem ser chamados de mono-, di- ou tri-acilglicerídeos) (OLIVEIRA, SUAREZ & SANTOS, 2008; REDA & CARNEIRO 2007).
- b) Não – Glicerídeos: em todos os óleos e gorduras, encontram-se pequenas quantidades de componentes não glicerídeos. Os óleos vegetais brutos contêm menos de 5% e os óleos refinados, menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente. Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido (MORETTO & FETT, 1986).

## **2.2. Girassol**

O girassol (*Helianthus annus L.*) (Figura 2.2), planta da família *Compositae*, é nativo da América do Norte e, até o século XVII, foi cultivado como planta ornamental e medicinal. No século XVIII foi selecionada na Rússia, como planta produtora de óleo, mas só ganhou importância econômica após a Segunda Guerra Mundial (AGUIAR, 2001).

O gênero girassol deriva do grego *helios*, que significa sol e de *anthus* que significa flor, ou seja, é a “flor do sol”.



Figura 2.2 – Girassol (*Helianthus annuus L.*). Fonte: RIBEIRO & CARVALHO (2006).

Algumas características quantitativas da planta de girassol como altura, tamanho de capítulo, tamanho de aquênio, tempo para maturação, entre outros, variam consideravelmente de acordo com genótipo da planta, conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Amplitude de variação de características da planta de girassol.

<b>Característica</b>	<b>Amplitude de Variação</b>
Altura da planta (cm)	50 - 400
Diâmetro do caule (mm)	15 - 90
Diâmetro do capítulo (cm)	6 - 50
Óleo no aquênio (%)	10 - 60
Óleo na amêndoa (%)	26 - 72

Atualmente, o girassol é cultivado em todos os continentes, em áreas que atingem aproximadamente 18 milhões de hectares. Destaca-se como a quarta oleaginosa em produção de grãos e a quinta em área cultivada no mundo (EMBRAPA, 2008).

O girassol é uma cultura que se adapta a diferentes condições climáticas. A baixa sensibilidade fotoperiódica da planta permite que, no Brasil, o seu cultivo possa ser realizado durante o ano todo, em todas as regiões produtoras de grãos. Em função das condições hídricas e da temperatura característica de cada região, pode ser cultivado como primeira cultura, aproveitando o início das chuvas (inverno-primavera), ou como segunda cultura (verão-outono), aproveitando o final das chuvas (LEITE *et al.*, 2007).

É uma cultura melhoradora da qualidade do solo porque promove a ciclagem de nutrientes ao longo do perfil do solo e disponibiliza uma grande quantidade de nutrientes pela mineralização dos restos culturais, beneficiando o desenvolvimento e a melhoria do estado nutricional das culturas subsequentes (LEITE *et al.*, 2007).

O desenvolvimento planta de girassol ocorre em duas fases: fase vegetativa e a fase reprodutiva. A primeira fase corresponde a etapa de germinação até o início da formação do broto floral, a segunda fase engloba a etapas de crescimento, floração, enchimento de aquênios e maturação. Na fase de florescimento, a cultura define o número de flores e frutos potenciais. Nessa fase ocorre o crescimento rápido de folhas e talos, gerando 95 % da área foliar máxima, que determina a capacidade de captação de radiação foliar. No período são acumuladas reservas de carbono e nitrogênio nos órgãos vegetativos e nos capítulos que, durante o enchimento dos grãos, será de grande importância para manter a taxa de acumulação de peso seco e óleo nas sementes. A duração do florescimento depende principalmente do genótipo podendo oscilar de 10 a 15 dias (VIEIRA, 2005).

Na fase de enchimento de aquênios, a cultura finaliza a expansão foliar, determina a concentração e a qualidade do óleo, também é o período que a cultura define o número de aquênios por área, considerado como principal componente na avaliação do rendimento (VIEIRA, 2005).

A maturação é caracterizada pela perda de água nos aquênios. Em função disso, a duração desta fase depende da velocidade de perda de água, o que está diretamente relacionada às condições climáticas e ao tipo de genótipo. A colheita do girassol deve ser realizada quando a umidade dos aquênios estiver entre 14% e 18% (CASTIGLIONI *et al.*, 1997).



A Figura 2.3 ilustra as fases de crescimento e desenvolvimento do girassol.



Fase vegetativa		Fase reprodutiva			
Germinação/ Emergência	Crescimento		Floração	Enchimento de aquênios	Maturação fisiológica
	Lento	Acelerado			
Duração: 4 a 10 dias Temp. 23°C	Duração: 50 a 70 dias Temperatura 23 a 28°C		Duração: 10 a 15 dias Temp. <35°C	Duração: 20 a 30 dias Temp. 20 a 24°C	Duração: 15 a 25 dias

Fonte: CASTRO (2009)

Figura 2.3 – Fases de desenvolvimento do girassol.

O fruto do girassol (Figura 2.4), popularmente considerado semente, chamado também de aquênio é do tipo seco e é constituído por pericarpo e pela semente propriamente dita (SEILER, 2005). O pericarpo (parede do fruto) é seco e fibroso, podendo ser da cor branco-estriada, parda, negra ou negra-estriada; está separado da semente, oferecendo proteção. A espessura do pericarpo depende da variedade ou do híbrido; geralmente as sementes pretas ou pretas estriadas possuem pericarpos mais finos que as brancas-estriadas. (VRÂNCEANU, 2005; SEILER, 2005).

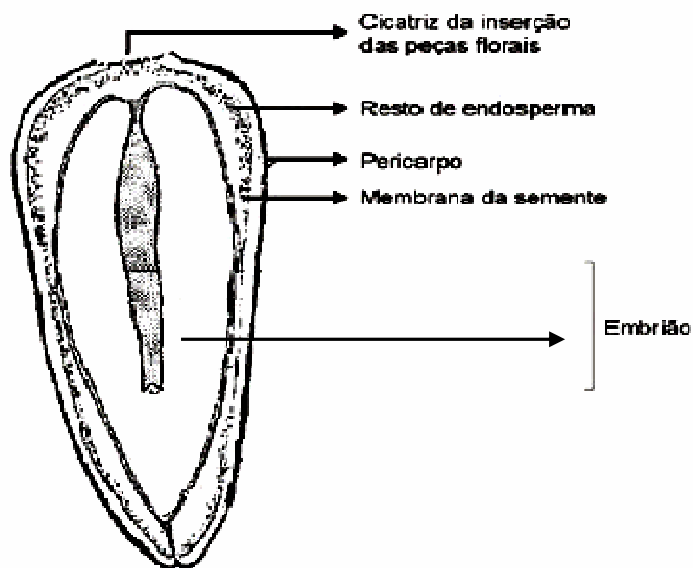


Figura 2.4 – Morfologia do aquênio do girassol. Fonte: VIEIRA (2005).

De acordo com a utilização, há dois tipos de sementes de girassol: as oleosas e as não-oleosas. As sementes não-oleosas são maiores, pretas, com listras e apresentam casca (pericarpo) facilmente removível que constitui 40-45 % do peso da semente, têm de 25-30 % de óleo e representam somente 5 % dos genótipos de girassol (VIEIRA, 2005). As sementes oleosas são menores, com pericarpo bem aderido, representando 20-30 % do peso das sementes. São economicamente mais importantes, e a partir delas, são produzidos farelo de girassol e seus derivados, após a extração do óleo.

O girassol é uma cultura que se adapta a diferentes condições climáticas, podendo no Brasil, ser cultivada de norte a sul (LEITE *et al.*, 2007). A Figura 2.5 apresenta a evolução da produção de girassol no Brasil entre os anos de 1997 e 2007, caracterizando o aumento da área (*mil ha*) cultivada.

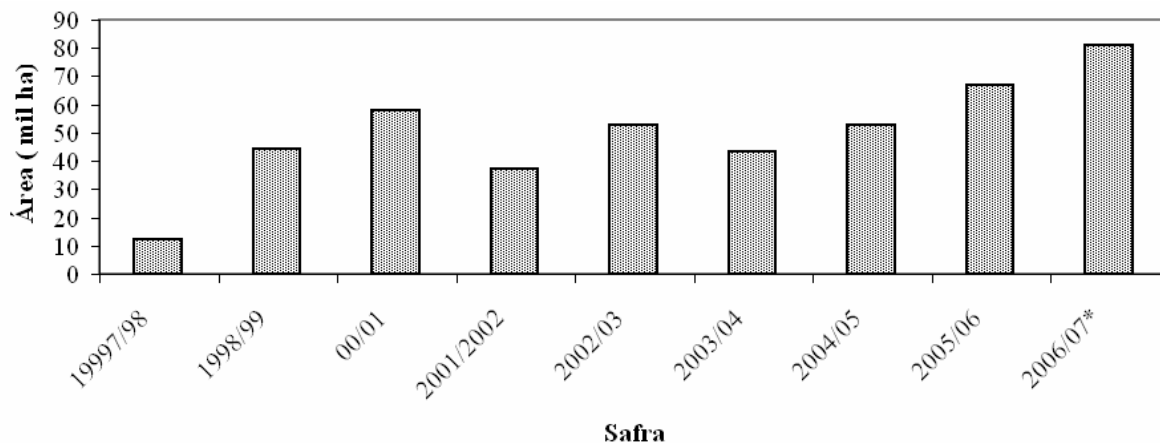


Figura 2.5 – Produção de girassol no Brasil (1997 – 2007). Fonte: CONAB (2008).

### 2.2.1. Girassol – Variedade Catissol-01

Lira *et al.* (2007) realizaram um estudo com o objetivo de avaliar genótipos de girassol no Rio Grande do Norte, visando caracterizar o comportamento produtivo de diversos cultivares de girassol quanto a produção de grãos, teor de óleo e outras características agronômicas identificando os tipos mais promissores para a produção de óleo para fabricação de biocombustível. Dentre os tipos avaliados, estava a variedade Catissol-01, que apresentou alto potencial para a produtividade com o rendimento médio em grãos de 2245 kg/ha.

O cultivar de girassol Catissol-01 possui ciclo precoce, boa uniformidade de maturação, excelente rusticidade, boa produtividade, tolerância às doenças e teor de óleo acima de 40% e tem um grande potencial para produção de grãos (CATI, 2009).

A Tabela 2.2 apresenta algumas características dessa variedade de girassol.

Tabela 2.2 – Características do girassol Catissol – 01.

<b>Características do girassol Catissol-01</b>	
<b>Tipo</b>	<b>Variedade</b>
Origem	Cruzamento e recombinação de diversos genótipos
Planta	Porte : ereto Altura: 1,70 m
Flor	Tipo: capítulo Diâmetro médio: 22 cm
Semente	Tipo: aquênio Cor: preta Peso médio de 1000 aquênios: 70 g

### 2.2.2. Óleo de girassol

Segundo a resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 da ANVISA, o óleo de girassol é definido como óleo comestível obtido de semente de *Helianthus annus L.* (girassol) através de processos tecnológicos adequados e é classificado da seguinte forma:

- Refinado - Óleo obtido pelos processos de extração e refino
- Semi-refinado - Óleo obtido pelos processos de extração e neutralização
- Bruto - Óleo obtido pelo processo de extração
- Virgem - Óleo obtido por processo de prensagem a frio e não tenha sido submetido a outro tratamento que não a lavagem, decantação, centrifugação e filtragem.

A semente de girassol possui cerca de 24 % de proteínas e 47 % de matéria graxa em sua composição. A porcentagem dos ácidos linoléico e oléico é de, aproximadamente, 90 % do total dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol. As modificações da qualidade do óleo podem ser atingidas através da alteração na proporção relativa desses ácidos graxos. Há relação inversa entre eles, sendo fortemente influenciada pelas condições ambientais, em especial a temperatura durante o desenvolvimento das sementes. Em temperaturas elevadas, ocorre aumento nos níveis de ácido oléico e diminuição nos níveis de ácido linoléico. (OLIVEIRA & VIEIRA, 2004).

A qualidade de um óleo é dada pela sua composição de ácidos graxos. Dependendo da sua composição, o óleo será utilizado de diferentes maneiras pela indústria. Os óleos para fritura, por exemplo, devem possuir alto grau de estabilidade oxidativa em temperaturas elevadas. Estes devem apresentar em sua composição, elevado teor de ácido oléico, ou devem sofrer um processo de hidrogenação após a etapa de refino. Na indústria, por exemplo, para a produção de margarina tipo “*soft*”, utiliza-se óleos vegetais com alto grau de insaturação, ou seja, óleos que apresentam em sua composição um elevado teor percentual de ácido linoléico (MANDARINO, 1992).

Dentre os óleos vegetais, o óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas e nutricionais. Possui alta relação de ácidos graxos poli-insaturados/saturados (65,3%/11,6%, em média), sendo que o teor de poli-insaturados é constituído, em sua quase totalidade, pelo ácido linoléico (65%, em média) (EMBRAPA, 2008).

De acordo com a Tabela 2.3, pode-se observar que dentre os óleos vegetais comestíveis, o óleo de girassol é o que apresenta um dos maiores percentuais de ácidos graxos poli-insaturados, principalmente o ácido linoléico.

Tabela 2.3 - Teor percentual médio de ácidos graxos presentes nos diferentes óleos vegetais (OLIVEIRA & VIEIRA, 2004).

Oleaginosas	Principais ácidos graxos componentes (%)					Ácidos graxos saturados (%)	Ácidos graxos insaturados (%)	
	(C12:0)	(C18:0)	(C18:2)	(C18:3)	(C22:1)		Mono-insaturados	Poli-insaturados
Algodão		13,7	56,5	0,1		26,8	14,4	56,6
Amendoim		40,7	33,9	0,1		21,3	17,1	34,0
Canola		60,3	20,1	9,5	0,7	6,3	63,8	29,6
<b>Girassol</b>		<b>23,1</b>	<b>65,1</b>	<b>0,2</b>		<b>11,6</b>	<b>23,1</b>	<b>65,3</b>
Oliva		64,0	15,9	0,1		18,0	66,0	16,0
Palma	44,7	17,1	2,9	0,1		76,5	17,1	3,0
Soja		24,8	52,4	7,7		15,2	24,8	60,0

Além da fração saponificável de um óleo (ácido linoléico, ácido oléico, etc.), existem compostos (fração insaponificável) presentes em pequenas quantidades, que também são importantes do ponto de vista da qualidade e estabilidade dos óleos vegetais. Dentre esses, destacam-se os tocoferóis ou vitamina E, os esteróis, os fosfolipídeos (lecitinas) e os  $\beta$ -carotenos. Os tocoferóis e os fosfolipídeos atuam como antioxidantes naturais. Os  $\beta$ -carotenos aumentam a estabilidade dos óleos à luz. O óleo de girassol possui maior estabilidade em relação ao óleo de soja quando exposto à luz, devido ao seu maior conteúdo em  $\beta$ -carotenos (OLIVEIRA & VIEIRA, 2004).

Apesar da composição em ácidos graxos ser uma identidade específica e de pouca variabilidade nos óleos vegetais, esta afirmação não se aplica completamente no caso do óleo de girassol, uma vez que existem no mercado mundial variedades submetidas a melhoramentos genéticos, basicamente visando a redução do ácido linoléico e conseqüentemente aumento do ácido oléico (MASUCHI *et al.*, 2008).

## 2.3. Processos de extração de óleos vegetais.

### 2.3.1. Extração mecânica de óleos vegetais

O método mais antigo de extração de óleo consiste na aplicação da pressão ou na prensagem mecânica. Esta é uma prática que data das toscas prensas com alavancas de obtenção do azeite de oliva, passando pelas prensas tipo parafuso que começaram a ser utilizadas após a Primeira Guerra Mundial, até as prensas modernas contínuas e hidráulicas (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

As prensas de parafuso contínuas ou *expellers* foram usadas até o advento da extração por solvente. As vantagens do processo são: a) baixo custo inicial de instalação; b) pode ser usado em operações de até 3 mil t/dia de capacidade; c) não utiliza solvente, o que reduz o custo de processamento e do óleo obtido (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

As prensas são recomendadas para a operação com grãos ricos em óleo. Grãos de algodão, canola, girassol e coco seco, chamado de *copra* na literatura inglesa, podem ser pré-prensados, como uma etapa que antecede a extração por solvente (WOERFEL, 2006). Da prensagem resulta a torta, que é triturada e penetra no extrator por solvente. Nos processos mistos, o óleo bruto obtido da prensagem é adicionado ao óleo bruto que sai da destilação da miscela (extração por solvente).

A teoria da prensagem considera o fluxo de um fluido newtoniano dentro de um extrusor, sofrendo ação contínua de uma pressão ao longo de todo o comprimento da prensa.

Para analisar o comportamento das pressões, a prensa pode ser dividida em três trechos principais: alimentação, processamento e descarga, onde existe uma redução de diâmetro, chamado de dispositivo de choque.

Os *expellers* funcionam pela diferença entre a pressão aplicada na massa de grãos e a aplicada na saída da torta. Dessa forma, pode-se dizer que a taxa de compressão é o critério que mais influencia no desempenho da prensa, sendo definida como a razão do volume de material que entra na prensa na sessão de alimentação pelo volume eliminado na sessão de choque, para cada giro do eixo (SINGH & BARGALE, 2000).

O óleo está presente nas células da oleaginosa na forma de glóbulos, juntamente com outros constituintes, circundados por uma membrana chamada de parede celular.

A massa de grãos é alimentada continuamente na prensa, onde serão comprimidos a uma alta pressão (4 a 35 MPa) que provoca uma ruptura das paredes celulares permitindo que os glóbulos de óleo escapem. Enquanto o óleo é eliminado, a massa de sólidos comprimida segue pelo eixo da prensa sendo descartado ao final do trecho (SINGH & BARGALE, 2000).

A Figura 2.6 apresenta o fluxograma do processo de extração do óleo de girassol, utilizando mini-prensa.

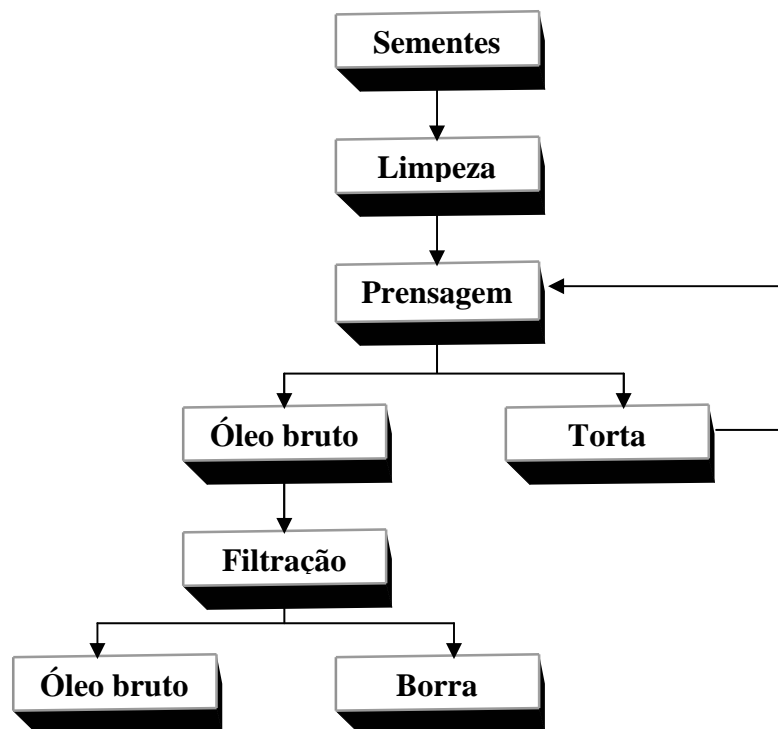


Figura 2.6 – Fluxograma da extração do óleo de girassol utilizando mini-prensa (OLIVEIRA & VIEIRA, 2004)

### **2.3.2. Processo de extração de Óleos Vegetais com Solventes**

A extração por solvente foi adotada como opção mais eficiente à prensagem para a extração do óleo de grãos oleaginosos, sobretudo aqueles com teores não tão elevados de óleo, como a soja. Esse processo encontrou uso nas instalações em que a prensagem já era adotada, a prensagem retira com uma pressão menos elevada o óleo mais facilmente recuperável, produzindo uma torta ainda rica em óleo que entra no extrator de solvente, com as vantagens de reduzir o tempo necessário para a extração e o gasto com solvente (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006). Independentemente do teor de óleo inicial do material a extrair, o emprego do solvente tem a vantagem de garantir um completo desengorduramento do grão, produzindo um resíduo com menos de 1% de óleo (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006; MORETTO & FETT, 1986).

O material a ser extraído é previamente triturado e laminado, para facilitar a penetração do solvente. O óleo aparece no material submetido à extração em duas formas:

- a) na forma de uma camada ao redor das partículas das sementes trituradas e laminadas, que é recuperado por processo simples dissolução;
- b) Contido em células intactas, que é removido do interior destas por difusão.

Como resultado, a extração consiste em dois processos: um deles rápido e fácil, o de “dissolução”, e o outro mais demorado dependente de “difusão” da mistura de óleo e solventes através da parede celular semipermeável. Assim, durante a extração, a velocidade do desengorduramento da semente é no começo muito rápido, decrescendo com o decurso do processo (MORETTO & FETT, 1986).

A solução de óleo no solvente é chamada “miscela” e o fator que define a velocidade da extração, é a obtenção do equilíbrio no sistema óleo-miscela-solvente. As condições que facilitam o processo de difusão são: a espessura dos flocos resultantes da laminação, tão pequena quanto possível; temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente e apropriada umidade do material.



### **2.3.2.1. Solvente para extração**

Um solvente ideal para a extração de óleos deve apresentar as seguintes propriedades: a) ter alta solubilidade em óleo em baixas temperaturas; b) ter alta seletividade pela substância a ser extraída, no caso, os triglicérides; c) ser inerte quimicamente, evitando reações paralelas e protegendo os equipamentos; d) ter baixa viscosidade e tensão de superfície para garantir boa percolação e umedecimento superficial; e) ser facilmente removido por completo do farelo e do óleo, com baixa demanda energética; f) ser imiscível em água, que deve ser facilmente removida; g) possuir baixo ponto ou faixa de ebulição e baixo calor de evaporação; e i) ser pouco poluente (BOCKISCH, 2006).

O solvente universalmente adotado nas indústrias de extração de óleo é o hexano. Trata-se de um derivado do refino do petróleo e o que chega às indústrias é uma mistura de frações *n*-parafínicas apresentando não um ponto de ebulição específico, mas uma faixa de temperatura de volatilização, dada a composição variável.

A prática industrial levou à adoção do hexano como solvente da extração por atender a alguns requisitos, como ser totalmente apolar e dissolver prontamente o óleo, ter baixo calor latente de ebulição, não atacar as canalizações e os aparelhos com os quais tem contato, apesar de ter como desvantagens alta inflamabilidade, explosividade e toxicidade (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

### ***Recuperação do solvente via destilação da miscela***

O processo de destilação consiste em aquecer a miscela sob vácuo e evaporar o solvente. O óleo exposto a temperaturas mais altas que aquecem e volatilizam todo o solvente residual. O óleo bruto dessolventizado segue para o tanque de depósito.

Os vapores do solvente são condensados, separados da água, aquecidos e enviados de volta ao processo de extração.

A miscela que sai do extrator é usualmente filtrada para remover os finos, e transferida para um destilador no qual o óleo é separado do solvente por aquecimento sob vácuo. O óleo bruto é recuperado e o solvente volatilizado é conduzido para condensadores resfriados por

água corrente e conduzidos aos tanques para voltar ao processo (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

## **2.4. Refino de óleos**

Os óleos brutos obtidos por prensagem ou solvente trazem consigo, quer por arraste, quer por solubilização no óleo ou no solvente de extração, quantidades variáveis de substâncias não-glicerídicas. Tais substâncias afetam a cor (como os carotenóides e clorofila), a estabilidade (tocoferóis), o aroma e o sabor (como aldeídos e cetonas) (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

O refino pode ser definido como o conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis, já que sua estabilidade é afetada pela composição dos ácidos graxos livres e produtos não-glicerídeos (tocoferóis) contidos nos óleos (CHU & KUNG, 2002).

A grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida ao refino para melhorar sua aparência, odor e sabor devidos a remoção dos seguintes componentes do óleo bruto (MORETTO & FETT, 1986):

- a) substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos, e produtos de sua decomposição;
- b) ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas e polímeros;
- c) pigmentos tais como clorofila, xantofila, carotenóides,
- d) substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- e) substâncias inorgânicas tais como sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros;
- f) umidade.

### **2.4.1. Etapas do refino**

As principais etapas do refino são: degomagem, neutralização (desacidificação), clarificação (branqueamento) e desodorização.

#### **2.4.1.1. Degomagem**

A degomagem deve ser feita imediatamente após a extração. Esse processo tem a finalidade de remover do óleo bruto os fosfatídeos ou fosfolipídeos (gomas), proteínas e substâncias coloidais e que reduz a quantidade de álcali a ser utilizada na etapa de neutralização.

Os fosfatídeos são higroscópicos, hidratam-se com a umidade do ar, tornando-se mais densos do que os triglicerídeos e se precipitam na base dos tanques, o que possibilita a sua fácil remoção (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006).

O método de degomagem mais usado consiste em adição de 1-3% d água ao óleo aquecido a 60-70°C e agitação a 20-30 minutos. Nesse processo é formado um precipitado que é removido do óleo por centrifugação a 5000-6000 rpm. As gomas, assim obtidas, que contém em torno de 50% de umidade, são secas a vácuo à temperatura de 70-80°C. Esse produto é chamado de lecitina comercial e consiste em 60% de mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatídil-inositol), 38% de óleo e 2% de umidade (MORETTO & FETT, 1986).

#### **2.4.1.2. Neutralização (Desacidificação)**

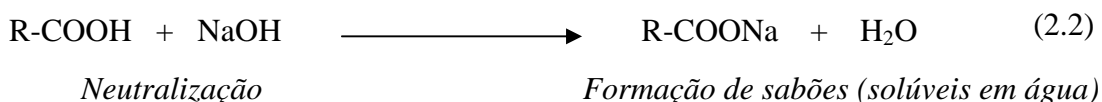
O processo de extração, o grau de conservação do grão e as condições de estocagem do óleo bruto podem favorecer sua hidrólise, da qual resultam ácidos graxos livres e glicerol.

O objetivo dessa etapa do processamento é a retirada dos ácidos graxos livres existentes originalmente no óleo.

A adição de uma solução aquosa de álcalis, tais como, hidróxido de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes indesejáveis (produtos da decomposição de glicerídeos).

Primeiramente ocorre a neutralização do óleo em uma solução alcalina, seguida de lavagem e secagem. Nas etapas subseqüentes do processo de neutralização, o excesso de álcali é retirado mediante lavagem com água e posterior secagem. A separação da água ocorre em centrífugas e o conteúdo residual em secagem a vácuo. O óleo degomado deve apresentar teores inferiores a 0,1% de fosfatídeos.

A reação de neutralização do óleo vegetal está representada na equação (2.2)



#### 2.4.1.3. Clarificação

A clarificação do óleo visa, por um processo físico de adsorção, eliminar as matérias que conferem coloração aos óleos vegetais.

Os processos anteriores como a degomagem já remove certa quantidade de corantes presentes no óleo e a neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador, devido à coagulação e ação química.

O efeito de óleos e gorduras quase incolores é atingido pela adsorção dos corantes com terras clarificantes, ativadas ou naturais, misturadas, às vezes, com carvão ativado.

Dentre as principais impurezas removidas do óleo, destacam-se: Pigmentos, fosfolipídios, sabões, produtos da oxidação (peróxidos), metais (OETTERER, REGITANO-D'ARCE, SPOTO, 2006; MORETTO & FETT, 1986).

#### 2.4.1.4. Desodorização

Óleos vegetais degomados, neutralizados, clarificados são considerados praticamente como não comestíveis sem a etapa de desodorização.

A desodorização é a operação de acabamento de óleos. É a última etapa do refino e visa à eliminação de compostos voláteis que atribuem sabor e odor aos óleos. Durante essa etapa as seguintes substâncias são removidas: compostos desenvolvidos durante armazenagem e processamento das sementes e óleos.

O método utilizado para a remoção dessas substâncias é o da destilação com corrente de vapor, em alto vácuo. A destilação pelo vapor é possível pela grande diferença de volatilidade entre os compostos voláteis e os triglicerídeos.

O fluxograma geral do processo industrial de refino de óleos vegetais está representado na Figura 2.7.

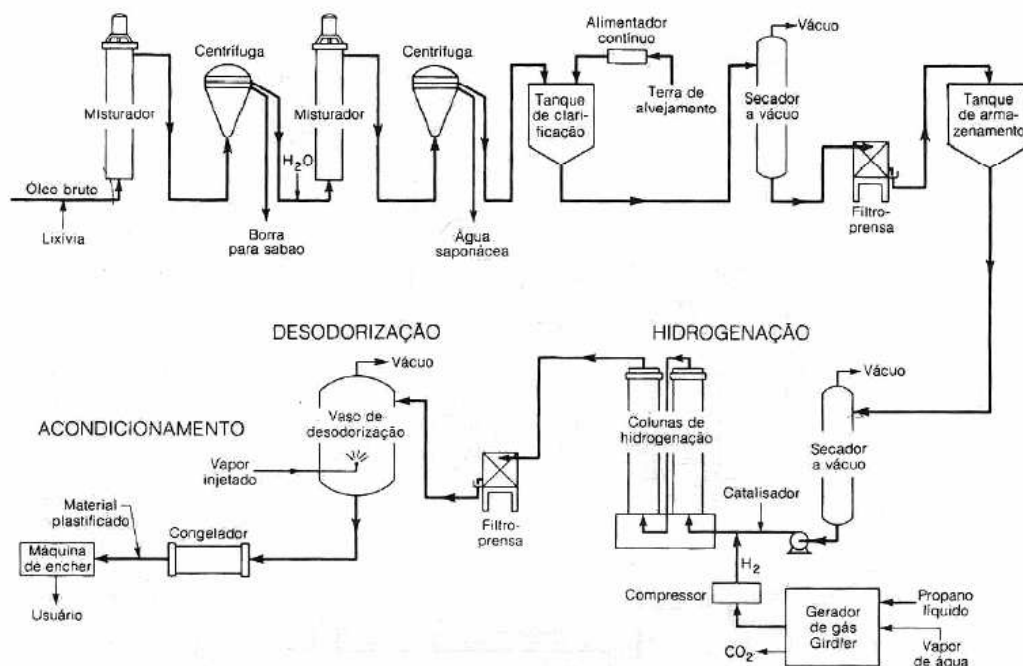


Figura 2.7 – Fluxograma de processamento de óleos comestíveis. Fonte: SHREVE & BRINK JR. (1997).

## ***2.5. Histórico do uso de óleos vegetais como combustível.***

O aproveitamento de óleos, gorduras e seus derivados começou no final do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor a combustão interna, utilizou em seus ensaios petróleo e óleo de amendoim (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007).

Para fins energéticos, a reação de transesterificação foi estudada inicialmente na Bélgica e, em decorrência, surgiu em 1937 a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007).

No Brasil o uso energético de óleos foi proposto em 1975 (MAPA, 2005). Por ocasião do Programa Nacional do Alcool, também se pensou no lançamento de um programa nacional de apoio à produção e uso de óleos vegetais em substituição ao diesel mineral (VIEIRA, 2006) originando o Pró-óleo – Plano de Produção de óleos Vegetais para Fins Energéticos, com um objetivo e gerar um excedente de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos com os do petróleo (MAPA, 2005).

O Pró-óleo foi elaborado pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº007 de outubro de 1980. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral a longo prazo. No escopo do programa, foi proposta, como alternativa tecnológica, a transesterificação ou alcoólise de diversos óleos e gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007).

Entretanto, por problemas de viabilidade técnica, especialmente no que diz respeito a restrições quanto à produtividade agrícola, o projeto do Pró-Óleo foi abandonado (VIEIRA, 2006).

### ***2.5.1. Programa de Agroenergia do Brasil e no Rio Grande do Norte***

Criado em 2005 o PNPB - Programa Nacional de Produção e usos do Biodiesel teve como principal ação legal a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097.

O PNPB representa um resgate histórico do compromisso nacional com a redução de sua dependência em relação ao petróleo e está apoiado em três motivações distintas:

- Energética (redução de dependência em relação ao óleo diesel, visto que parte dele ainda é importante para suprir a demanda interna);
- Ambiental (melhoria da qualidade do ar, a partir da aditivção do diesel mineral com um produto renovável e menos poluente);
- Social (possibilidade de agregação de renda e geração de postos de trabalho no meio rural, especialmente nos estabelecimentos de agricultura familiar); (VIEIRA, 2006).

Segundo KHALIL (2006) a viabilidade para a produção de biocombustíveis derivados de óleos vegetais no Brasil depende de alguns fatores importantes:

- Aumento da produtividade agrícola de grãos (melhoramento genético e técnicas de manejo);
- Aumento da eficiência da extração de óleo (maior rendimento e menor custo);
- Adequação das tecnologias atuais de produção de biodiesel aos insumos locais (óleo, álcool e catalisador);
- Reaproveitamento racional dos co-produtos (reuso e reciclagem de farelo e glicerina);
- Adequação da logística nos setores de grãos; óleo e biodiesel (produção, armazenamento, mistura e venda).

Em termos de atratividade econômica do agronegócio, devem-se elencar as diversas oleaginosas brasileiras por produção de óleo por unidade agrícola (Kg de óleo/ha.ano) (Tabela 2.4), prevalecendo como principal critério na escolha da cultura, especificamente dentro de uma determinada região agrícola, respeitando o potencial agrícola de cada região.

Tabela 2.4 – Características de culturas oleaginosas no Brasil (MAPA, 2005).

<b>Espécie</b>	<b>Origem do Óleo</b>	<b>Teor de Óleo (%)</b>	<b>Meses de Colheita/ano</b>	<b>Rendimento (t óleo/ha)</b>
Dendê/Palma	Amêndoa	22	12	3 – 6
Coco	Fruto	55 - 60	12	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66	12	0,1 – 0,3
<b>Girassol</b>	<b>Grão</b>	<b>38 – 48</b>	<b>3</b>	<b>0,5 – 1,9</b>
Colza/Canola	Grão	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	45 – 50	3	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40 – 43	3	0,6 – 0,8
Soja	Grão	18	3	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15	3	0,1 – 0,2

No âmbito estadual o Programa de Agroenergia para o Rio Grande do Norte foi lançado em fevereiro de 2008. Este programa prevê a implantação de mais 13 mil hectares de girassol e 15 mil hectares de algodão destinados à produção de biodiesel. O investimento para sua implementação é de R\$ 10 milhões, envolvendo cerca de 12,5 mil agricultores familiares (MDA, 2008).

O programa além de incentivar a produção de sementes oleaginosas, como as de girassol e algodão, vai estimular as cadeias complementares. A pluma do algodão deve ser aproveitada pela indústria têxtil do estado e a torta das sementes de girassol para alimentação de peixes e animais (EMATER, 2008).

O programa de cultivo de oleaginosas para a produção de biodiesel tem como meta para 2009/2010 a produção de 60 mil toneladas de grãos em seis pólos de produção (Agreste, Mato Grande, Vale do Açu, Vale do Apodi, Alto Oeste, Região de Mossoró) (Figura 2.8), compreendendo uma área potencial de 50 mil hectares (EMPARN, 2009).

O objetivo do programa é fomentar a implantação das culturas oleaginosas pela agricultura familiar, visando a produção do biodiesel e também, a sustentabilidade financeira dos produtores, assegurando preços mínimos competitivos para a produção. De início, já estão garantidos os preços de R\$ 1,30 para o quilo do algodão e, para o girassol, o valor de R\$ 0,81 o quilo (MDA, 2008).



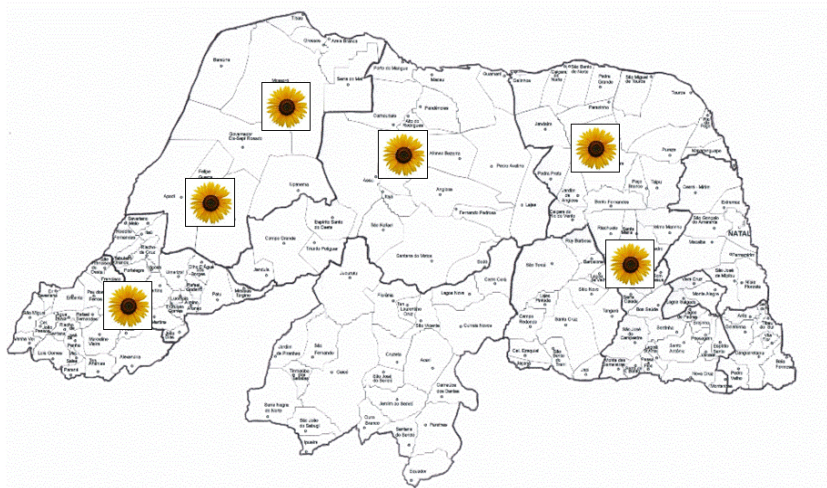


Figura 2.8 – Pólos de cultivo de oleaginosas no RN.

### 2.6. Combustíveis derivados de óleos vegetais

A biomassa pode ser dividida em três classes, de acordo com seu estado físico. Na primeira delas, encontram-se os produtos sólidos e resíduos agrícolas (incluindo substâncias vegetais e animais), os resíduos florestais e a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. Já a biomassa líquida consiste em uma série de matérias-primas líquidas com potencial de utilização para produção de combustível (BARROS, 2007).

Entre os principais produtos combustíveis derivados de biomassa podemos destacar: Bio-óleo, biodiesel, biogás e o etanol, que estão apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Principais biocombustíveis e suas matérias-primas (Adaptado de BARROS, 2007).

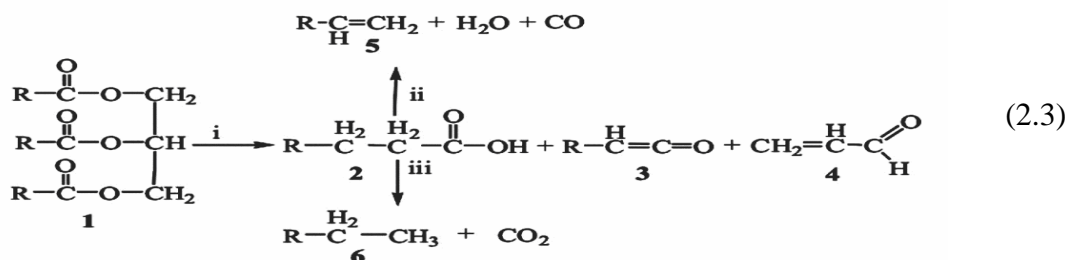
<b>Matéria-Prima</b>	<b>Processo</b>	<b>Biocombustível</b>
Cana de açúcar	Fermentação/Destilação	Etanol
Resíduo orgânico	Decomposição anaeróbica	Biogás
Árvores, arbustos etc.	Mecânico	Lenha
Óleos vegetais/Gordura Animal	Transesterificação ou Esterificação	Biodiesel
Óleos vegetais/Gordura Animal	Pirólise	Bio-óleo

Da utilização do óleo vegetal como biomassa para a produção de combustíveis resulta três tipos de produtos: o bio-óleo, o biodiesel e H-BIO (patente da Petrobras).

### **2.6.1. Bio-óleo**

A palavra pirólise possui origem grega e significa “decomposição pelo calor”, ou seja, a degradação de um material por energia térmica (SILVÉRIO, BARBOSA & PILÓ-VELOSO, 2008). As gorduras e óleos podem ser pirolisados para a produção de combustíveis líquidos ricos em hidrocarbonetos e com potencial para substituir os derivados de petróleo (MAHER & BRESSLER, 2007). As primeiras informações sobre degradação de óleos vegetais datam de 1838 com Brandes, quando ao destilar óleo de coco obteve o propenal, aldeído gerado da dupla desidratação do glicerol ao qual Berzelius denominou de “acroleína” (óleo degradado) (GONZALEZ *et al.*, 2003). A primeira constatação da formação de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica dos óleos vegetais ou animais (triglicerídeos) foi feita com os trabalhos de Engler e Sneider (1888) sobre o craqueamento térmico do óleo de peixe sob uma pressão compreendida entre 4 e 10 atm (GONZALEZ *et al.*, 2003).

O mecanismo reacional para as reações de pirólise foi inicialmente proposto por Chang em 1947. Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos (*i*) demonstrados na Equação 2.3. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na seqüência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por decarbonilação (*ii*) ou decarboxilação (*iii*). No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO<sub>2</sub> e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações (SUAREZ *et al.* 2007).



Reação de craqueamento de triglicerídeos. (1 -Triglicerídeos 2- Formação de ácidos carboxílicos 3 - Cetenos 4 - Acroleína 5 - Hidrocarbonetos com insaturações 6 - Hidrocarbonetos sem insaturações).  
 Fonte: SUAREZ *et al.* (2007).

### 2.6.2. Biodiesel

O biodiesel foi definido pela National Biodiesel Board (associação sem fins lucrativos, responsável pela coordenação da indústria de biodiesel nos EUA), como o derivado alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores diesel). (WUST, 2004)

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP de acordo com a Lei Federal N° 11.097 de 13 de janeiro de 2005 definiu biocombustível como: “Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. E biodiesel como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

O biodiesel apresenta características físico-químicas semelhantes as do óleo diesel, podendo ser utilizado em motores do ciclo diesel praticamente sem nenhuma modificação. É um combustível não tóxico, biodegradável derivado de fontes renováveis. Além disso, possibilita uma expressiva capacidade de redução da emissão de matéria particulada e gases poluentes causadores do efeito estufa (MEHER *et al.*, 2006).

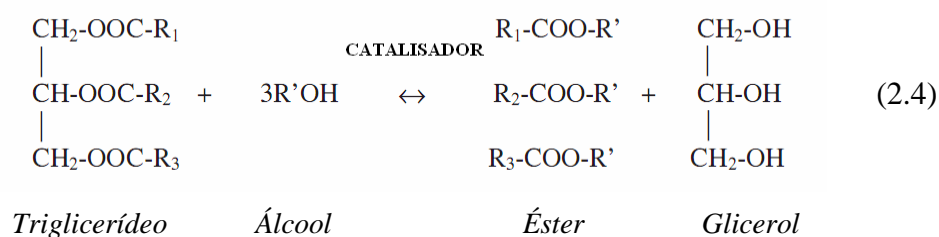
A fonte para a produção do biodiesel pode ser escolhida de acordo com a disponibilidade em cada região. Qualquer fonte de ácido graxo pode ser em princípio usada na síntese de biodiesel. Em relação ao álcool a ser utilizado, geralmente se trabalha com metanol e etanol,

devido às propriedades físicas, polaridade e por possuírem curta cadeia carbônica, apresentando maiores rendimentos na reação de transesterificação.

### 2.6.2.1. Processos de obtenção do biodiesel

- **Transesterificação de triglicerídeos**

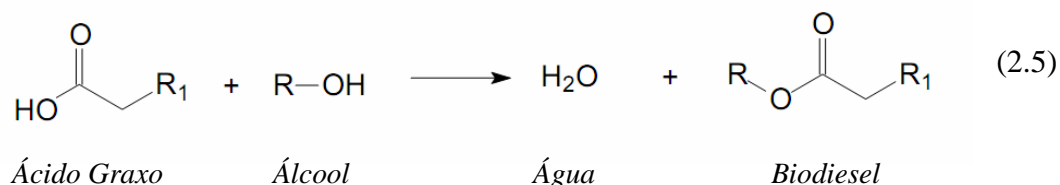
A mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos conhecida como biodiesel, pode ser obtida pela transesterificação de triglicerídeo com metanol ou etanol. A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários (SUAREZ *et al.* 2007). O esquema geral da reação de transesterificação se encontra representado na Equação 2.4.



A transesterificação mostra-se como uma opção para melhorar o desempenho dos óleos vegetais como combustíveis, sendo um processo simples, cujo produto denominado de biodiesel, apresenta características similares ao óleo diesel obtido do petróleo (FROEHNER & LEITHOLD, 2007). Os catalisadores mais comuns são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, embora o carbonato de potássio já tenha sido usado na tentativa de evitar uma reação paralela de saponificação (FROEHNER & LEITHOLD, 2007).

▪ **Esterificação**

A esterificação direta de ácidos graxos para produção de biodiesel consiste na reação de um ácido graxo com um álcool de cadeia curta (usualmente metanol ou etanol). Esse processo gera como únicos produtos ésteres de ácidos graxos e água, conforme a Equação 2.5.



## 2.7. Análise térmica

Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. Esse incremento na utilização dessa metodologia, realmente dotada de grande potencialidade, foi favorecido pela disponibilidade de instrumentos controlados por microprocessadores, capazes de fornecer informações quanto ao comportamento térmico dos materiais de forma precisa e em um tempo relativamente curto (FARIA *et al.*, 2002).

A análise térmica possibilita uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologia analítica. (FARIA *et al.*, 2002).

As técnicas termoanalíticas podem ser consideradas como um instrumento essencial nos estudos da cinética e mecanismo das substâncias. Para que uma técnica térmica possa ser considerada termoanalítica deve obedecer aos seguintes critérios:

- Medir uma propriedade física;
- Expressar a medida, direta ou indiretamente, em função da temperatura;
- Realizar a medida sob um controle de temperatura

A análise térmica compreende um conjunto de técnicas, o tipo de instrumentação a ser utilizado dependerá da propriedade física a ser determinada (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000). A Tabela 2.6 apresenta algumas técnicas termoanalíticas.

Tabela 2.6 – Classificação das técnicas termoanalíticas (IANOSHIRO & GIOLITO, 1980).

<b>Propriedade Física</b>	<b>Técnica</b>	<b>Abreviatura</b>
Massa	Termogravimetria	TG
	Determinação isobárica de variação de massa	
	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise térmica por emissão	EGA
	Análise por produção térmica de partículas	
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento	
	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Dimensões	Termodilatometria	
Característica mecânica	Medição termomecânica	
	Medição termomecânica dinâmica	
Características acústicas	Termossonimetria	
	Termoacustimetria	
Características elétricas	Termoptometria	
	Termoeletrometria	
	Termomagnetometria	

### ***2.7.1. Análise termogravimétrica - TG***

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. O gráfico da massa ou do percentual de massa em função do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2002).

O instrumental básico da termogravimetria consiste numa balança de precisão acoplada a um forno que permite programar aumento de temperatura de forma linear com o tempo.

Os resultados são apresentados sob a forma de curva termogravimétrica (TG), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo; pode-se obter uma curva termogravimétrica diferencial (DTG), onde a primeira derivada da curva termogravimétrica é plotada em relação à temperatura ou tempo.

As variações de massa em um processo termogravimétrico podem ser descritas segundo o que se segue (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000):

- a) Aumento da massa – Pode ser decorrente de processos físicos como adsorção ou e processos químicos como a oxidação.
- b) Diminuição da massa – Dentre os processos físicos que englobam a perda de massa podem-se destacar a vaporização, a sublimação e a dessecção. Quanto aos processos químicos destacam-se a oxidação, a decomposição, a desidratação e a dissolução.

Fatores instrumentais e características da amostra

- Razão de aquecimento
- Atmosfera do forno
- Geometria do cadinho – a forma de construção a que foi submetido esta peça destinada a conter a amostra poderá alterar o coeficiente angular da curva termogravimétrica. Geralmente, dá-se preferência aos cadinhos de formato achatado e não os de forma cônica alta, porque a difusão dos gases desprendidos é facilitada nos primeiros.
- Características da amostra – O peso, tamanho da partícula, modo de manipulação e preparo da amostra regulam seu comportamento e, conseqüentemente, os resultados da análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica constitui um útil instrumento de investigação, permite inúmeras aplicações, dentre elas destacam-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;

- **Decomposição térmica ou pirólise** de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Taxas de evaporação e sublimação;

O equipamento utilizado na análise de TG é a termobalança. CIENFUEGOS & VAITSMAN (2000) destacam alguns itens obrigatórios para a boa funcionalidade de uma termobalança, são eles:

- a capacidade da termobalança em registrar continuamente a variação de massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo;
- o forno deve atingir a temperatura máxima desejada (em torno de 1500°C);
- o recipiente da amostra deve ficar na zona chamada *quente do forno*, e a mesma deverá possuir temperatura uniforme;
- a termobalança deverá ter facilidades para fornecer velocidades de aquecimento variáveis, a fim de permitir o aquecimento em diferentes atmosferas controladas e aquecimento a vácuo;
- o mecanismo da balança deverá ser protegido do forno e do feio de gases corrosivos;
- a temperatura da amostra deve ser medida tão exatamente quanto possível;
- a sensibilidade da balança deve ser adequada para o estudo de pequenas massas da amostra.

Um sistema de TG típico é constituído por balança, forno, controle atmosférico, coletor e otimizador de dados e está esquematizado na Figura 2.9.



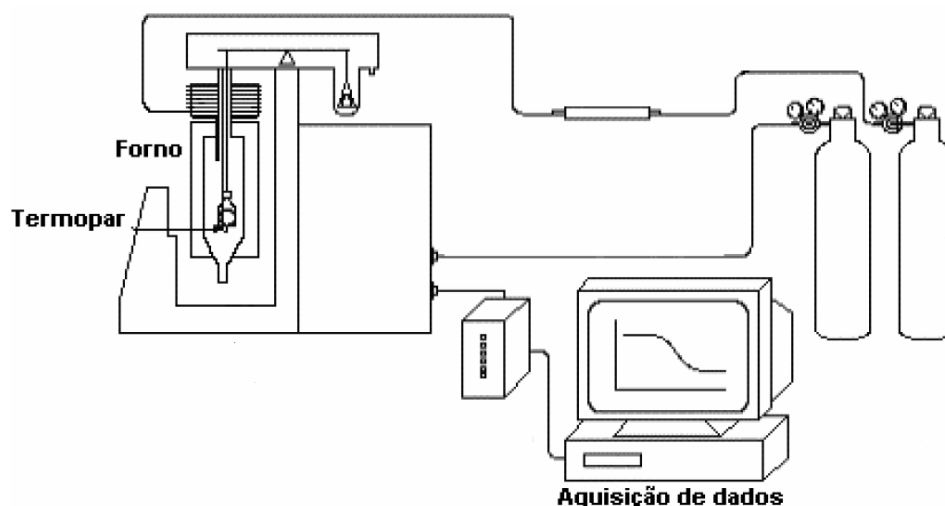


Figura 2.9 - Esquema de um sistema termogravimétrico. Fonte: CRNKOVIC (2003)

### 2.7.2. Termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) é a técnica que fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura.

Para que haja uma melhor visualização das curvas TG, desenvolveram-se instrumentos capazes de registrar, automaticamente, a derivada da curva TG. O intuito dessas curvas DTG é esclarecer os passos da curva TG. Na DTG picos são obtidos no lugar do degrau da curva TG, onde a área dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. (LEIVA, 2005).

### 2.7.3. Métodos de determinação de parâmetros cinéticos

Nas análises termogravimétricas, os valores de conversão ( $\alpha$ ) são determinados a partir da diferença entre a massa inicial e final da amostra (curvas TG). A massa inicial é tomada como sendo a massa na temperatura ambiente e a massa final está definida pela curva DTG.

A conversão é dada por:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (2.6)$$

Em que:

$\alpha$  = conversão (%)

$m$  = massa da amostra que varia com o tempo.

$m_0$  = massa inicial da amostra

$m_\infty$  = massa da amostra remanescente.

Na literatura encontram-se alguns métodos para a determinação de parâmetros cinéticos a partir de curvas termogravimétricas como o método de COATS e REDFERN (1964), OZAWA (1965), FLYNN e WALL (1966), *Model free kinetics* que está baseado na teoria de VYAZOVKIN (VYAZOVKIN, 1996; VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI, 1997 e VYAZOVKIN, 1999).

- ***Model free-kinetics***

No presente trabalho foi utilizado o *Model free kinetics* para a determinação dos parâmetros cinéticos das reações de pirólise.

Neste método o modelo cinético assume que para uma dada conversão, a variação da conversão com a temperatura e energia de ativação aparente são constantes. Partindo da equação básica para a cinética não isotérmica, temos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} \cdot f(\alpha) \quad (2.7)$$

Onde  $k$  é a constante de velocidade ( $s^{-1}$ );  $\beta$  é a taxa de aquecimento ( $^{\circ}C s^{-1}$ );  $\alpha$  é a grau de conversão (%) e  $f(\alpha)$  a expressão da equação da taxa de reação expressa em termos da conversão  $\alpha$ . Substituindo  $k$  pela equação de Arrhenius:  $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$ , obtemos:

$$\frac{1}{f_\alpha} d\alpha = \frac{k_0}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (2.8)$$

Integrando a Equação (2.8) até a conversão  $\alpha$  (na temperatura T), e representando a integral do grau de conversão por  $g(\alpha)$ , obtem-se:

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f_{\alpha}} d\alpha = g(\alpha) = \frac{k}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (2.9)$$

Desde que  $E/RT \gg 1$ , a integral da temperatura pode ser aproximada para:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (2.10)$$

Substituindo a integral da temperatura da Equação 2.10 na Equação 2.9 e aplicando o logaritmo, tem-se:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[ \frac{R.k_0}{E_{\alpha}g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{R} \frac{1}{T_{\alpha}} \quad (2.11)$$

A Equação 2.11 pode então ser usada para se estudar a influência da temperatura e do tempo na degradação de óleo de girassol, sendo possível a determinação de parâmetros cinéticos como energia de ativação e predição de dados de conversão e isoconversão.

Uma das grandes vantagens desse modelo é que para cada conversão ( $\alpha$ ),  $\ln(\beta/T_{\alpha}^2)$  é plotado versus  $1/T_{\alpha}$ , dando uma reta cuja inclinação corresponde a  $-E_{\alpha}/R$ . Assim pode-se calcular a energia de ativação pelo coeficiente angular, isolando a função  $g(\alpha)$  no coeficiente linear, visto que essa função, principalmente para eventos complexos é de difícil determinação (VYAZOVKIN & WIGHT, 1999).

---

## **CAPÍTULO 3**

### **ESTADO DA ARTE**

---

## 3. Estado da arte

### 3.1. Pirólise de biomassa.

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

ALENCAR *et al.* (1983) estudaram as reações de pirólise de três óleos extraídos de plantas tropicais: babaçu (*Orbygnya martiana*), pequi (*Caryocar coriaceum*), e palma (*Elaeis guineensis*). As reações de pirólise foram realizadas na ausência de catalisador à pressão ambiente e temperatura variando de 300-500 °C. A identificação dos componentes do produto obtido na pirólise foi determinada por meio de cromatografia. Foi proposto um mecanismo de decomposição térmica dos ácidos graxos saturados. De acordo com os resultados, concluiu-se que as diferenças na composição química dos produtos obtidos para cada óleo, está associada ao índice de ácido graxo insaturado (principalmente o ácido oléico) presente no óleo original, o qual é provável gerar mais moléculas voláteis que os saturados. Além disso, ainda afirmam que é possível fazer uma associação entre o principal ácido graxo saturado presente no óleo original e o principal hidrocarboneto saturado do produto da pirólise.

FORTES & BAUGH (1999) realizaram estudos pirolíticos do óleo vegetal do fruto da Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa* M.) avaliando a influência da temperatura e do tempo no comportamento dos produtos da pirólise. Os experimentos foram realizados em um pirolisador de filamento modelo *Girdel 75 -Py -1*, conectado diretamente a um CG/EM . Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas e tempos de pirólise, para avaliar como estes parâmetros afetam o processo pirolítico de obtenção dos produtos. Os principais compostos identificados foram hidrocarbonetos (dieno, alqueno e alceno), aldeídos e ácidos carboxílicos, este último refletindo a composição original dos óleos. Este estudo mostrou que o aumento da temperatura (de 700 para 800 °C) favoreceu a diminuição da quantidade detectada destes compostos.

YOURGUN *et al.* (2001) estudaram caracterização do óleo produzido na pirólise do bagaço do girassol. O resíduo da extração do óleo de girassol foi seco, e processado a frações de diâmetro de partícula de  $D_p < 0,425$ ,  $0,425-0,850$ ,  $0,850-1,8$  e  $D_p > 1,8$  mm. Os efeitos da taxa de aquecimento, tamanho da partícula e atmosfera de reação também foram investigados. A pirólise foi realizada em um reator de leito fixo tipo *HEINZE*. Os experimentos foram divididos em dois grupos, o primeiro para determinar o efeito da temperatura da reação ( $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ) e da taxa de aquecimento ( $7-40^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Para estabelecer o efeito do tamanho da partícula e da velocidade do gás de arraste, foram utilizados quatro tamanhos de partícula  $D_p < 0,425$ ,  $0,425-0,850$ ,  $0,850-1,8$  e  $D_p > 1,8$  mm sobre uma atmosfera de gás nitrogênio com taxas de vazão de 50, 100, 200 e  $500\text{ cm}^3/\text{min}$  e uma taxa de aquecimento de  $7^\circ\text{C}/\text{min}$  e temperatura final de pirólise de  $550^\circ\text{C}$ . A caracterização do produto da pirólise foi feita por meio de cromatografia e espectroscopia. Os resultados mostraram que o melhor rendimento foi obtido com a pirólise de partículas de  $0,425-0,850$  mm com uma taxa de aquecimento de  $7^\circ\text{C}/\text{min}$  e com nitrogênio a uma taxa de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ .

GERÇEL (2002) estudou a produção e a caracterização do líquido obtido da pirólise do bagaço da prensagem de sementes de girassol. Os experimentos foram conduzidos em um reator tubular de leito fixo sob uma atmosfera de nitrogênio em intervalo de temperatura de  $400-700^\circ\text{C}$  com taxas de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{s}$ . Cinco diferentes fluxos de gás (25, 50, 100, 200 e  $400\text{ ml}/\text{min}$ ) foram aplicados. A caracterização química do óleo obtido utilizando cromatografia gasosa, mostrou que esse material pode ser potencialmente usado como combustível.

LIMA *et al.* (2004) estudaram as reações de pirólise do óleo soja, dendê e óleo de mamona em uma faixa de temperatura variando de  $350^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$  utilizando um reator (5L) em batelada. O vapor produzido na reação foi condensado. O produto da reação de pirólise foi separado em quatro frações e destilado em diferentes faixas de temperatura, e analisados utilizando cromatografia gasosa e FTIR (Infravermelho com transformada de Fourier). Os resultados mostraram que as frações do produto da pirólise do óleo de soja e palma obtidas, destiladas a uma temperatura acima de  $200^\circ\text{C}$  apresentaram propriedades físico-químicas compatíveis com as especificações de combustível de petróleo no Brasil.

QUIRINO (2006) estudou a otimização da pirólise de óleo de soja, utilizando como catalisador  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . As reações de pirólise de óleo de soja refinado na presença de catalisadores foram realizadas em um balão de vidro de fundo redondo com três bocas. Os experimentos foram realizados em duplicatas com 100g de óleo de soja refinado e 1g de

catalisador a cada corrida. A mistura reacional foi aquecida por meio de uma resistência elétrica, até uma temperatura de 400°C, o acompanhamento da temperatura durante as reações de pirólise realizadas por meio de termopares introduzidos no balão (em contato com o óleo) e nas bocas de saída do balão. As reações tiveram início a uma temperatura de 350°C, os gases que foram formados, deixavam o sistema e eram condensados em um condensador de vidro acoplado. Foi obtida uma massa de produto condensado, onde observou-se duas fases líquidas – fase aquosa e fase orgânica. Descartou-se a fase aquosa e destilou-se a fase orgânica segundo a norma ASTM-D86 em um destilador automático HERZOG, modelo HDA-627, além de análises físico-químicas. Foi constatado que o produto do craqueamento catalítico apresentou índice de acidez consideravelmente menor que aquele determinado para a mesma reação sem catalisador e que a quebra das cadeias do óleo se dá de maneira semelhante na presença e na ausência dos sólidos catalisadores.

RODRIGUES (2007) estudou as reações de pirólise de óleo de soja refinado comercial em um reator de craqueamento construído em aço inox. O equipamento usado consistia de um reator de craqueamento de óleos vegetais acoplado a uma torre de fracionamento dos produtos obtidos contendo pratos de destilação, onde a temperatura de cada prato, bem como o interior do reator era monitorada por termopares. Foram observadas as reações em três diferentes temperaturas 390°C, 405°C, 420°C. Análises físico-químicas e de rendimento foram feitas com os produtos finais. Dentre as temperaturas, o biocombustível produzido pelo craqueamento a 405°C apresentou a formação de compostos mais heterogênea, resultando produtos com características mais próximas ao diesel do petróleo.

### **3.2. Análise Térmica**

SOUZA *et al.* (2004) realizaram um estudo termoanalítico e cinético do óleo de girassol com e sem antioxidantes (ácido cítrico), utilizando a termogravimetria (dinâmica). As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança Shimadzu TGA-50 em ar (20mL/min), usando um porta-amostra de alumina com taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e 20°C/min. A massa da amostra utilizada foi de 8,0 mg ( +/- 0,5 mg) à faixa de temperatura de 25 a 800°C. O estudo cinético foi realizado utilizando a equação que representa a curva termogravimétrica e um programa computacional para a determinação dos parâmetros cinéticos. Verificou-se que a energia de ativação média do óleo de girassol com antioxidantes

foi maior que a do óleo de girassol sem antioxidantes, indicando que o antioxidante (ácido cítrico) provoca um aumento na estabilidade térmica do óleo analisado. A degradação térmica do óleo também foi estudada por medidas termogravimétricas, onde os óleos foram aquecidos a 190°C por períodos de 0,5, 4 e 8h em uma termobalança com ar à 20mL/min e uma taxa de aquecimento de 5°C/min com o objetivo de verificar a influência do tempo e temperatura de fritura (a que esses óleos são expostos) em sua estabilidade térmica.

SANTOS *et al.* (2005) estudaram a estabilidade térmica de óleos comestíveis comercial utilizando a termogravimetria (dinâmica). Foram analisadas amostras de óleo de milho, girassol, soja, arroz, soja e azeite de oliva, canola e azeite de oliva, sendo que as amostras de óleo de soja, óleo de milho e girassol continham ácido cítrico como antioxidante. Para a análise, foi utilizada uma massa de 8,0 mg (+/- 0,5 mg) de óleo em um cadinho de alumina em uma termobalança Shimadzu modelo TGA-50 sob uma atmosfera de ar à 20mL/min e a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 800°C. A estabilidade térmica foi medida como função da temperatura inicial de decomposição. Os resultados obtidos indicaram que a estabilidade térmica do óleo depende do percentual de ácidos graxos presentes em sua composição, como também da presença de antioxidantes.

### ***3.3. Extração de óleos vegetais com solventes alternativos***

A aplicabilidade de solventes alternativos na extração de óleos vegetais foram relatadas em trabalhos como o HRON *et al.* (1982), HRON & KOLTUN (1984), SINEIRO *et al.* (1998) entre outros.

RAO *et al.* (1954) começaram a estudar a aplicabilidade da extração alcoólica de óleos vegetais como alternativa ao hexano. O estudo consistiu em investigar a solubilidade de alguns óleos vegetais em solventes alternativos. Misturas de volumes conhecidos de óleo e solvente foram agitadas por 30 minutos em temperaturas constantes pré-determinadas para obter a máxima solubilidade na temperatura definida. O solvente em excesso foi extraído, os volumes obtidos e as temperaturas serviram para gerar curvas de solubilidade. Os resultados indicaram que solubilidade do óleo vegetal aumenta constantemente até o alcance da temperatura crítica. Na temperatura crítica as curvas de solubilidade indicam que nenhuma



quantia de óleo pode ser dissolvida naquela temperatura, e que o óleo e álcool são miscíveis em todas as proporções abaixo dessa temperatura.

FREITAS *et al.* (2000) estudaram o uso do etanol como solvente extrator do óleo da borra de café solúvel. Foi utilizada borra de café processada de duas formas: moída e moída e extrusada. A amostra seca, moída ou extrusada, foi incubada com etanol comercial (99,2%) em banho termostático, sob agitação constante na pressão atmosférica. Após centrifugação, a 3000 rpm por 5 minutos, obteve-se duas fases. A fase óleo/etanol foi transferida um funil de decantação e posteriormente filtrada. Em seguida, o etanol foi destilado sob vácuo em evaporador rotativo e o rendimento da extração foi determinado. Os rendimentos da extração variaram de 30-65% dependendo do preparo da amostra. Os resultados indicaram que o uso do etanol em substituição aos solventes derivados do petróleo é tecnicamente viável.

DRUMMOND *et al.* (2006) realizaram um estudo comparativo entre a extração do óleo de dez variedades de mamona com etanol, metanol e hexano utilizando o extrator Soxhlet. Foram utilizados três tipos de solventes etanol, metanol e hexano e seis misturas de etanol/metanol, etanol/hexano e metanol/hexano nas proporções de 1:1 e de 3:1. A extração foi realizada durante cinco tempos diferentes 2, 4, 6, 8 e 10 horas para a determinação do tempo ótimo de extração. Os resultados obtidos indicaram que 6 horas foi tempo ótimo da extração. Quanto ao tipo de solvente, analisando umas das variedades de mamona, observou-se que as extrações realizadas com metanol apresentaram o melhor percentual de extração – 51,1%, seguidas das extrações com etanol e hexano que apresentaram teores de 46,9% e 41,4%, respectivamente. Observou-se também, que a combinação de etanol e metanol nas proporções de 1:1 e 3:1 eleva o rendimento da extração com etanol de cerca de 47% para aproximadamente 50%. A combinação de etanol e hexano nas proporções de 1:1 e 3:1 praticamente não altera a extração do óleo quando comparado com a extração com o etanol puro.

---

## **CAPÍTULO 4**

# **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---

## 4. Metodologia Experimental

Neste capítulo são apresentadas as descrições dos materiais, equipamentos e metodologia experimental utilizadas nos ensaios de caracterização das sementes de girassol, extração e caracterização do óleo de girassol bruto, caracterização do refinado e ensaios de pirólise.

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma geral dos experimentos realizados neste trabalho.

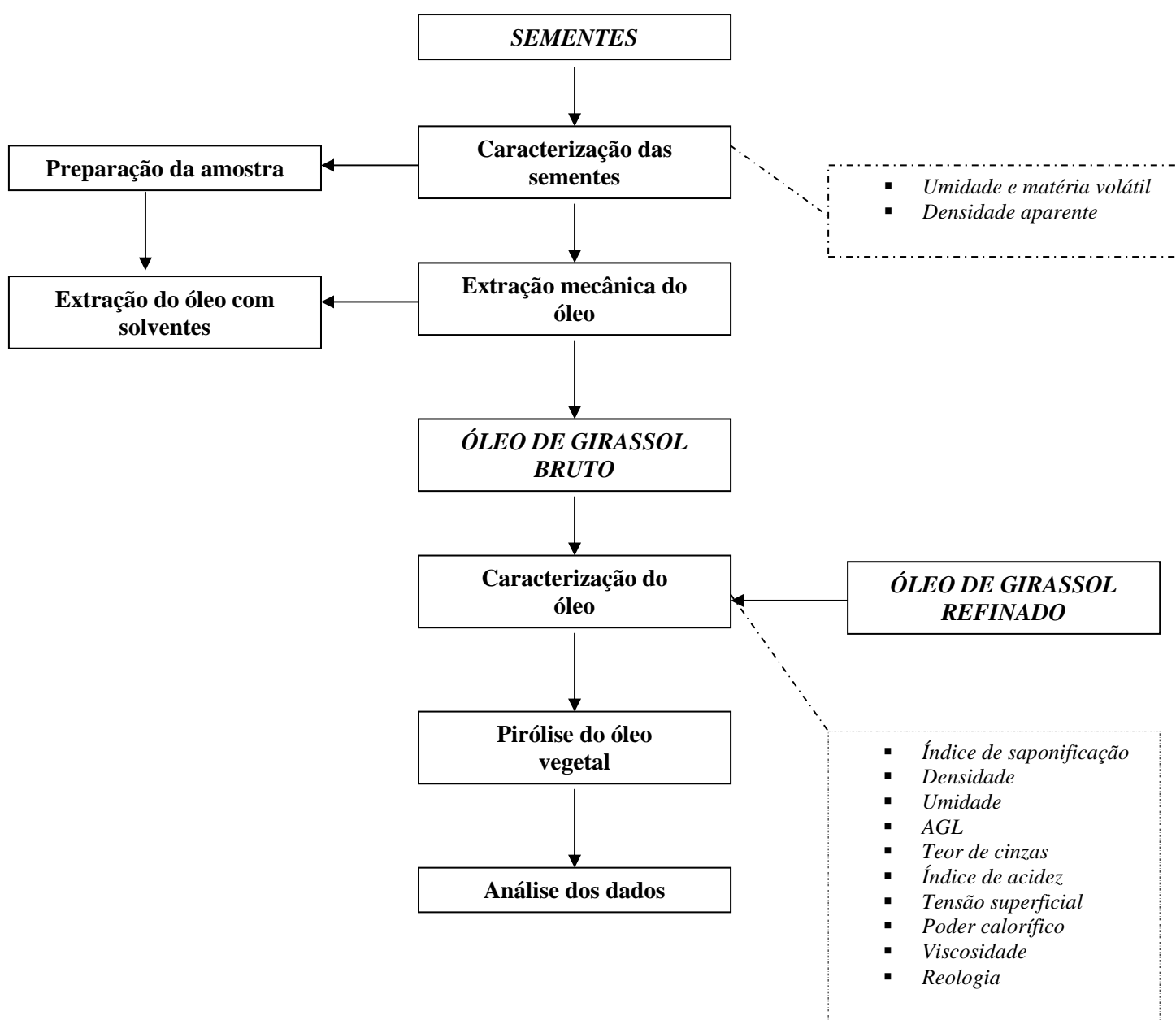


Figura 4.1 – Fluxograma experimental geral.

## **4.1 – Materiais**

### **4.1.1 - Matéria-prima**

As sementes de girassol da variedade Catissol utilizadas nesse trabalho, foram gentilmente cedidas pela EMPARN – Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte e são oriundas da Estação Experimental da EMPARN no município de Ipanguaçu-RN.

Foi utilizado óleo de girassol refinado da marca BUNGE®, lote 0908, envasadas em embalagem PET de 900 mL e adquirido no comércio local.

## **4.2 - Caracterização das sementes de girassol**

As sementes de girassol foram caracterizadas quanto a umidade e densidade aparente.

### **4.2.1. Umidade e matéria volátil**

A determinação de umidade das sementes de girassol da variedade catissol foi realizada de acordo com a metodologia descrita por ESTEVES *et al.* (1995).

Primeiramente, pesou-se o conjunto placa de pesagem e tampa em balança analítica. Colocou-se aproximadamente 5 gramas da amostra de sementes de girassol para análise na placa de pesagem. Fechou-se a placa com a tampa e pesou-se em balança de precisão de até 1 miligrama. Colocou-se a placa e a tampa (com a tampa removida) em estufa com circulação e renovação de ar (modelo MA 035 – MARCONI) previamente mantida a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  por 3 horas. Após decorrer esse tempo, retirou-se a placa de pesagem e fechou-se com a tampa. Esse conjunto foi colocado em dessecador para resfriamento até temperatura ambiente. Após o seu resfriamento, o conjunto foi pesado e depois colocado novamente na estufa por 1 hora.

As operações de secagem, resfriamento e pesagem, foram repetidas até a diferença entre as pesagens serem igual ou menor a 0,1% do peso da amostra.

O teor de umidade das sementes foi determinado pela Equação 4.1.

$$W_s = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_o} \times 100 \quad (4.1)$$

Em que:

$W_s$  = Umidade e matéria volátil

$M_o$  = Massa do conjunto placa de pesagem mais tampa (g)

$M_1$  = Massa do conjunto placa de pesagem, tampa mais amostra antes da secagem (g)

$M_2$  = Massa do conjunto placa de pesagem, tampa mais amostra após a secagem (g).

#### **4.2.2. Densidade Aparente**

Determinou-se a densidade aparente das sementes de girassol, de acordo com o método descrito por NIP (1979) e CARVALHO, GARCIA & WADA (2005). Pesou-se 100 g da amostra de sementes (inteiras e processadas) de girassol em uma proveta de  $1000 \pm 10$  mL e esta foi colocada sob vibração em um agitador (Marca Bertel) durante 5 segundos. Após esta operação, o volume ocupado foi lido e a relação entre a massa e o volume ocupado foi determinada ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

### **4.3 - Processo de extração do óleo**

Foram estudados dois métodos de extração de óleo – processo de extração mecânica e processo de extração por solventes.

#### **4.3.1 - Extração mecânica do óleo das sementes de girassol**

Para a extração mecânica do óleo de girassol foram utilizadas sementes da variedade Catissol da safra 2007/2008 fornecidas pela Empresa de Pesquisa em Agropecuária do Rio Grande do Norte (EMPARN) oriundas do município de Ipanguaçu-RN.

As sementes foram beneficiadas pelo método de extração por prensagem a frio utilizando mini-prensa da marca Ecirtec modelo MPE-40 (Figura 4.2) com capacidade de processamento de 40 kg/h, sendo devidamente ajustada à oleaginosa em estudo por meio da distribuição de espaçadores entre os 12 discos que compõem a câmara de compressão.



Figura 4.2 – Mini-Prensa Ecirtec modelo MPE-40.

Após a prensagem, o óleo foi deixado em repouso durante 5 dias para decantação dos resíduos e para posterior filtração em papel de filtro. O rendimento do processo de extração foi obtido pela relação entre a massa de sementes que entrou no processo e a massa de óleo obtido após o processo de filtração (Equação 4.2).

$$R_{EM} (\%) = \frac{m_{filt}}{m_{alim}} \times 100 \quad (4.2)$$

Em que:

$R_{EM} (\%)$  = Rendimento da extração mecânica;

$m_{filt}$  = Massa de óleo obtida após filtração;

$m_{alim}$  = Massa total de sementes da alimentação do processo.

### ***4.3.2. Extração de óleo com solventes***

#### ***4.3.2.1. Distribuição do tamanho de partículas***

Para a extração de óleo com solventes, faz-se necessário a redução da partícula para que haja um aumento da porosidade e como conseqüência, uma maior interação entre o solvente e o material oleaginoso.

O método de exprimir as dimensões das partículas depende dos dispositivos de medida adotados. O mais comum entre eles é o das peneiras padronizadas (quanto à abertura das malhas e à espessura dos fios de que são feitas). Neste dispositivo, a fase sólida é colocada no topo de uma série de peneiras (Figura 4.3), onde cada peneira tem abertura menor que a precedente, e é submetida a agitação. Com a agitação, as partículas passam através dela até que seja atingida uma que tenha as aberturas muito pequenas para as partículas passarem (FOUST, 1982). A média aritmética destas aberturas servirá para caracterizar o tamanho da partícula (GOMIDE, 1983).

Para a análise granulométrica foi utilizado o método de tamisação através de agitador de tamises. Foram utilizados 100 gramas de amostra. As sementes de girassol foram processadas em um multiprocessador doméstico (modelo PRO, ARNO), por 30 segundos. A amostra do material particulado proveniente do processamento foi peneirada sob agitação por 10 minutos, utilizando uma série de peneiras de abertura 6#, 10#, 24#, 28#, 32#, 48# e a bandeja cega. A massa retida em cada peneira e na bandeja cega foi cuidadosamente coletada, pesada em balança analítica de precisão e registrada.



Figura 4.3 – Agitador e conjunto de peneiras da série Tyler.

A partir dos valores de massa retida em cada peneira, obtidas no processo de peneiramento, foi calculado a sua porcentagem em relação à massa total da amostra e posteriormente, determinou-se o diâmetro médio Sauter (FOUST,1982), definido pela Equação 4.3.

$$\overline{D}_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{\Delta\varphi_i}{\overline{D}_{pi}}} \quad (4.3)$$

Em que:

$\overline{D}_s$  = diâmetro médio Sauter

$\overline{D}_{pi}$  = diâmetro médio das partículas retidas em cada peneira (i)

$\Delta\varphi_i$  = fração decimal retida em cada peneira (i).



#### 4.3.2.2. Extração com solventes - Método Soxhlet

Com o objetivo de simular em laboratório a etapa de extração com solventes utilizadas industrialmente para a recuperação de óleos de sementes oleaginosas, utilizou-se o extrator de óleos e gorduras que aplica o método de extração *Soxhlet*.

O método de extração Soxhlet foi criada em 1879 por Franz Von Soxlet, para a extração de lipídeos a partir de um material sólido.

O método Soxhlet utiliza um aparato que permite a extração de lipídios através da contínua passagem de um solvente através da amostra. O método de extração Soxhlet tem como características:

- O extrator utiliza o refluxo do solvente;
- Uso de amostras sólidas;
- A amostra não fica em contato direto com o solvente em ebulição;

As etapas do processo estão ilustradas na Figura 4.4.

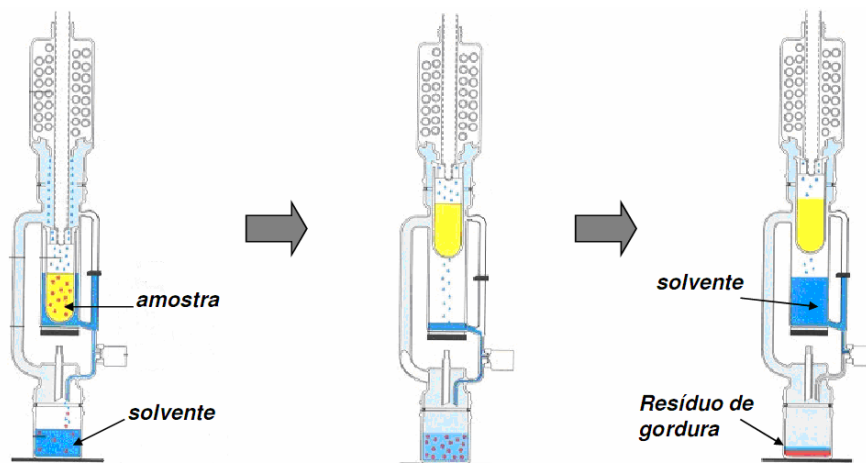


Figura 4.4 – Extração pelo método Soxhlet.

Esta técnica inicia-se colocando a amostra dentro de um cartucho e este dentro de uma cápsula de extração. O solvente é aquecido no balão originando vapor. O vapor proveniente do solvente aquecido passa por um condensador onde é refrigerado passando ao estado líquido e circulando dentro da cápsula que contém a amostra, arrastando os compostos solúveis presentes. Após vários ciclos, obtém-se o extrato solubilizado no solvente. O solvente é então evaporado, obtendo-se como extrato final o óleo.

Para realização deste trabalho, foram utilizados dois tipos de solvente: hexano P.A. (Marca *CRQ*) e álcool etílico P.A. (Marca *Vetec* - 99,5% de pureza) para a extração do óleo contido na semente de girassol.

Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas dos solventes.

<b>Propriedades</b>	<b>Hexano</b>	<b>Álcool Etilico</b>
<i>Fórmula química</i>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
<i>Densidade Relativa (g/mL)</i>	0,66	0,789
<i>Ponto de Ebulição</i>	63-69° C	77 – 79° C
<i>Pressão de Vapor (19°C)</i>	130 mm Hg	40 mm Hg

Fonte: SOLOMONS & FRYHLE (2005).

Para a preparação da amostra utilizada nas extrações, as sementes de girassol foram trituradas com o auxílio de um multiprocessador doméstico (modelo PRO, ARNO), uma parte da massa obtida foi retirada e utilizada na análise granulométrica para determinação do diâmetro médio das partículas.

Para a extração, pesou-se 5 gramas da amostra com um auxílio de um vidro de relógio e toda a massa foi cuidadosamente transferida para os cartuchos de papel para extração e fechados com um chumaço de algodão, utilizado para auxiliar a distribuição uniforme do solvente na amostra.

Os cartuchos foram colocados em cestos metálicos e posteriormente acoplados as hastes de sustentação da amostra contidas dentro da cápsula (A) (Figura 4.5), adicionou-se 150 ml do solvente em estudo no becker do extrator e o mesmo foi conectado a cápsula de extração.



Figura 4.5 – Extrator de óleos e gorduras (MARCONI - MA-491) ( a) condensador, b) câmara de extração, c) becker para o solvente de extração, d) válvula de controle de fluxo do solvente condensado, e) base aquecedora)

Iniciou-se o aquecimento e o gotejamento do solvente foi monitorado até o seu ponto inicial (início da contagem do tempo de extração). O gotejamento deve ser regulado entre 80-90 gotas por minuto, segundo as recomendações do fabricante.

O tempo de extração em estudo foi de 4, 6 e 8 horas. Após a extração, a válvula de refluxo foi fechada e o solvente foi recuperado. O becker contendo a miscela foi desacoplado do sistema e foi levado para estufa com circulação e renovação de ar (MARCONI - MA 035) para a evaporação do solvente até o conjunto (becker + óleo) apresentar peso constante. O teor de óleo foi determinado por gravimetria.

#### **4.4. Caracterização do óleo de girassol**

##### **▪ Análises físico-químicas**

As determinações feitas na análise de óleos e gorduras são geralmente as dos chamados índices, que são expressões de propriedades físicas ou químicas dos mesmos. Assim, são determinados os índices de iodo, saponificação, peróxidos e as propriedades físicas. São estes índices que, juntamente com as reações características, que servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras, sendo o resultado da análise baseado neste conjunto de dados.

Para a caracterização dos dois tipos de óleo de girassol utilizados neste trabalho, foram realizadas as determinações do índice de saponificação, densidade, umidade, porcentagem de ácidos graxos livre, índice de acidez, ponto de fulgor, teor de cinzas, tensão superficial, viscosidade e poder calorífico.

##### **4.4.1. Índice de Saponificação**

O índice de saponificação expressa a quantidade de álcali necessário para saponificar uma quantidade definida da amostra.

Este método é aplicável a todos os óleos e gorduras e representa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama da amostra.

Para o óleo de girassol utilizou-se o método descrito por MORETTO & FETT (1986).

##### *Procedimento*

Pesou-se em um erlenmeyer 2g da amostra em uma balança analítica de precisão. Adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de KOH a 4 %. Adaptou-se o erlenmeyer a um refrigerante de refluxo e aquece-se à ebulição branda durante 30 min. Deixou-se resfriar e adicionou-se 2 gotas de indicador de fenolftaleína. Titulou-se com HCl 0,5N até que a coloração rósea desaparecesse. Para a determinação do branco, repetiu-se todo o

procedimento sem adicionar a amostra de óleo e titulo-se com HCl 0,5N. O índice de saponificação foi determinado pela Equação 4.4.

$$I_{sap} = \frac{(V_B - V_A) \times F \times 28}{P} \quad (4.4)$$

Em que:

$I_{sap}$  = Índice de saponificação de Koststorfer

V = Diferença entre os volumes gastos de HCl nas duas titulações (mL)

F = fator de padronização do ácido clorídrico

P = massa da amostra (g)

28 = equivalente-grama do KOH.

#### 4.4.2. Densidade

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

Para os triglicerídeos, quanto menor for seu peso molecular mais alto será o seu grau de insaturação; as forças de atração entre as moléculas determinam a densidade e outras propriedades físicas, como a viscosidade (RIBEIRO & SERAVALLI, 2004).

A densidade do óleo de girassol foi determinada pelo método do picnômetro, obtidas com picnômetro de vidro com junta esmerilhada de 25 mL previamente calibrado com água destilada a 25°C±1. A determinação foi realizada em triplicata e a partir da média obteve-se a densidade.

#### 4.4.3. Umidade

A umidade foi determinada segundo o método de secagem direta em estufa com circulação e renovação de ar (MA 035 – MARCONI) a 105°C descrito por MORETTO & FETT (1986). Pesou 5g da amostra do óleo em uma cápsula de porcelana, previamente tarada. Aqueceu-se em estufa à 105° C por três horas. Resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente. Pesou-se novamente. Repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante. A umidade foi determinada pela Equação 4.5.

$$U = \frac{100 \times N}{P} \quad (4.5)$$

Em que:

$U$  - Umidade ou substâncias voláteis a 105 °C (%)

$N$  – Diferença entre a massa inicial e final da amostra (g)

$P$  – massa da amostra (g).

#### 4.4.4. Porcentagem de Ácidos Graxos Livres (AGL)

A porcentagem de ácidos graxos livres foi determinada segundo a metodologia descrita por MORETTO & FETT (1986). Pesou-se 10g da amostra em um erlenmeyer de 250 ml e pesou-se em balança analítica. Adicionou-se 50 ml de álcool etílico à 95%, neutralizando com uma solução aquosa de NaOH 0,1N, usando 0,5 ml de solução fenolftaleína a 1% de indicador. Aqueceu-se sobre placa térmica até apresentar sinais de ebulição. Após aquecimento, e com a solução ainda quente, titulou-se com solução aquosa de NaOH 0,1N, até apresentar coloração rosada persistente por 15 segundos. A porcentagem de ácidos graxos livres foi determinada pela Equação 4.6.

$$\% AGL = \frac{V \times N \times 28,2}{P} \quad (4.6)$$

Em que:

V = volume gasto da solução titulante (mL)

N = normalidade da solução titulante

P = massa da amostra (g)

#### **4.4.5. Ponto de Fulgor**

A temperatura do ponto de fulgor é a medida da tendência da amostra para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma centelha sobre a mesma. Essa análise foi realizada em um medidor de ponto de fulgor Petrotest-Modelo 12-1660.

#### **4.4.6. Teor de Cinzas**

O teor de cinzas ou resíduo por incineração é o nome dado ao resíduo obtido por aquecimento de um produto em temperatura próxima a 550-570°C. Nem sempre este resíduo representa toda a substância inorgânica presente na amostra, pois alguns sais podem sofrer redução ou volatilização nesse aquecimento.

Neste trabalho o teor de cinzas foi determinado seguindo a metodologia descrita por ESTEVES *et al.* (1995). Utilizou-se um cadinho de porcelana que aquecido por uma hora a 550°C, resfriado em dessecador e pesado em balança de precisão de 0,001g. Pesou-se 10 g da amostra de óleo no cadinho previamente tarado e inseriu-se um pedaço de papel de filtro. Em seguida o cadinho foi aquecido lentamente, em chapa de aquecimento, para que amostra pudesse queimar (decompor) lentamente até a obtenção de um resíduo de cor escura. Após a obtenção desse resíduo, o cadinho foi colocado em uma mufla e incinerado a 550°C por uma hora. Retirou-se o cadinho da mufla, deixando-o resfriar em dessecador e pesou-se em

balança de precisão (0,001g). Posteriormente, o cadinho foi levado a mufla novamente para mais uma incineração, quando a temperatura de incineração foi atingida, permaneceu por mais 15 minutos. Retirou-se o cadinho da mufla, deixando-o resfriar em dessecador e o mesmo foi pesado. O procedimento de incineração foi repetido até que a diferença entre as duas pesagens sucessivas fosse menor que 0,002g. O teor de cinzas é expresso em g/100g de amostra e foi determinada pela expressão 4.7.

$$W = \left( \frac{g_2 - g_1}{E} \right) \cdot 100 \quad (4.7)$$

Em que:

$W$  = teor de cinzas (%);

$g_2$  – massa do cadinho contendo as cinzas (g);

$g_1$  - massa do cadinho vazio, (g);

$E$  – massa da amostra (g).

#### **4.4.7.. Índice de acidez**

A determinação da acidez fornece um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo, pois um processo de decomposição altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais e gorduras animais. (IAL, 1985; RIBEIRO & SERVALLI, 2004).

O índice de acidez do óleo de girassol foi determinado como descrito por MORETTO & FETT (1986):

Colocou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de solução de éter – álcool (2:1) e agitou-se. Adicionaram-se duas gotas de fenolfitaleína e



titulou-se a mistura com NaOH a 0,1N até coloração rósea. O índice de acidez foi determinada pela Equação 4.8.

$$I_{acidez} = \frac{V \times F \times 5,61}{P} \quad (4.8)$$

Em que:

$I_{acidez}$  = Índice de acidez.

V = Volume de NaOH gasto na titulação (mL)

F = Fator de padronização da solução

P = massa da amostra (g).

#### ***4.4.8. Tensão superficial***

Para a determinação da tensão superficial do óleo de girassol foi utilizado o medidor de tensão superficial CSC-DU NOÛY, Interfacial Tensiometer Dynes Per CM que utiliza o método do anel. Foram necessários 20 mL da amostra para a medida neste instrumento à temperatura ambiente. Antes de cada medida, a tensão superficial da água destilada foi verificada ( $H_2O_d = 72,0 \text{ dyn/cm}$ ) para garantir a calibração do tensiômetro. As medidas foram realizadas em cinco medições, sendo considerada a média aritmética dos resultados obtidos.

#### ***4.4.9. Poder calorífico***

Para a determinação do poder calorífico do óleo foi utilizada uma bomba calorimétrica PARR, modelo 134IEE. O calorímetro a volume constante é composto de um recipiente termostático de parede dupla, vaso calorimétrico com capacidade para 3 L, agitador de hélice, termômetro de mercúrio e bomba de combustão com capacidade interna de 0,3 L, contendo na parte superior duas válvulas, sendo uma delas utilizada para a emissão de gases.

#### 4.4.10. Viscosidade

A viscosidade absoluta ou dinâmica do óleo de girassol bruto e refinado foi determinada em um reômetro de oscilação HAAKE MARS (*Modular Advanced Rheometer System*) da Thermo Electron Corporation a uma temperatura de 40 °C.

#### 4.5. Estudo Reológico

O método utilizado para obtenção dos parâmetros reológicos foi o sistema de cilindros coaxiais, onde um volume de 12 mL de amostra é cisalhada entre as paredes dos cilindros de raio  $R_2$  e  $R_1$ , como mostra a Figura 4.6.

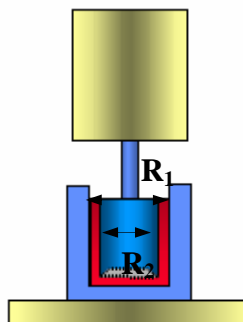


Figura 4.6. Representação esquemática dos cilindros coaxiais. Fonte: MELO (2008)

A constante de taxa de cisalhamento e tensão cisalhante foi calculada de acordo com as Equações (4.9) e (4.10).

$$K_{\dot{\gamma}} = \frac{2}{1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2} \quad (4.9)$$

$$K_{\tau} = \frac{1}{2\pi L - (R_1)^2} \quad (4.10)$$

Em que:

$K_{\dot{\gamma}}$  = Constante de taxa de cisalhamento

$K_{\tau}$  = Constante de tensão cisalhante

$L$  = Comprimento do rotor

$R_1$  = Raio do rotor

$R_2$  = Raio do copo

Os ensaios de reologia foram realizados a temperatura de 40 °C para o óleo de girassol bruto e refinado com ajuda de um banho acoplado ao Reômetro de oscilação HAAKE MARS (*Modular Advanced Rheometer System*) da Thermo Electron Corporation (Figura 4.5), sendo os dados analisados e enviados para um computador acoplado ao equipamento. O software *Haake RheWin 3* gera os reogramas de tensão por taxa de cisalhamento e aplica os modelos matemáticos de acordo com a escolha do operador.



Figura 4.5. Reômetro de oscilação modelo HAAKE MARS da Thermo Electron Corporation.

#### **4.6. Análise cromatográfica do óleo de girassol**

As amostras de óleo de girassol bruto e refinado foram esterificadas de acordo com o método da AOAC 963 - 33 (revisão 1997). O perfil de ácidos graxos das amostras foi determinado a partir da cromatografia gasosa realizada em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama Varian CP-3800, equipado com uma coluna capilar Perkin Elmer Elite – 225 (50% cyanopropylphenyl - methylpolysiloxane, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: i) gradiente de temperatura do forno: temperatura inicial de 60° C por 1 minuto, aumentando de 60 para 180° C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e de 180 °C para 215 °C a uma taxa de 3 °C min<sup>-1</sup>, permanecendo por 70 minutos; ii) a temperatura do injetor foi 250°C e a do detector foi de 280°C; iii) o gás de arraste utilizado foi o argônio (a uma vazão de 1 ml.min<sup>-1</sup>) e o volume de amostra injetado foi de 1 µL. A aquisição e o tratamento de dados foram realizadas com o *Star Chromatography Workstation* da Varian.

A identificação dos ácidos graxos presentes nas amostras foi realizada por comparação com os espectros dos padrões determinados nas mesmas condições.

#### **4.7. Pirólise do óleo de girassol**

Neste trabalho foi realizada a pirólise do óleo de girassol em micro-escala utilizando como reator um analisador termogravimétrico. A potencialidade da decomposição térmica de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis já foi comprovada em alguns trabalhos encontrados na literatura - ALENCAR *et al.* (1983); FORTE & BAUGH (1999); LIMA *et al.* (2004); QUIRINO (2006); RODRIGUES (2007) - variando os tipos de óleo e de reator utilizado para as reações. Este trabalho limitou-se a realizar o estudo cinético das reações de pirólise realizadas sob as condições apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de TG.

<b>Condições Experimentais – TG</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Razão de aquecimento – 5, 10, 20 °Cmin<sup>-1</sup> de 30 até 900° C</li><li>▪ Amostra – Óleo de girassol refinado e bruto</li><li>▪ Massa da amostra – 60 ± 2 mg.</li><li>▪ Suporte da amostra – Cadinho de alumina</li><li>▪ Atmosfera - Hélio</li><li>▪ Vazão do gás de arraste – 25 mL/ min.</li></ul>

**Equipamento:**

Analizador termogravimétrico da Mettler-Toledo – TGA – SDTA – 851 acoplado a um sistema de aquisição de dados (Figura 4.6).

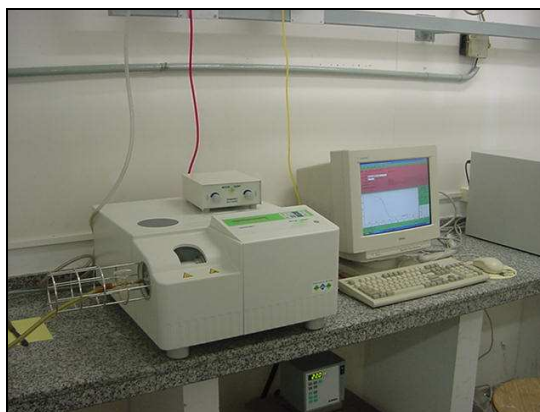


Figura 4.6 – Analisador termogravimétrico da Mettler-Toledo TGA – SDTA – 851.

**Gás de arraste:**

Gás H<sub>2</sub> fornecido pela White Martins.

***Amostras:***

As amostras de óleo de girassol refinado foram adquiridas em comércio local, enquanto que o óleo de girassol bruto foi obtido em laboratório via extração mecânica em mini- prensa das sementes de girassol da variedade Catissol - 01.

***Procedimento:***

As curvas termograviméricas foram obtidas em um analisador termogravimétrico da Mettler-Toledo TGA – SDTA – 851. Cada amostra de óleo de girassol foi acondicionada no cadinho de alumina pré-tarado e foi realizada a medida da massa do óleo na termobalança. Foi realizada a programação do equipamento quanto à razão de aquecimento e temperaturas inicial e final da análise. Todos os dados da termoconversão foram registrados em um computador acoplado ao equipamento termoanalítico e avaliados pelo software *STAR* da Mettler.

---

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

## 5. Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises de caracterização das sementes de girassol, ensaios de extração mecânica e por solvente, análises de caracterização e pirólise do óleo de girassol bruto e refinado.

### 5.1. Caracterização das sementes de girassol.

A caracterização das sementes de girassol foi realizada quanto à umidade, densidade aparente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.1. Os valores apresentados representam a média entre três determinações realizadas.

Tabela 5.1 – Características das sementes de girassol.

Propriedade	Resultado	Literatura
Umidade (%)	6,6716 ± 0,0298	7,1 <sup>a</sup>
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,40 ± 0,0045	0,41 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> TELLES (2006), <sup>b</sup> BAGNIS (1984).

Os valores obtidos para o teor de umidade nas sementes de girassol variaram entre 6,65 e 6,70 %. Estes resultados estão compatíveis com os valores de umidade para as sementes de girassol da variedade Catissol 01 obtidos por AGUIAR (2001) que obteve valores entre 6 a 7% e TELLES (2006) que obteve valores entre 5,7 e 7,1%.

O resultado obtido no ensaio de determinação da densidade aparente teve um valor médio igual a 0,40 g/cm<sup>3</sup>, estando em de acordo com o valor obtido por BAGNIS (1984) para a mesma variedade de sementes de girassol.



## 5.2. Extração do óleo de girassol

### 5.2.1. Extração mecânica do óleo de girassol

A mini-prensa foi alimentada com sementes de girassol da variedade CATISSOL 01 com teor de umidade médio de 6,67 %. Após passagem da massa alimentada pela câmara de compressão, obteve-se uma massa oleosa de coloração escura, formada por óleo e resíduos do pericarpo das sementes. Após a extração, esse material foi filtrado com auxílio de um funil e papel de filtro, obteve-se um óleo de cor amarela intensa e uma borra (resíduo da casca da semente) que ficou retida no papel de filtro (Figura 5.1).



Figura 5.1 – Óleo de girassol obtido no processo extração mecânica.

O rendimento em óleo do processo de extração foi determinado pela relação entre a massa de óleo após a filtração e massa de sementes que foram alimentadas na prensa.

O rendimento obtido no processo de extração mecânica foi de 20,26 % (óleo filtrado), obtida pela Equação (4.2). TELLES (2006) obteve um rendimento em óleo de girassol obtido por prensagem mecânica de 25,9 % para a variedade Catissol.

A Tabela 5.2 apresenta os valores percentuais dos produtos de etapa de extração do óleo por prensagem e extração do óleo da torta obtida.

Tabela 5.2 – Rendimentos da extração mecânica.

Matéria – prima	Método de extração	Produto	Rendimento (%)
Sementes	Mecânica	Óleo	30,09
		Óleo (filtrado)	20,26
		Torta	57,80

A Figura 5.2 apresenta o gráfico com os rendimentos obtidos na extração por prensagem a frio e os rendimentos das extrações combinadas (extração mecânica do óleo das sementes com a extração com solvente do óleo da torta).

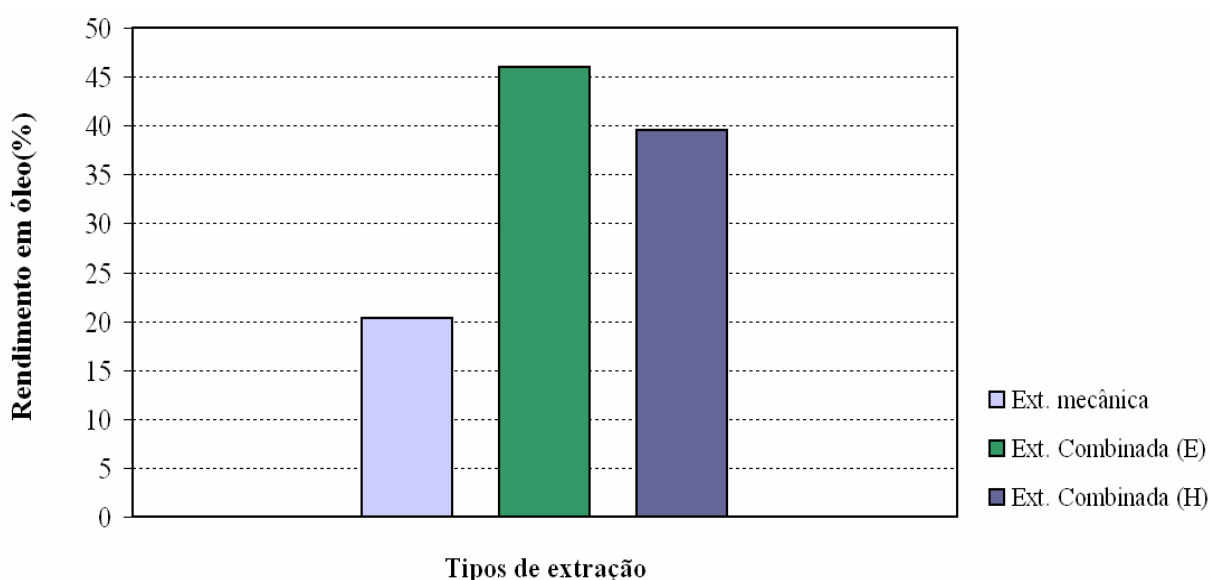


Figura 5.2 – Gráfico do rendimento em óleo da extração mecânica e extração combinada.

(Ext. combinada (E) – extração mecânica com posterior extração do óleo da torta com etanol e Ext. combinada (H) – extração mecânica com posterior extração do óleo da torta com hexano).

Pode-se verificar que o maior rendimento obtido foi dos processos de extração mecânica do óleo das sementes combinada com a extração de óleo residual da torta com solventes, sendo que o uso do etanol como solvente extrator foi relativamente melhor do que o uso do hexano.

### 5.2.2. Extração do óleo da torta do girassol

A torta obtida do processo de prensagem das sementes de girassol foi pesada, triturada e submetida a extração do óleo residual utilizando o extrator de óleo e gorduras já apresentado na Figura 4.5.

A extração do óleo de girassol existente na torta proveniente da extração mecânica foi realizada utilizando-se hexano e etanol como solventes extratores, com um tempo total de recirculação do solvente de 6h. A Tabela 5.3 apresenta os valores percentuais de óleo obtido no processo de extração.

Tabela 5.3 – Rendimento da extração por solvente do óleo da torta do girassol.

<b>Matéria – prima</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Solvente</b>	<b>Produto</b>	<b>Rendimento (%)</b>
Torta	0,60 ± 0,027	Hexano		19,48
		Etanol	Óleo	25,76

Foi obtido um teor de óleo de 25,76 % para a extração com etanol e 19,48 % para a extração com hexano, podemos observar que o hexano conseguiu extrair 75,6% de óleo do total extraído pelo etanol.

Os valores de rendimento médio de óleo obtido na torta utilizando como solvente o etanol (25,76 %), são compatíveis com os valores encontrados na literatura para as extrações utilizando outros solventes extratores. PIGHINELLI (2007) obteve um rendimento médio de 26,12 % em óleo da torta de girassol da variedade IAC - Iarama.

A Figura 5.3 ilustra os rendimentos em óleo residual extraídos da torta do girassol.

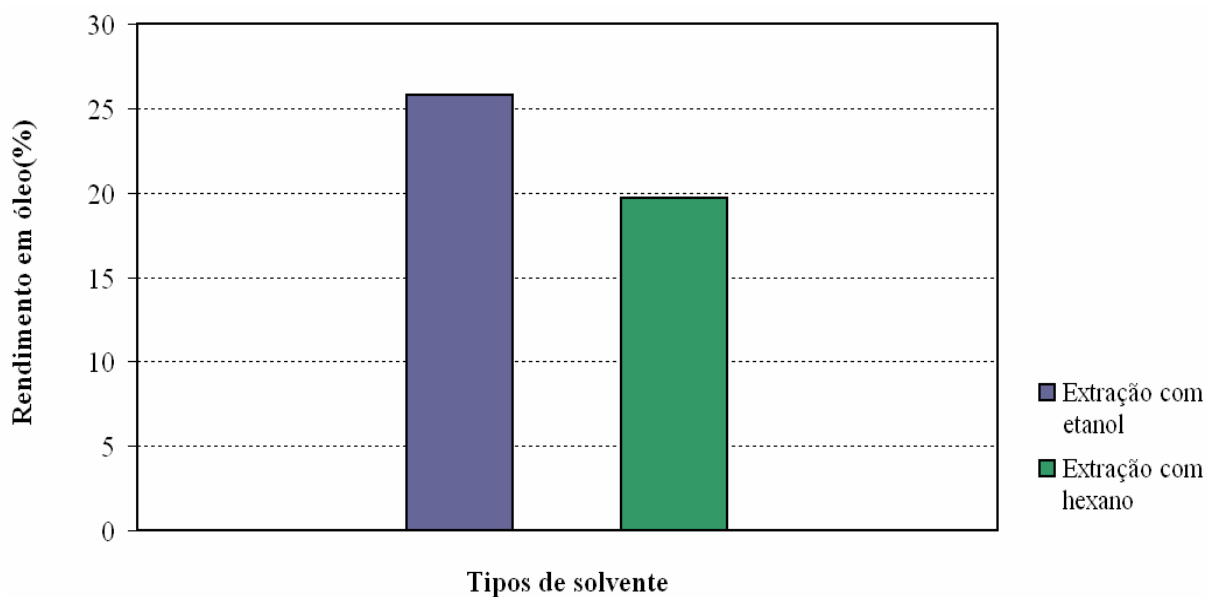


Figura 5.3 – Gráfico do rendimento em óleo da extração com solvente da torta do girassol.

### ***5.2.3. Extração do óleo de girassol com solventes.***

#### ***5.2.3.1. Análise granulométrica e determinação do diâmetro médio da partícula.***

O estudo granulométrico permitiu definir o tamanho médio da amostra de sementes utilizadas no processo de extração. Para esse estudo foi utilizado o método do peneiramento, utilizando-se peneiras padronizadas da série Tyler com aberturas de malha de 6#, 10#, 24#, 28#, 32#, 48# e bandeja cega.

O diâmetro médio destas partículas foi determinado pela média aritmética entre os valores limites da abertura das peneiras em estudo (FOUST, 1982).

A Tabela 5.4 apresenta o perfil granulométrico da amostra de sementes de girassol utilizada nas extrações com solvente.

Tabela 5.4 – Distribuição das frações retidas da amostra de sementes processadas.

Abertura (# mesh)	Fração retida ( $\Delta\phi_i$ ) (%)	Diâmetro médio (mm)
6	0	-
10	1,0	2,525
24	45,2	1,205
28	15,0	0,655
32	6,2	0,55
40	25,7	0,4
> 40	6,9	0,15

De acordo com a Tabela 5.4 a amostra de sementes de girassol utilizada no processo de extração com solventes apresenta granulometria predominante de 1,205 mm de diâmetro médio, retida na bandeja de #24, com uma fração correspondente a 45,2% da massa total analisada.

A partir dos valores da fração retida em cada peneira, obtidas no processo de peneiramento, determinou-se o diâmetro médio da amostra, pelo método descrito por FOUST (1982), apresentado na Equação 4.3.

O diâmetro médio calculado foi igual a 0,55 mm. Pode-se observar que embora 45,2 % da amostra apresente um diâmetro médio de 1,205 mm, as frações retidas entre as bandejas de #28 e #40 que somam 46,9% da massa total, apresentam os diâmetros médios variando entre 0,655 e 0,4 mm. O diâmetro médio das partículas retidas entre as bandejas #28 e #40 é igual a 0,54 mm, comparando esse valor com o diâmetro médio total (0,55 mm), evidencia-se a forte contribuição do material particulado fino, para a área superficial total.

### 5.2.3.2. Estudo da influência do solvente no processo de extração.

A Tabela 5.5 apresenta os valores obtidos nos ensaios de extração do óleo, utilizando o solvente convencional utilizado na indústria de óleos vegetais.

Tabela 5.5 - Resultados da extração do óleo utilizando hexano.

<b>Diâmetro médio da partícula</b> <b>(mm)</b>	<b>Densidade aparente</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tempo</b> <b>(h)</b>	<b>Rend<sub>médio</sub></b> <b>(%)</b>
$\overline{D_{pA}} = 0,55$	$D_{ap} = 0,37$	4	41,53 ± 0,31
		6	42,02 ± 0,61
		8	42,12 ± 0,17

Para a extração do óleo com hexano foi utilizada amostras de sementes trituradas com densidade aparente de 0,37 g/cm<sup>3</sup>. De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.5, pode-se verificar que o tempo ótimo para a extração é de 6h. O aumento do tempo em duas horas apresentou um ganho quando o tempo de extração evoluiu de quatro para seis horas, representando um aumento 0,49 %. Para a mesma diferença de tempo, quando a extração evoluiu de seis para oito horas não foi verificado um ganho significativo de óleo no rendimento total, representando um aumento de apenas 0,1 % no rendimento global. Dessa forma, concluímos que o aumento em duas horas no processo de extração representou apenas um aumento de gastos com energia para a manutenção do refluxo de solvente e de tempo. Sendo que o tempo ótimo da extração foi obtido com 6h de extração.

Os valores obtidos nos ensaios de extração do óleo, utilizando o etanol como solvente estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Resultados da extração do óleo utilizando etanol.

<b>Diâmetro médio da partícula</b> <b>(mm)</b>	<b>Densidade aparente</b> <b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tempo</b> <b>(h)</b>	<b>Rend<sub>médio</sub></b> <b>(%)</b>
$\overline{D_{pA}} = 0,55$	$D_{ap} = 0,37$	4	44,34 ± 0,68
		6	47,13 ± 0,65
		8	47,5 ± 0,10

Pode-se verificar que o tempo ótimo para a extração do óleo utilizando etanol como solvente extrator também foi de 6h. O aumento do tempo em duas horas apresentou um ganho significativo, em relação à extração com hexano, quando o tempo de extração evoluiu de quatro para seis horas, representando um aumento 2,79 %. A mesma diferença de tempo não apresentou um ganho significativo de óleo no rendimento total quando a extração evoluiu de

seis para oito horas, representando um aumento de apenas 0,37 % de ganho no rendimento global, caracterizando assim o esgotamento da extração do óleo da amostra.

A Figura 5.4 apresenta a curva da cinética do processo de extração do óleo da semente de girassol utilizando hexano e etanol como solventes.

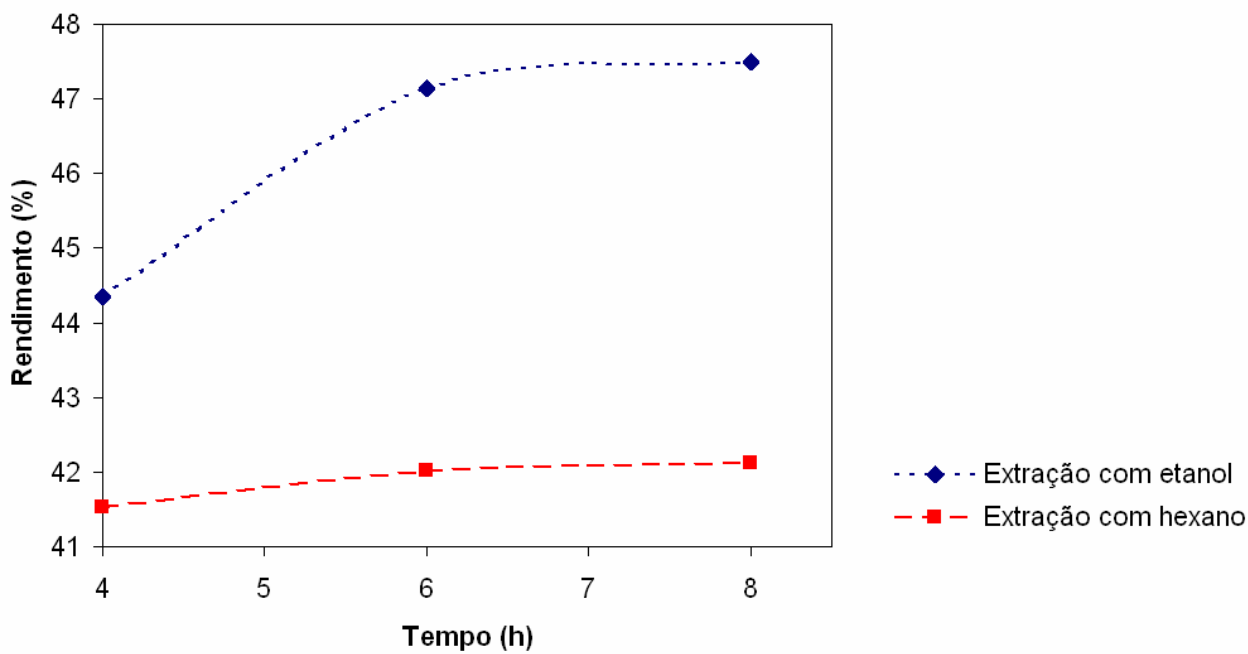


Figura 5.4 – Gráfico da curva cinética da extração do óleo de girassol com hexano e etanol.

De acordo com os dados obtidos, pode-se verificar que a utilização do etanol como solvente extrator do óleo de girassol é viável do ponto de vista técnico. Segundo GANDHI *et al.* (2003), um alto grau de pureza do óleo é obtido com a extração de óleos com etanol, assim como com o *n*-propanol e isopropanol.

A aplicação do etanol no processo de extração de óleos destinados a produção de biocombustível, representa um processo de caráter totalmente renovável, visto que o etanol pode ser usado como insumo no processo de transesterificação para a produção de ésteres etílicos. Dessa forma não se utilizaria nenhum derivado de petróleo para produção de biocombustível.

### 5.3. Caracterização do óleo de girassol

O óleo de girassol foi caracterizado quanto as suas propriedades físico-químicas. A caracterização foi realizada quanto ao índice de saponificação, índice de acidez, densidade, umidade, ácidos graxos livres, ponto de fulgor, teor de cinzas, tensão superficial, viscosidade e poder calorífico.

A Tabela 5.7 apresenta os valores obtidos na análise físico-química do óleo de girassol refinado (OGR) e do óleo de girassol bruto (OGB). Por se tratar de um óleo extraído, as análises de caracterização físico-química do óleo de girassol bruto foram realizadas em triplicata e seus valores estão expressos na forma de média e desvio padrão.

Tabela 5.7 – Características físico-químicas do OGB.

Propriedades	Resultado	Literatura
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	193,50 ± 0,07	192 <sup>a</sup>
Índice de Acidez (g de ácido oléico/100g)	3,09 ± 0,55	3,96 <sup>d</sup>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,92 ± 0,0004	0,92 <sup>b</sup>
Umidade (%)	0,002	0,04 <sup>b</sup>
Ácidos graxos livres (%)	1,41 ± 0,28	-
Teor de cinzas (%)	0,034	-
Tensão superficial (dyn/cm)	27,34 ± 0,31	-
Viscosidade dinâmica a 40° (cP)	31,67	-
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	34,59	31,0 <sup>c</sup>
Poder calorífico (cal/g)	9713,79	-

<sup>a</sup> Telles (2006), <sup>b</sup> Pighinelli (2007), <sup>c</sup> Silva (2005), <sup>d</sup> Storch *et al.*(2008).

Os valores obtidos nas análises de caracterização servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras. Os resultados obtidos na caracterização do óleo bruto encontram-se compatíveis com os valores obtidos por TELLES (2006), divergido apenas o índice de acidez, sendo que o valor encontrado foi de 1,0 ± 0,1 enquanto que no presente trabalho o índice de acidez encontrado foi de 3,09 ± 0,55. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de as características do óleo de girassol serem afetadas por alguns fatores: a composição química do grão de girassol depende do genótipo da planta, tratos culturais,



condições climáticas e outros fatores do ambiente (REYES *et al.*, 1985; SAEED; CHERYAN, 1988; CARRÃO-PANIZZI; MANDARINO, 1994).

A Tabela 5.8 apresenta dos resultados obtidos nas análises de caracterização físico-química do óleo de girassol refinado.

Tabela 5.8 – Características físico-químicas do OGR.

Propriedades	Resultado	Literatura
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	193,37	188 - 194 <sup>a</sup>
Índice de Acidez (g de ácido oléico/100g)	0,24	> 0,3 <sup>a</sup>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,92	0,915 - 0,920 <sup>a</sup>
Umidade (%)	ND	-
Ácidos graxos livres (%)	0,08	-
Ponto de fulgor (°C)	179	-
Teor de cinzas (%)	ND	-
Tensão superficial (dyn/cm)	35,15	-
Viscosidade dinâmica a 40° (cP)	34,52	29,1 <sup>b</sup>
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	37,73	
Poder calorífico (cal/g)	9465,86	-

<sup>a</sup> Anvisa <sup>b</sup> Brock *et al.* (2008). ND = Não detectado.

Os valores máximos permitidos para o óleo de girassol refinado em relação ao índice de saponificação, índice de acidez e densidade, segundo a Resolução ANVISA RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999, são respectivamente 188-194 mg KOH/g, <0,3 (g de ácido oléico/100g) e 0,915 - 0,920 g/cm<sup>3</sup>. MASUCHI *et al.* (2008) caracterizaram 10 tipos de óleo de girassol refinado comercializados no Brasil e obtiveram valores de AGL variando entre 0,05 e 0,30 %. De acordo com a Tabela 5.8, os resultados obtidos para essas propriedades, encontram-se compatíveis com os limites estabelecidos na resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 da ANVISA.

A Figura 5.5 mostra os dois tipos de óleos utilizados para as análises de caracterização e ensaios de pirólise.



Figura 5.5 – Amostras de óleo de girassol utilizadas nas análises.

Observa-se na Figura 5.5 que o óleo de girassol bruto como não sofreu nenhum tipo de processamento, apenas filtração simples, apresenta uma coloração amarela intensa, tal coloração é devida à presença de pigmentos e outros componentes como o  $\beta$ -caroteno que conferem cor ao óleo enquanto que o óleo refinado apresenta um aspecto transparente. Segundo OETTERER, REGITANO-D'ARCE & SPOTO (2006) essa diferença de coloração é explicada pela remoção de constituintes que conferem cor aos óleos em uma das etapas do seu processo de refino, chamada de clarificação, em que são removidos compostos de enxofre, sabões residuais, pigmentos mais estáveis, aldeídos e cetonas resultantes da decomposição de peróxidos e fosfatídeos por adsorção com substâncias adsorventes, tais como silicatos hidratados de alumínio, silicatos de magnésio, sílicas entre outros materiais. A diferença entre a viscosidade dos dois óleos foi uma propriedade que também pode ser constatada visualmente; o óleo refinado apresentou uma maior resistência ao deslocamento em relação ao óleo bruto, sendo posteriormente confirmada através da determinação instrumental da viscosidade.

#### 5.4. Análise Reológica.

O estudo reológico do óleo de girassol bruto e refinado foi realizado mediante a determinação de alguns parâmetros tais como viscosidade dinâmica (Tabela 5.9) e comportamento reológico (Fig. 5.6 e 5.7).

O comportamento das amostras foi avaliado mediante a aplicação do modelo de Ostwald de Waale, Equação (5.3), ajustado aos dados de tensão e taxa de cisalhamento:

$$\tau = \kappa \gamma^m \quad (5.3)$$

Em que  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\kappa$  o índice de consistência do fluido ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ),  $\gamma$  é a taxa de deformação ou cisalhante ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $m$  é o índice de comportamento do fluido. Foi testado o modelo Newtoniano, logo o índice de comportamento tem valor unitário, podendo, portanto, a Equação (5.3) ser simplificada para a Equação (5.4), em que agora  $\kappa$  é o próprio valor da viscosidade do fluido ( $\eta$ ).

$$\tau = \eta \gamma \quad (5.4)$$

As análises experimentais comprovaram que as amostras de óleo de girassol apresentaram um comportamento reológico Newtoniano (Figura 5.6 e 5.7).

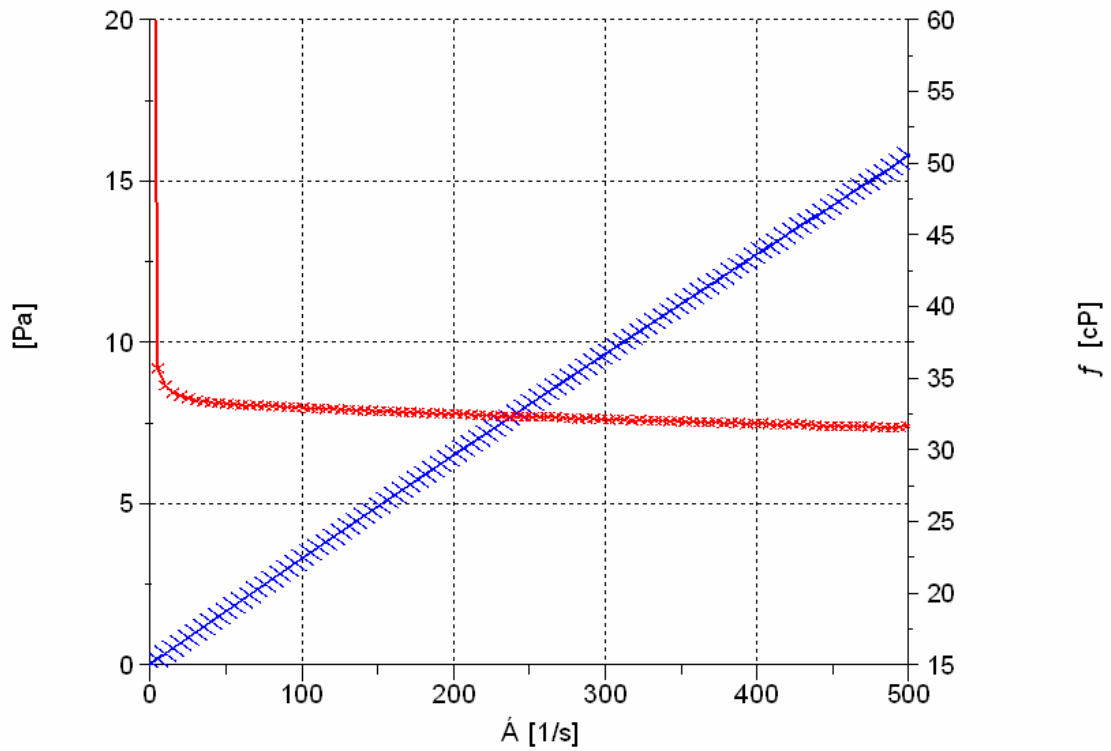


Figura 5.6 – Comportamento reológico do OGB à 40°C.

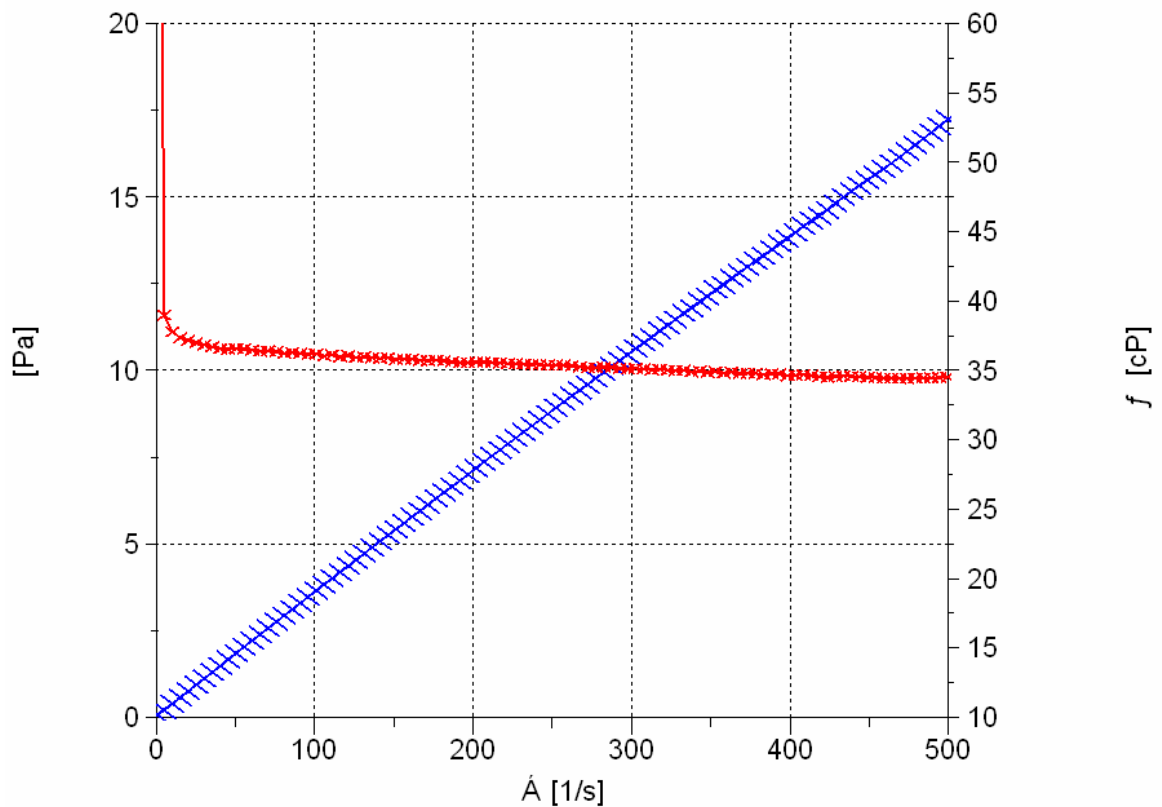


Figura 5.7 – Comportamento reológico do OGR à 40°C.

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram o gráfico com o comportamento reológico do OGB à 40°C, onde é apresentado o diagrama de tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento ou deformação (1/s). A partir dessas figuras, pode-se observar uma variação nos valores de viscosidade para baixas taxas de cisalhamento ( $<10 \text{ s}^{-1}$ ), indicando um comportamento não Newtoniano do óleo, ou ainda uma classificação como fluido de Bingham, onde o óleo apresenta uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, mas somente a partir do momento em que se atinge uma tensão de cisalhamento inicial ou uma tensão de cisalhamento mínima. Tal comportamento também foi observado por BROCK *et al.* (2008) em um estudo para determinação da viscosidade de diferentes óleos vegetais. Para valores de taxa de cisalhamento superiores a  $10 \text{ s}^{-1}$  o comportamento observado é do tipo fluido Newtoniano, uma vez que a viscosidade tende a um valor constante para qualquer valor de taxa de cisalhamento.

As análises experimentais comprovaram que as amostras de óleo de girassol (bruto e refinado) apresentam uma viscosidade constante, o que caracteriza um comportamento reológico Newtoniano.

A partir das Figuras 5.6 e 5.7 observa-se que o modelo Newtoniano se ajustou perfeitamente aos dois casos, apresentando coeficientes de correlação linear de 0,9999 e 0,9998 para o óleo de girassol bruto e refinado respectivamente.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados da determinação da viscosidade dinâmica dos óleos de girassol bruto e refinado.

Tabela 5.9 – Viscosidade dinâmica do óleo de girassol.

<b>Propriedade</b>	<b>Óleo de girassol refinado</b>	<b>Óleo de girassol bruto</b>
Viscosidade dinâmica a 40°C (cP)	34,52	31,67

Segundo MORETTO & FETT (1998) a viscosidade dos óleos vegetais aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos, sendo esta propriedade função das dimensões da molécula e de sua orientação. De acordo com os valores apresentados na Tabela 5.9, pode-se inferir que o óleo bruto apresenta em sua composição uma maior porcentagem de ácidos graxos insaturados, por apresentar uma viscosidade relativamente menor que o óleo refinado.

### 5.5. Análise cromatográfica do óleo de girassol.

As tabelas 5.10 e 5.11 apresentam os resultados das análises cromatográficas para a determinação da composição de ácidos graxos presentes nos óleos bruto e refinado respectivamente.

Tabela 5.10 – Resultado da análise composicional do óleo de girassol bruto.

Ácido graxo	Nomenclatura	Resultados (%)	Valores de referência* (%)
C 16:0	Palmítico	4	7
C 18:0	Esteárico	1,47	3,1
C 18:1	Oléico	49,02	14,6
C 18:2	Linoléico	45,35	73,9
Outros	-	0,11	1,44

\*PIGHNELLI,(2007) - variedade IAC – Iarama

Tabela 5.11 – Resultado da análise composicional do óleo de girassol refinado.

Ácido graxo	Nomenclatura	Resultados (%)	Valores de referência** (%)
C< 14	-	-	< 0,4
C 14:0	Mirístico	-	< 0,5
C 16:0	Palmítico	5,92	3,0 -10,0
C 16:1	Palmitoléico	-	< 1,0
C 18:0	Esteárico	2	1,0 - 10,0
C 18:1	Oléico	21,27	14,0 - 35,0
C 18:2	Linoléico	70,81	55,0 – 75,0
C 18:3	Linolênico	-	< 0,3
C 20:0	Araquídico	-	< 1,5
C 20:1	Eicosenóico	-	< 0,5
C 22:0	Behênico	-	< 1,0
C 22:1	Erúcico	-	< 0,5
C 24:0	Lignocérico	-	< 0,5
C 24:1	Tetracosenóico	-	< 0,5

\*\*ANVISA (2008)

Segundo MANDARINO (1992) a porcentagem de ácidos linoléico e oléico é de aproximadamente 90% do total dos ácidos graxos presentes no óleo de girassol, confirmadas pelas análises cromatográficas realizadas nos dois tipos de óleo estudados, sendo de 92,08% e 94,37% para o óleo refinado e bruto respectivamente.

A partir dos valores apresentados na Tabela 5.10 pode-se observar que o ácido graxo predominante no óleo de girassol bruto é o ácido oléico. CASTIGLIONI *et al.* (1997) afirmam que há uma relação inversa entre os ácidos graxos majoritários presentes no óleo de girassol, sendo fortemente influenciada pelas condições ambientais, em especial a temperatura, durante a fase de desenvolvimento das sementes. Em temperaturas elevadas por exemplo, ocorre aumento nos níveis de ácido oléico e diminuição nos níveis de ácido linoléico.

De acordo com as análises cromatográficas realizadas, o óleo bruto extraído das sementes de girassol cultivadas no Estado do Rio Grande do Norte, apresentou um índice de ácido oléico relativamente alto (49,02%), quando comparado ao óleo oriundo de sementes produzidas em outras regiões do país, explicado pelas diferenças climáticas existentes entre as regiões. PIGHNELLI (2007) obteve um índice de 14,6 % de ácido oléico na caracterização do óleo obtido das sementes de girassol da variedade IAC – Iarama cultivadas no Estado de São Paulo.

## ***5.6. Pirólise do óleo de girassol***

Nos ensaios de pirólise utilizando como reator um analisador termogravimétrico foram analisadas três razões de aquecimento (5, 10, 20°C/min). Os ensaios de pirólise permitiram a observação das temperaturas de decomposição dos óleos analisados em uma faixa de temperatura que variou de 25°C a 900°C. As Figuras 5.8 e 5.9 mostram o comportamento dos óleos de girassol refinado (com antioxidante) e bruto respectivamente, nas diferentes razões de aquecimento.

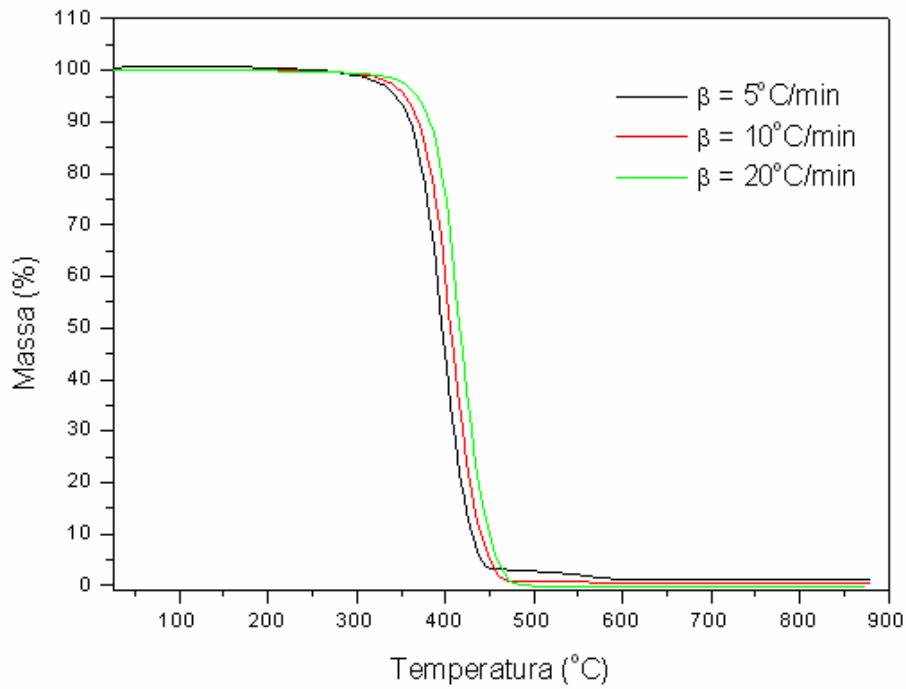


Figura 5.8 – Curvas TG do OGR em uma atmosfera de hélio.

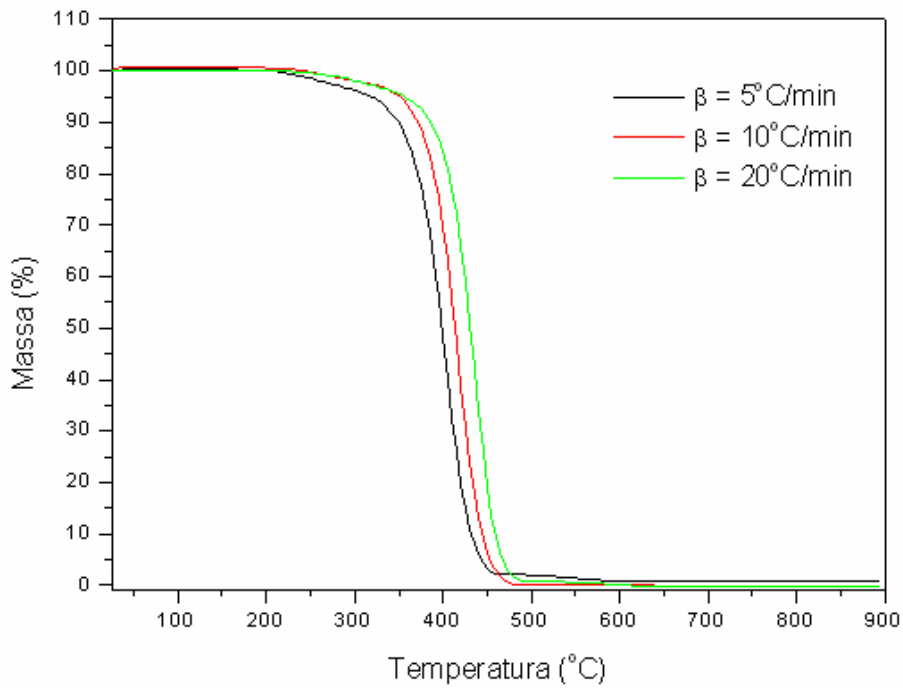


Figura 5.9 – Curvas TG do OGB em uma atmosfera de hélio.

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam respectivamente, o comportamento térmico do óleo de girassol refinado e bruto em uma atmosfera dinâmica de hélio. Observa-se no perfil



termogravimétrico que o óleo de girassol apresentou uma etapa principal de decomposição térmica, a qual pode se relacionar à volatilização e/ou decomposição do triglicerídeo.

As curvas termogravimétricas dos dois óleos apresentam perfis semelhantes com perda de massa total ocorrendo na faixa de 450 a 500 °C. Pode-se observar que um grande evento de decomposição ocorre entre 270° a 500°C para o óleo bruto e de 320° a 590°C para o óleo refinado, relativas à volatilização e/ou decomposição do óleo vegetal.

Segundo SUAREZ *et al.* (2007) o processo de pirólise de óleos vegetais inicia-se a 350 °C, nessas condições o triglicerídeo é decomposto, levando a formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos. Os cetenos e a acroleína, por serem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando a formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na seqüência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer decarbonilação ou decarboxilação. Na decarbonilação tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal. Na decarboxilação são gerados CO<sub>2</sub> e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações (SUAREZ *et al.* , 2007 ; SANTOS & FERREIRA, 1998).

As curvas TG das duas amostras de óleo apresentaram somente um estágio de decomposição, com perda total de massa, restando um resíduo menor que 1% em torno de 600°C. Nas curvas DTG (Figuras 5.10 e 5.11), são evidenciados os perfis dos picos que confirmam esse único estágio de decomposição.

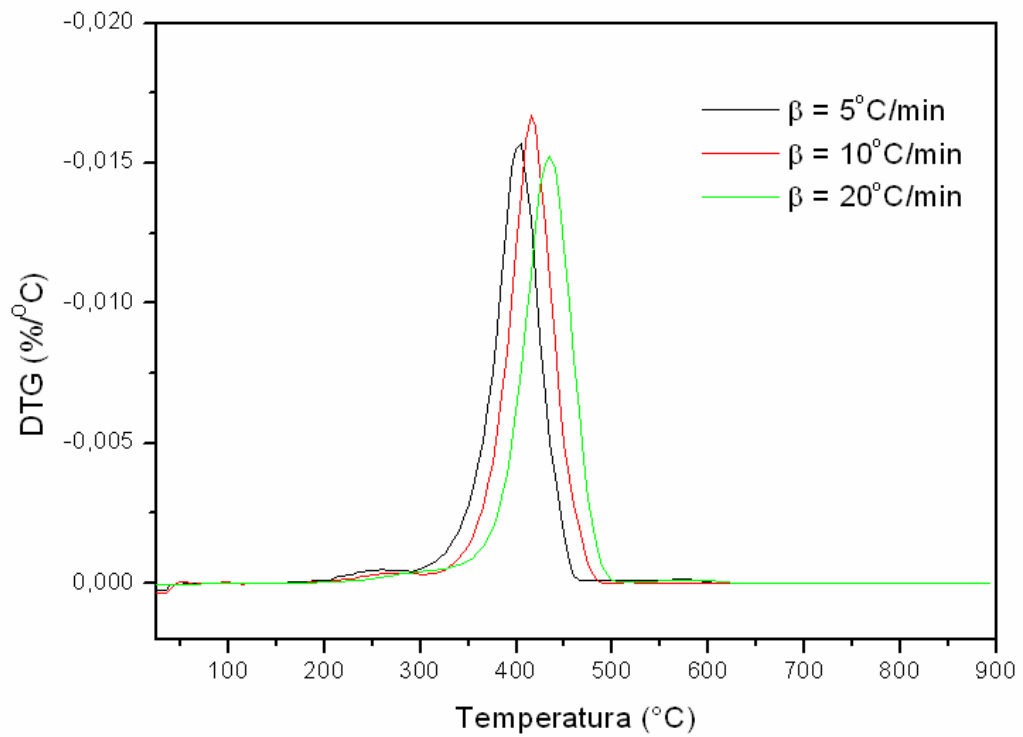


Figura 5.10 – Curvas DTG do óleo de girassol bruto.

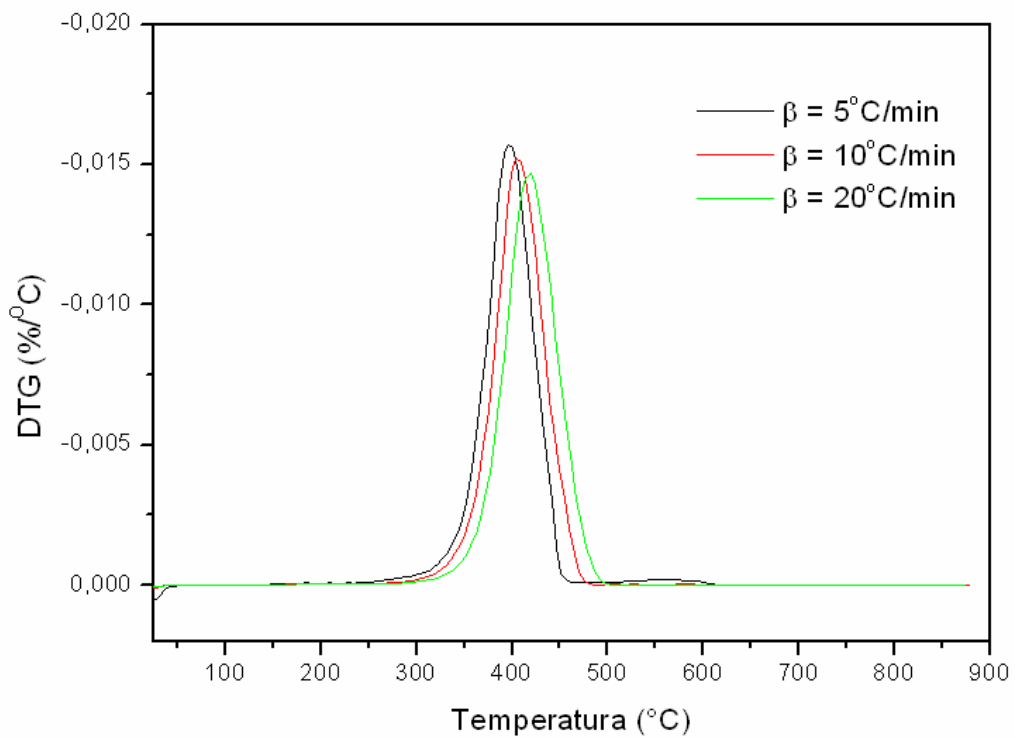


Figura 5.11 – Curvas DTG do óleo de girassol refinado.

### 5.6.1. Determinação dos parâmetros cinéticos

O tratamento cinético referente aos dados de perda de massa do óleo de girassol, foi realizado utilizando as curvas termogravimétricas obtidas nas razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C min<sup>-1</sup> com o software *STAR* da Mettler, utilizando o model-free kinetics (VYAZOVIKIN *et al.*, 1992). As equações do modelo apresentadas no item 2.7.3.1 estão inseridas na forma de algoritmos no software *STAR* desenvolvido pela Mettler. Neste caso a solução destes algoritmos consiste em se determinar para cada conversão valores da inclinação da reta obtida de  $\ln(\beta/T_\alpha)$  versus  $1/T_\alpha$  usando três razões distintas de aquecimento (5, 10 e 20°C min<sup>-1</sup>). Cada inclinação corresponde ao valor de  $-E_\alpha/R$  para aquela conversão. Assim se obtém os valores da energia de ativação aparente em função do grau de avanço na degradação do óleo de girassol. Dessa forma obtemos os dados de isoconversão e da energia de ativação aparente da reação de pirólise dos óleos em estudo.

A Figura 5.12 mostra a curva comparativa que relaciona a energia de ativação aparente em função da conversão.

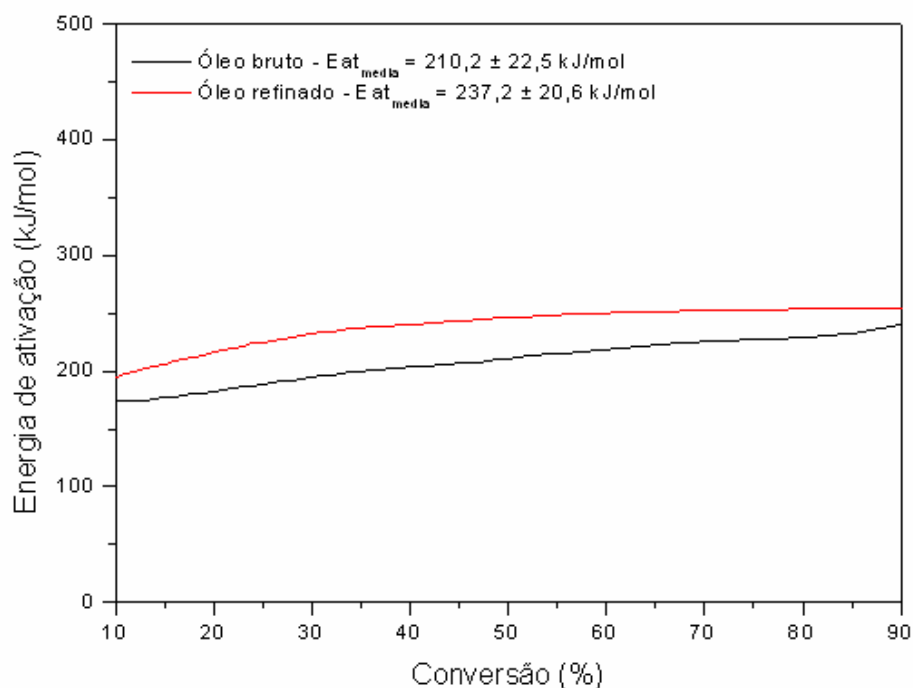


Figura 5.12 – Energia de ativação em função da conversão para o OGB e OGR

Pode-se observar que o óleo refinado apresentou uma maior energia de ativação aparente, da ordem de 237 kJ/mol, enquanto que o óleo de girassol bruto apresentou uma energia de ativação da ordem de 210 kJ/mol. Estes fatos podem estar relacionados a presença de um antioxidante no óleo de girassol refinado – o ácido cítrico, que poderia lhe conferir uma maior estabilidade e conseqüentemente uma energia de ativação mais elevada para que ocorra o processo de decomposição.

No processo de decomposição do óleo, a energia de ativação varia ao longo das conversões, essa variação está apresentada na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Energia de ativação para diferentes conversões.

<b>Conversão (%)</b>	<b>Energia de ativação (OGB) (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Energia de ativação (OGR) (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>
10	174,02	195,2
20	184,93	220,21
30	194,57	232,17
40	203,92	240,22
50	210,81	246,69
60	218,68	250,37
70	225,56	252,79
80	229,12	253,84

O valor da energia de ativação obtido encontra-se compatível com o valor da energia de ativação aparente encontrado por SANTOS *et al.* (2005)b, para o óleo de girassol comercial sem antioxidantes, tal valor foi igual a 207,7 kJ mol<sup>-1</sup>.

As Tabelas 5.13 e 5.14 mostram, respectivamente, os dados de isoconversão para as amostras de óleo de girassol refinado e bruto. Observar-se na Tabela 5.13, por exemplo, que para degradar 70% de óleo de girassol refinado em 60 minutos são necessários aproximadamente 365°C. Já nas mesmas condições de tempo e conversão, a temperatura necessária para degradar o óleo de girassol bruto é de aproximadamente 357°C (Tabela 5.14).

Tabela 5.13 – Dados de isoconversão para o óleo de girassol refinado.

$\alpha$ (%)												
Tempo (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	99	
<b>10,0</b>	340,96	355,58	364,77	371,54	377,74	383,91	390,46	398,22	409,29	418,01	438,2	
<b>20,0</b>	330,02	345,22	354,83	361,72	367,99	374,12	380,57	388,14	398,87	407,02	426,35	
<b>30,0</b>	323,80	339,32	349,16	356,11	362,42	368,53	374,92	382,39	392,92	400,76	419,6	
<b>40,0</b>	319,47	335,2	345,19	352,2	358,53	364,62	370,97	378,36	388,77	396,38	414,89	
<b>50,0</b>	316,15	332,04	342,15	349,19	355,54	361,62	367,94	375,27	385,58	393,03	411,28	
<b>60,0</b>	313,46	329,48	339,69	346,75	353,12	359,19	365,48	372,77	383,00	390,31	408,36	
<b>70,0</b>	311,21	327,34	337,62	344,71	351,09	357,14	363,42	370,67	380,83	388,03	405,9	
<b>80,0</b>	309,28	325,49	335,84	342,95	349,34	355,39	361,65	368,86	378,96	386,07	403,79	
<b>90,0</b>	307,58	323,87	334,28	341,41	347,81	353,85	360,09	367,28	377,32	384,35	401,95	
<b>100,0</b>	306,07	322,43	332,89	340,03	346,44	352,47	358,7	365,87	375,87	382,81	400,3	
<b>110,0</b>	304,71	321,13	331,64	338,8	345,21	351,24	357,45	364,59	374,56	381,44	398,82	
<b>120,0</b>	303,47	319,95	330,51	337,67	344,09	350,11	356,32	363,44	373,36	380,18	397,47	

Tabela 5.14 – Dados de isoconversão para o óleo de girassol bruto.

$\alpha$ (%)												
Tempo (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	99	
<b>10,0</b>	332,41	349,01	359,12	366,5	372,66	378,57	385,06	392,54	403,62	414,07	435,22	
<b>20,0</b>	320,50	336,99	347,5	355,15	361,46	367,57	374,17	381,58	392,84	403,83	424,74	
<b>30,0</b>	313,75	330,17	340,89	348,69	355,08	361,3	367,97	375,33	386,69	397,98	418,75	
<b>40,0</b>	309,06	325,43	336,29	344,18	350,63	356,93	363,64	370,97	382,4	393,89	414,56	
<b>50,0</b>	305,46	321,8	332,77	340,74	347,23	353,58	360,32	367,63	379,11	390,76	411,35	
<b>60,0</b>	302,56	318,87	329,92	337,95	344,47	350,86	357,64	364,93	376,44	388,21	408,75	
<b>70,0</b>	300,13	316,41	327,54	335,61	342,16	348,59	355,38	362,66	374,20	386,08	406,56	
<b>80,0</b>	298,04	314,3	325,49	333,6	340,17	346,63	353,45	360,7	372,28	384,24	404,68	
<b>90,0</b>	296,21	312,45	323,69	331,84	338,43	344,92	351,75	358,99	370,59	382,63	403,03	
<b>100,0</b>	294,58	310,8	322,09	330,27	336,88	343,39	350,23	357,47	369,08	381,19	401,56	
<b>110,0</b>	293,12	309,32	320,65	328,86	335,49	342,02	348,87	356,09	367,73	379,9	400,23	
<b>120,0</b>	291,79	307,98	319,34	327,57	334,22	340,77	347,63	354,85	366,5	378,72	399,03	

Analisando as Tabelas 5.13 e 5.14 verifica-se que são requeridas temperaturas mais baixas para degradar o óleo de girassol bruto do que para o óleo de girassol refinado. Dessa forma, os dados de isoconversão revelam-se como uma poderosa ferramenta quando se deseja estimar a temperatura necessária para se degradar uma determinada quantidade de óleo em função do tempo e podem servir como parâmetros de partida para o projeto de reatores pirolíticos.

Uma avaliação comparativa entre os diferentes óleos permite a escolha daquele que apresente maiores potencialidades como insumo. Sendo fundamental o conhecimento do comportamento térmico e dos parâmetros cinéticos da biomassa avaliada durante o processo de termoconversão. As técnicas de análises térmicas, em particular a Análise

Termogravimétrica (TG) e a Análise Termogravimétrica Derivada (DTG), permitem a obtenção de tais informações de maneira simples e rápida (SEYE *et al.*, 2000).

---

## **CAPÍTULO 6**

## **CONCLUSÕES**

---

## 6. Conclusões

- Com os resultados das análises, pode-se confirmar o alto potencial da variedade Catissol produzida no Rio Grande do Norte para a produção de óleo vegetal, matéria-prima para a indústria de biocombustível, tanto pelos resultados em rendimento em óleo quanto pelas características físico-químicas apresentadas.
- De acordo com o que foi observado, conclui-se que é incontestável a necessidade de utilização de solventes para a extração do óleo vegetal, visto que no processo de extração mecânica obtem-se baixos valores de óleo recuperado. O emprego de solventes tem a vantagem de garantir um bom desengorduramento do grão e da torta.
- O tempo ótimo no processo de extração por solvente é de 6 horas, para os dois solventes avaliados.
- A partir dos estudos de extração realizados, pode-se constatar o potencial do etanol como solvente para a extração do óleo de girassol. Para sistemas integrados de usina de beneficiamento do óleo e usina de produção de biocombustíveis.
- Embora o álcool etílico apresente um maior ponto de ebulição, o que indica um maior consumo energético do processo, a extração do óleo em laboratório apresentou rendimentos superiores aos do hexano. Uma análise econômica, simulando o processo industrial apresentaria de forma mais clara o quanto o uso do solvente renovável seria mais dispendioso.
- A partir dos resultados obtidos nos ensaios de pirólise, observa-se que o óleo de girassol apresenta uma etapa principal de decomposição térmica iniciada a 350°C, a qual pode ser relacionada ao início da decomposição do triglicerídeo para a formação de ácido graxos, ácidos graxos em hidrocarbonetos.
- Para o processo de pirólise, o óleo extraído com etanol seria diretamente utilizado em um reator pirolítico para a obtenção de biocombustível.



- Os resultados obtidos por TG em atmosfera inerte evidenciaram com clareza o comportamento térmico dos óleos bruto e refinado utilizados. Com a utilização destes métodos foi possível determinar a estabilidade desses óleos e a energia de ativação das reações de decomposição térmica do óleo de girassol que ocorrem nessa faixa de temperatura.

---

## **CAPÍTULO 7**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## 7. Referências Bibliográficas

AGUIAR, R. H., *Avaliação de girassol durante o armazenamento, para uso como semente ou extração de óleo*. 2001, 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas .

ALENCAR, J.W., ALVES, P. B., CRAVEIRO, A. A., Pyrolysis of tropical vegetable oils – *Journal of Agricultural Food Chemistry*, n.31 (6), p.1268-1270, 1983.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. < <http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em junho de 2008.

BAGNIS, C. G. *Isolado protéico de girassol – obtenção e propriedades*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). 1984. 111f. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola. São Paulo. Campinas.

BARROS, R. *Energia para um Novo Mundo*. 2 ed . Rio de Janeiro: Monte Castelo Idéias Ltda. 160f. 2007.

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

BROCK, J.; NOGUEIRA, M.R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. *Ciência e tecnologia de alimentos*, n. 28(3), p.564-570, 2008.

CASTIGLIONI, V. B. R.; BALLA, A.; CASTRO, C.; SILVEIRA, J. M. *Fases de desenvolvimento da planta de girassol*. Londrina: EMBRAPA, CNPSo. Documento n.59, 1997.

CASTRO, C. Produção de Alimentos X Energia: Estudo de caso do óleo de girassol. Disponível em < [www.iea.usp.br/iea/online/midiateca/castroalimentosxenergia.pdf](http://www.iea.usp.br/iea/online/midiateca/castroalimentosxenergia.pdf) > Acesso em setembro de 2009.

CARRÃO-PANIZZI, M. C.; MANDARINO, J. M. G. *Girassol: derivados protéicos*. Londrina: EMBRAPA, CNPSo. Documento, n.74, 1994.

CARVALHO, A. V., GARCIA, N. H. P., WADA, J. K. A. Caracterização físico-química e curvas de solubilidade protéica de sementes, amêndoas fermentadas e torradas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*). *Brazilian Journal of Food Technology* v.8, n.2, p.127-134, 2005.

CATI – Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. < [http://www.cati.sp.gov.br/Cati/\\_produtos/SementesMudas/cultivares/GIRASSOL-CATISSOL01.pdf](http://www.cati.sp.gov.br/Cati/_produtos/SementesMudas/cultivares/GIRASSOL-CATISSOL01.pdf) >. Acesso em outubro de 2009.

CHU, Y. H.; KUNG, Y. L. A study on vegetable oil blends. food chemistry, *Elsevier Science*, vol. 62, no.2, p.191-195, 1998. (In: SOUZA, C. D. D., . *Regeneração térmica de argilas comerciais para reutilização na clarificação de óleo de soja*. 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.)

CIENFUEGOS F.; VAITSMAN D. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2000.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetics parameters from thermogravimetric data, *Nature*, v. 201, p.68-69, 1964.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. <<http://www.conab.gov.br>> acessado em dezembro de 2008.

CRNKOVIC, P. C. G. M. *Análise termogravimétrica para a determinação de fatores que afetam a eficiência de sorção de SO<sub>2</sub> por calcários na combustão de carvões*. (Tese de Doutorado). 2003. 127 p. Universidade de São Paulo, São Paulo.

DRUMMOND, A.R.F.; GAZINEU, M.H.P.; ALMEIDA, L.; SOUTO MAIOR, A. Metanol e etanol como solventes na extração de óleo de mamona. *In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL*, 2006.

EMBRAPA – Tecnologias da produção de girassol. Disponível em <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaogirassol/>> Acesso em : junho de 2008.

EMATER. <<http://www.rn.gov.br/sistemnoticias/noticias.asp?idnoticia=13093>> Acesso em: novembro de 2008.

EMPARN. < [http://www.emparn.rn.gov.br/links/noticias/jan09/noticia\\_jan01.html](http://www.emparn.rn.gov.br/links/noticias/jan09/noticia_jan01.html)> acesso em março de 2009.

ESTEVES, W.; GOLÇALVES, L.; ARELLANO, D. B. Compilação da Metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos. FEA, UNICAMP, 1995.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química*, v.27, p.111-119. 2002.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Polymer Letters*, v.4, p.323-328, 1966.

FORTES, I. C. P.; BAUGHB, P. J.; *Journal of Brazilian Chemical Society.*, v. 10, 469, 1999.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A. ; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. *Princípios das operações unitárias*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FREITAS, S. P.; MONTEIRO, P. L.; LAGO, R. C. Extração do óleo da borra de café solúvel com etanol comercial. *1º Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil*, 2000, Poços de Caldas. In: v. 2. p. 740-743.

FROEHNER S., LEITHOLD J. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Química Nova*. V.30, n.8, p. 2016-2019, 2007.

GANDHI, A. P. et al. Studies on alternative solvents for the extraction of soybean oil. *International Journal of Food Science and Technology*, v.38, p.369-375, 2003.

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

GONZALEZ, W. A.; NUNES, P.P.; FERREIRA, M.S.; MARTINS, E.P.; REGUERA, F.M.; PASTURA, N.M.R. Biodiesel a partir de óleos vegetais *In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL,-, 3, 2000/2003 , Anais Campinas.*

GOMIDE, R. *Operações Unitárias – Operação com Sistemas de Sólidos Granulares*. v. 1. São Paulo: Reynaldo Gomide, 1983.

HRON, R. J., KOLTUN, S. P. An aqueous ethanol extraction process for cottonseed oil, *Journal American Journal of the American Oil Chemist's Society*, v.61, n. 9, p.1457- 1460, 1984.

HRON, R. J., KOLTUN, S. P., GRACI JR, A. V. Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. *Journal American Journal of the American Oil Chemist's Society*, v. 59, n.9, p.674– 684, 1982.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, 3ª ed.v.1. São Paulo: IMESP, 1985.

IANOSHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, v.26, p.17-24, 1980.

KHALIL, C. N. As tecnologias de produção de biodiesel *In:O futuro da indústria: Biodiesel - Coletânea de artigos – Brasília MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Brasília, 2006. p. 83-90.*

LEITE, R. M. V. B. C.; CASTRO, C.; BRIGHENTI, A. M.; OLIVEIRA, F. A.; CARVALHO, C. G. P.; OLIVEIRA, A.C.B. – Indicações para o cultivo de girassol nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás e Roraima – Comunicado técnico n. 78, EMBRAPA Londrina PR fevereiro, 2007.

LEIVA, C. R. M. *O emprego da termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis*. 2005. 102f. Dissertação (Mestrado Engenharia mecânica). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos.

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

LIRA, M. A; CARVALHO, H.W.L.; CARVALHO, C.G.P.; LIMA, J.M.P.; MEDEIROS, A.A. – Avaliação de Cultivares de Girassol no Estado do Rio Grande do Norte. EMPARN- Empresa de Pesquisa Agropecuária do RN , Artigos científicos, 2007.

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

MANDARINO, J. M. G. Características bioquímicas e nutricionais do óleo e do farelo de girassol. EMPRAPA-CNPSo, Documentos n.52 , 25p. Londrina, 1992.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - Plano Nacional de Agroenergia, Brasília DF, 2005.

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

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, n.11, p.1300-1311, 2007.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L.A.G., GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comercial. *Revista Química Nova*. V.31, n. 5 ,p.1053-1057, 2008.

MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário  
<<http://www.mda.gov.br/portal/index/show/index/cod/134/codInterno/15763>> Acesso em dezembro de 2008

MEHER, L.C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification —a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, pp. 248–268, 2006.

MELO, K. C. *Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água*. 2008. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MESA, J. M., ROCHA, J. D., OLIVARES, E. BARBOZA, L. A., BROSSARD, L. E., JUNIOR, L. E. B. Pirólise rápida em leito fluidizado: Uma opção para transformar biomassa em energia limpa. *Revista Analytica*, n.3, p.32-36, maio 2003.

MORETTO, E.; FETT, R. *Óleos e gorduras vegetais (Processamento e análises)*. Florianópolis: Editora da UFSC, 1986.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos Vegetais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2, 2005, Varginha-MG, *Anais*, Varginha, 2005 p547-551.

NIP, W. K. Development and storage stability of drum dried guava and papaya-taro flakes. *Journal of Food Science*, v. 44(1), p.222-225, 1979.



O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils, Formulating and Processing for Applications*. Technomic Publishing Company, Inc.; Lancaster, Pennsylvania, 1998, 694 p. (In: SOUZA, C. D. D., . *Regeneração térmica de argilas comerciais para reutilização na clarificação de óleo de soja*. 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.)

OLIVEIRA, C. G. *Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – Experimentos cinético e simulação do processo industrial*. 2001. 164f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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

OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, O. V. Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa – Documentos EMBRAPA. 2004

OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M. H. *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Ed. Manole, 2006.

OZAWA, T. A new method of thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.38, p. 1881-18886, 1965.

PIGHINELLI, A. L. M. T. *Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para a produção de biodiesel via catálise básica*. 2007. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

QUIRINO, R. *Estudo do efeito da presença de alumina dopada com  $TiO_2$  e  $ZrO_2$  no craqueamento do óleo de soja*. 2006. 67f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Química Nova*, v.29, n. 4, p.755-760, 2006.

RAO, R. K., KRISHNA, M. G., ZAHEER, S. H., ARNOLD, L. K. Alcoholic extraction of vegetable oil. I. Solubilities of cottonseed, peanut, sesame, and soybean oils in aqueous ethanol. *Journal of the American Oil Chemist's Society* .v.32, p.420-423 ,1954.

REDA, S. Y., *Estudo Comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico*. 2004. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

REDA, S. Y., CARNEIRO, P. I. B. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. *Revista Analytica* , n. 27 , p 60-67, 2007.

REYES, F. G. R.; GARIBAY, C.B.; UNGARO, M.R.G.; TOLEDO, M.C.F. *Girassol: cultura e aspectos químicos, nutricionais e tecnológicos*. Campinas: Fundação Cargil, 1985.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E.A.G.; *Química de Alimentos*. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher Ltda. 2004.

RIBEIRO J. L., CARVALHO C. G. P.; Girassol (*Helianths annus L.*) na região Meio-Norte do Brasil para produção de biodiesel. Comunicado Técnico nº188. Embrapa, 2006 .

RODRIGUES, J. P., *Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo*. 2007. 61f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

SAEED, M.; CHERYAN, M. Sunflower protein concentrates and isolates low in poliphenols and phytate. *Journal of Food Science*, Chicago, v.53, n.4, p.1127-1131, 1988.

SANTOS, J. C. O.; DANTAS, J. P.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. Thermal stability of commercial edible oils by thermogravimetry. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2, 2005, Varginha-MG, *Anais*, Varginha, 2005, p.624-629.(a)

SANTOS, J. C. O.; DANTAS, J. P.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. Kinetic Parameters on Thermal Degradation of Edible Vegetable Oils by Thermogravimetric Data In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2, 2005, Varginha-MG, *Anais*, Varginha, 2005, p.582-586.(b)

SANTOS, F. C.; FERREIRA, J. C. N. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. *Química Nova*, n. 21(5), p.560-563, 1998.

SEILER, G. J. Anatomy and morfology of sunflower, 1997. In: Vieira, O. V. Ponto de maturação ideal para colheita do girassol visando alta qualidade da semente. 93f. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Agronomia, Departamento de Fitotecnia e fitossanitarismo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3, 2000 Campinas. *Anais*. São Paulo.

SHREVE, R. N.; BRINK JR. J. A. *Indústria de processos químicos*. 4ª ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara-Koogan S.A., 1997.

SILVA, C. A. Produção de Biodiesel a partir de óleo de girassol bruto In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2, 2005, Varginha-MG, *Anais*, Varginha, 2005, p. 853-857.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L.C.; PILÓ-VELOS, D.; A pirólise como técnica analítica. *Química Nova*, v.30, n.6, p.1543-1552, 2008.

SINEIRO, J., DOMÍNGUEZ, H., NÚÑEZ, M. J., LEMA, J. M. Ethanollic extraction of sunflower oil in a pulsing extractor. *Journal American Journal of the American Oil Chemist's Society* , v..75, n..6 ,1998.

SINGH, J.; BARGALE, P. C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of food engineering*, v.43, p.75-82, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5ª. Edição. Editora Bookman, 2002.

SOLOMONS, T.W.; FRYHLE, C.B. Química Orgânica I. Volume 1, 8ª edição. Rio de Janeiro. Editora LTC. 2005.

SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, J.C.O.; PRASAD, S.; SILVA, M. C. D.. Thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.21, n.2, p.265-273, 2004.

STORCH, T. T.; CRUZ, J. M.; GETTENS, C. S.; OLIVEIRA, T. P.; SILVA, M. T. Grau de acidez em óleo de girassol por prensagem. *In: XVII Congresso de Iniciação Científica e X Encontro de Pós-Graduação*. Pelotas. Rio Grande do Sul. 2008

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n.8, p.2068-2071, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETHI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*. v.30, n.3, p.667-676, 2007.

TELLES, M. M. *Caracterização dos grãos, torta e óleo de três variedades de girassol (Helianthus annus L.) e estabilidade do óleo bruto*. 2006. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos). Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VIEIRA, J. N. S. Agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil *In: O futuro da indústria: Biodiesel - Coletânea de artigos* – Brasília MDIC – Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Brasília, 2006. p. 37-48

VIEIRA, O. V. *Ponto de maturação ideal para colheita do girassol visando alta qualidade da semente*. 2005. 93f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

VRÂNCEANU, A. V. El girassol. Madri: Editora Mundi Prensa, 1977. 375p. In: VIEIRA, O. V. *Ponto de maturação ideal para colheita do girassol visando alta qualidade da semente*. 2005. 93f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

VYAZOVKIN, S.; LESNIKOVICH, A. I. *Russ. J. Phys. Chem.*, v. 62, p. 2949, 1988.

VYAZOVKIN, S.; GORYACHKO, V., Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method, *Thermochim. Acta*, v. 194, p. 221, 1992.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments. *Analytical Chemistry Acta*, v. 355, p. 175-180, 1997.

VYAZOVKIN, S.; WRIGHT, C. A., Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochim. Acta*, v. 340, p. 53-68, 1999.

WOERFEL, J. B. *Extraction*. (In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M. H.; *Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos*. São Paulo: Ed. Manole, 2006.)

WUST, E. *Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos*. 2004. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional do Paraná, Blumenau.

YOUNG, S., SENSOZ, S., KOÇKAR, O. M. Characterization of pyrolysis oil produced in the slow Pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. *Biomass and Bioenergy*, n.20, p.141-148, 2001.

---

## **CAPÍTULO 8**

### **ANEXOS**

---

## 8. Anexos

Anexo 8.1 – Tempos de retenção dos padrões cromatográficos.

<b>Ácidos graxos</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
Ácido palmítico	44,631
Ácido esteárico	60,102
Ácido oléico	62,385
Ácido linoléico	66,820

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)