

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



Estudo do *Crambe Abyssinica* como fonte de matérias
primas oleaginosas: óleo vegetal, ésteres metílicos e
bio-óleo

Bruna Onorevoli

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Março de 2012

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Estudo do *Crambe Abyssinica* como fonte de matérias
primas oleaginosas: óleo vegetal, biodiesel e bio-óleo

Bruna Onorevoli

Dissertação realizada sob orientação da Prof^a. Dr^a.
Elina Bastos Caramão e co-orientação da Prof^a. Dr^a.
Rosângela Assis Jacques, apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul em
preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2012

A presente dissertação foi realizada pela autora, orientada pela Prof^a Dra. Elina Bastos Caramão, com algumas colaborações de colegas da UFRGS, no período entre junho de 2010 e fevereiro de 2012, o trabalho foi desenvolvido no laboratório E202, D200 e CA102 do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Uma parte dos experimentos (extração sob altas pressões e transesterificação supercrítica) foi realizada no NUESC da Universidade Tiradentes, Aracaju, SE. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão

Orientadora

Bruna Onorevoli

Mestranda

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Ciência dos Materiais e aprovada na sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMT).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Elton Franceschi (UNIT/ARACAJU/SE)

Prof. Dr. Dimitrios Samios (IQ/UFRS)

Prof^a. Dr^a. Naira Balzaretto (IF/UFRGS)

Prof^a. Dra. Naira Balzaretto.

Coordenadora do PGCIMAT

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, por seu grande apoio e incentivo em todas as horas, além de sua dedicação e carinho; e um agradecimento especial ao meu pai (*in memorium*), que sempre se fez presente de alguma forma.

À Prof^a. Dr^a. Elina Bastos Caramão pela sua orientação e ensinamentos, além de sua confiança e apoio ao longo desta trajetória.

À Prof^a. Dr^a. Rosângela Jacques pela atenção e colaboração.

À Prof^a. Dr^a Maria Regina Rodrigues, à Prof^a. Dr^a Laiza Krause e à Prof^a. Lisiane Freitas pelo suporte e ensinamentos.

À Marcia Manique, por sua grande ajuda e amizade.

À Marcia Brasil, Maria Elisabete Machado, Candice Faccini e Isadora Dalla Vecchia, pela ajuda e apoio prestados à parte experimental do meu trabalho, como também aos demais colegas, que de certa forma colaboraram.

Aos ICs Franciela A. Soares e Hermann Gehlen pela dedicação e comprometimento.

À equipe do LAMAT e à Fabiana Grosser pela disponibilidade de realizar as análises de TGA e Infravermelho.

Ao Prof. Claudio Dariva e Prof. Elton Franceschi, pela oportunidade de conhecer novas técnicas na Universidade Tiradentes, em Aracaju, e seus ensinamentos; como também ao Wilson Linhares, Anderson de Jesus e Fernando Silva pela grande ajuda prestada.

Aos meus amigos, que sempre se fazem presente.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e aos professores do Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais pela contribuição à minha formação, em especial à Professora Naira Balzaretto.

Aos professores membros da Banca de Avaliação deste trabalho por aceitar o convite e suas valiosas contribuições.

À CNPq e a CAPES, pelo financiamento.

“O impossível é o possível que nunca foi tentado. Chega a quem caminha!”

(Charles Chaplin)

“No fim tudo dá certo, e se não deu certo é porque ainda não chegou ao fim”

(Fernando Sabino)

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

TRABALHOS APRESENTADOS:

- ✓ Onorevoli, B.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B. **Caracterização preliminar do bio-óleo produzido pela pirólise de biomassa de Crambe Abyssinica**. Trabalho apresentado durante o 16º Encontro Anual de Química Analítica (ENQA), realizado entre 23 e 26 de Outubro de 2011, em Campos do Jordão – SP.

- ✓ Onorevoli, B. **Extração de óleo de crambe**. Trabalho apresentado no 2º Encontro PROCAD UFRGS/UNIT UFRGS/PGCIMAT e UNIT/PPGEP, realizado entre 26 e 27 de Maio de 2011, na UFRGS, em Porto Alegre – RS.

- ✓ Schultz, F.M.; Bucker, F.; Krause, L.C.; Godoy, G.; Onorevoli, B.; Prado, G.R.; Colla; T.S.; Caramão, E.B.; Bento, F.M. **Degradação de Biodiesel de Soja (B100) por Bactérias e fungos filamentosos**. Trabalho apresentado durante o 4º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, realizado entre 5 e 8 de Outubro de 2010, em Belo Horizonte – MG.

- ✓ Onorevoli, B.; Cunha, M.E.; Maciel, G.P.S.; Faccini, C.S.; Caramão, E.B. **Caracterização preliminar do bio-óleo produzido pela pirólise de biomassa de cambre abyssinica**. Trabalho apresentado durante o Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (SIMCRO), realizado entre 14 e 16 de Setembro de 2010, em Capos do Jordão – SP.

- ✓ Cazarolli, J.C.; Bucker, F.; Krause, L.C.; Maciel, G.P.S.; Onorevoli, B.; Caramão, E.B.; Bento, F.M. **Suscetibilidade do biodiesel de sebo bovino a biodegradação pelo fungo *paecilomyces* sp.** Trabalho enviado para a 6º Jornada de Iniciação Científica – Meio Ambiente – FZBRS/FEPAM, realizado entre 17 e 20 de Agosto de 2010, em Porto Alegre – RS.

- ✓ Manique, M.C.; Faccini, C.S.; Almeida, S.R.; Georges, F.; Onorevoli, B.; Caramão, E.B. **Processo de purificação de biodiesel de óleo residual de fritura:**

uso da cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo. 15° Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA) e 3° Congresso Iberoamericano de Química Analítica, realizado entre 18 e 21 de Outubro de 2009, em Salvador – BA.

ARTIGOS ACEITOS:

✓ Manique, M.C.; Faccini, C.S.; Onorevoli, B.; Benvenuti, E.V.; Caramão, E.B. **Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil.** Fuel 92 (2012) 56–61.

ARTIGOS SUBMETIDOS:

✓ Caramão, E.B.; Manique, M.C.; Onorevoli, B.; Melecchi, M.I. **Evaluation of a methodology of FAME purification using adsorption on rice husk ash (RHA).** Energy & Fuels

✓ Cazarolli, J.C.; Bücken, F.; Manique, M.C.; Krause L.C.; Maciel, G.P.S.; Onorevoli, B.; Caramão, E.B.; Cavalcanti, E.H.S.; Samios, D.; Peralba, M.C.R.; Bento, F.; M. **Suscetibilidade do biodiesel de sebo bovino à contaminação por *Pseudallescheria boydii*.** Revista Brasileira de Biociências.

SUMÁRIO

	pag
DECLARAÇÃO DE AUTORIA	iii
AGRADECIMENTOS	v
TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO	5
1.1.1 Objetivo Geral	5
1.1.2 Objetivos Específicos	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 BIOMASSA	8
2.2 <i>CRAMBE ABYSSINICA</i>	11
2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	16
2.3.1 Métodos Clássicos de Extração (Prensagem mecânica e Soxhlet)	16
2.3.2 Extração por Fluido Supercrítico (SFE)	18
2.4. BIODIESEL	23
2.4.1 Produção de Biodiesel por Transesterificação Catalítica (ácida e alcalina)	28
2.4.2 Produção de Biodiesel por Transesterificação Supercrítica	31
2.4.3 Caracterização do Biodiesel	34
2.5. TRANSFORMAÇÃO DA BIOMASSA	34
2.5.1 Pirólise	34
2.5.2 Bio Óleo	36
2.6 ANÁLISE INSTRUMENTAL DE BIODIESEL, BIO-ÓLEO E BIOMASSA	38
2.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	39
2.6.2 Espectroscopia no Infravermelho (IR)	39
2.6.3 Cromatografia Gasosa	40
2.6.3.1 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC):	40
3. EXPERIMENTAL:	42

3.1 MATERIAIS	43
3.1.1 Amostras	43
3.1.2 Reagentes, Solventes, Padrões	43
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DE GRAMBE	43
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	43
3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IR)	44
3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO	44
3.3.1 Extração por Prensagem	44
3.3.2 Extração por Soxhlet	45
3.3.3 Extração por Fluido Supercrítico	45
3.4 DERIVATIZAÇÃO DO ÓLEO	46
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	47
3.5.1 Índice de Acidez	48
3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho (IR)	48
3.5.3 Caracterização dos Ácidos Graxos Totais	49
3.5.3.2 Análise Qualitativa em GC/MS	49
3.6 CARACTERIZAÇÃO DA TORTA: TGA	49
3.7 BIODIESEL	49
3.7.1 Catálise Alcalina e Catálise Ácida	50
3.7.2 Transesterificação Supercrítica: Planejamento	51
3.7.3 Caracterização do Biodiesel	53
3.7.3.1 Índice de Acidez	53
3.7.3.2 Determinação do Teor de Ésteres	54
3.8 PIRÓLISE RÁPIDA	55
3.8.1 Equipamento	55
3.8.2 Procedimento Experimental	56
3.8.3 Caracterização do Bio-Óleo	57
3.8.3.1 Extração da Água	58
3.8.3.2 Caracterização do Bio-Óleo por GC/MS	58
3.8.3.3 Caracterização do Bio-Óleo por GC×GC/TOFMS	59
3.9. RESUMO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DE GRAMBE: TGA E IR	62
4.2 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DE GRAMBE	64
4.2.1 Extração sob Altas Pressões	64

4.2.2 Comparação entre os Métodos de Extração Empregados	66
4.2.3 Análise do Óleo Obtido em cada Processo	67
4.2.3.1 Índice de Acidez do Óleo	67
4.2.3.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho (IR)	67
4.2.3.3 Análise do Óleo de Crambe por GC/MS	68
4.2.4 Caracterização da Torta Residual da Extração do Óleo	72
4.3 Produção de Ésteres Metílicos a partir do Óleo de semente de crambe	75
4.3.1 Análise de Ésteres Totais: GC/FID e GC/MS	75
4.3.2 Índice de Acidez	77
4.4 PIRÓLISE DAS TORTAS RESIDUAIS DO CRAMBE	77
4.4.1 Caracterização do Bio-Óleo	79
4.4.1.1 Análise Qualitativa e Semi Quantitativa por GC/MS	79
4.4.1.1 Análise Qualitativa e Semi Quantitativa por GC×GC/TOFMS	82
5. CONCLUSÕES	93
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
ANEXOS	112
ANEXO I	113
ANEXO II	114
ANEXO III	115

LISTA DE FIGURAS

	pag
Fig. 1	Fração da biomassa usada em diferentes regiões do mundo 10
Fig. 2	Fontes de Energia Primária no Cenário Mundial (%) compreendida entre os anos de 1971 e 2050 10
Fig. 3	(a) Foto da planta <i>Crambe Abyssinica</i> com flores (b) Detalhe do óleo e das sementes 12
Fig. 4	Variação do rendimento da extração supercrítica em função do tempo e da massa de solvente extrator usada 22
Fig. 5	Projeção da produção brasileira de Biodiesel. 27
Fig. 6	Área de cultivo de oleaginosas para produção de Biodiesel. 28
Fig. 7	Evolução da produção de biodiesel no Brasil 29
Fig. 8	Vista geral da unidade de produção de biodiesel a alta temperatura em modo contínuo. 51
Fig. 9	(a) Vista da parte interna do forno e (b) Detalhe do frasco coletor da amostra 52
Fig. 10	(a) Equipamento de Pirólise; (b) Desenho do reator dentro do forno de pirólise; (c) Desenho discriminando as partes do reator de quartzo; (d) Foto do reator com as dimensões do mesmo e (e) Foto de um experimento de pirólise em andamento 56
Fig. 11	Organograma do trabalho experimental desenvolvido nesta Dissertação 60
Fig.12	Análises preliminares da semente de crambe: (a) Espectro de IR e (b) Termograma obtido por TGA 63
Fig. 13	Curva cinética para a extração de óleo de semente de crambe com propano sob elevadas pressões 64
Fig. 14	Influência da vazão de solvente na extração por fluido pressurizado de óleo de semente de crambe, usando-se a temperatura de extração de 40 °C. 65
Fig. 15	Espectros de IR para a semente de crambe e para o óleo da prensagem da semente de crambe 68
Fig. 16	Cromatogramas do Íon Total (TIC) dos óleos de semente de crambe derivatizado com metanol/BF ₃ , obtidos por: (a) prensagem, (b) extração por soxhlet e (c) extração com propano pressurizado. 69
Fig. 17	Distribuição das áreas percentuais para os principais compostos identificados nos óleos de semente de crambe estudados. 71
Fig. 18	Curvas termogravimétricas da semente de crambe e das tortas residuais da obtenção do óleo, com as regiões de perda de massas registradas. (a) TGA e (a) DTG. 73
Fig. 19	Cromatograma do biodiesel produzido por transesterificação supercrítica, com a pressão de 150 bar e temperatura de 360°C e 76

	vazão molar (óleo:metanol) de 1mL.min ⁻¹ . (a) GC/FID e (b) GC/MS.	
Fig. 20	Cromatogramas do Íon Total (GC/MS) para as amostras de bio-óleos obtidos a partir da pirólise das tortas de cambre de (a) prensagem, (b) soxhlet e (c) propano pressurizado.	80
Fig. 21	Distribuição comparativa das classes de compostos encontrados nos três bio-óleos analisados	82
Fig. 22	Distribuição comparativa dos compostos majoritários nos três bio-óleos analisados	82
Fig. 23	Diagramas obtidos por GC×GC/TOFMS para o bio-óleo obtido por pirólise da torta residual da prensagem da semente de crambe. (a) Diagrama Bidimensional e (b) Diagrama Tridimensional	84
Fig. 24	Diagramas obtidos por GC×GC/TOFMS para o bio-óleo obtido por pirólise da torta residual da extração com soxhlet da semente de crambe. (a) Diagrama Bidimensional e (b) Diagrama Tridimensional	85
Fig. 25	Diagramas obtidos por GC×GC/TOFMS para o bio-óleo obtido por pirólise da torta residual da extração com propano sob elevadas pressões da semente de crambe. (a) Diagrama Bidimensional e (b) Diagrama Tridimensional.	86
Fig. 26	Distribuição comparativa qualitativa (número de picos) das classes de compostos totais nos três bio-óleos analisados	87
Fig. 27	Distribuição comparativa semi quantitativa (% em área) das classes de compostos totais nos três bio-óleos analisados	88

LISTA DE TABELAS

		pag
Tab. I	Perfil dos ácidos graxos do óleo de crambe de acordo com a literatura	14
Tab. II	Propriedades termodinâmicas dos fluidos	19
Tab. III	Propriedades gerais do biodiesel	24
Tab. IV	Propriedades físico-químicas do metanol em condições normais e em condições supercríticas	31
Tab. V	Comparação dos rendimentos processos de transesterificação alcalina, ácida e supercrítica de acordo com as referências	33
Tab. VI	Parâmetros utilizados no GCxGCTOF/MS para análise de bio-óleo de resíduo de semente de crambe das extrações.	59
Tab. VII	Comparação entre os rendimentos em massa, desvios padrão, quantidade de solvente empregada e tempo total para cada um dos processos de extração usados para obter o óleo de semente de crambe.	66
Tab. VIII	Compostos identificados na caracterização dos óleos de semente de crambe, derivatizados, extraídos por soxhlet, prensagem e propano pressurizado.	70
Tab. IX	Média das perdas de massa verificadas pela análise termogravimétrica da semente de crambe, das tortas oriundas das extrações e da cinza residual da pirólise.	74
Tab. X	Rendimentos em massa dos produtos originados da pirólise de semente residual do crambe	78
Tab. XI	Identificação e semi-quantificação dos constituintes dos bio-óleos cromatografados na Figura 21	81
Tab. XII	Identificação e semi-quantificação das classes de compostos presentes nos bio-óleos cromatografados nas Figuras 24 a 26	83
Tab. XIII	Comparação entre as áreas percentuais para os compostos majoritários identificados nos três bio-óleos analisados por GCxGC/TOFMS	89
Tab. XIV	Distribuição das classes de compostos nos três bio-óleos, determinados por GC/MS e por GCxGC/TOFMS	91
Tab. XV	Compostos comuns identificados nos diferentes bio-óleos e usando as duas técnicas de análise	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EN	Norma Européia (do inglês <i>European Norm</i>)
FAME	Éster Metílico de Ácido Graxo (do inglês <i>Fatty Acid Methyl Ester</i>)
GC	Cromatografia em Fase Gasosa (do inglês <i>Gas Chromatography</i>)
GC/FID	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama (do inglês <i>Gas Chromatography with Flame Ionization Detector</i>)
GC/MS	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas (do inglês <i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i>)
IR	Espectroscopia de Infravermelho (do inglês <i>Infrared</i>)
GCXGC	Cromatografia bidimensional abrangente (do inglês <i>Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography</i>)
GCXGC/TOF MS	Cromatografia bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês <i>Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled To Time-Of-Flight Mass Spectrometer</i>)
DCM	Diclorometano
PI	Padrão Interno
ppm	Parte por milhão
SCAN	Varredura de espectro de massas
SFE	Extração por Fluido Supercrítico (do inglês <i>Supercritical Fluid Extraction</i>)
<i>Split</i>	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>)

RESUMO

Neste trabalho, realizou-se o estudo do *Crambe Abyssinica*, uma planta originária do Mediterrâneo, mas já adaptada às condições brasileiras, e tendo uma semente rica em óleo, o qual, devido ao alto teor de ácido erúcido, não pode ser destinado ao consumo humano, sugerindo seu uso como fonte de biomassa. O óleo da semente de crambe foi extraído a partir das sementes de crambe, comparando métodos convencionais (prensagem e soxhlet) com um método alternativo (Extração com fluido supercrítico), obtendo-se rendimentos semelhantes. Uma tentativa de obter biodiesel metílico a partir do óleo de crambe foi realizada, alcançando uma razoável conversão em ésteres somente através da transesterificação supercrítica. As tortas residuais das extrações do óleo de crambe foram submetidas à pirólise rápida, produzindo bio-óleo e resíduos sólidos. Os bio-óleos foram analisados cromatograficamente, mostrando a presença de resíduos de óleo vegetal e um série de compostos (hidrocarbonetos, compostos oxigenados e nitrogenados) com predominância de fenóis, hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos e aminas. A grande quantidade de alquil fenóis, guaiacóis, piridinas e anilinas é interessante para a indústria química e farmacêutica.

ABSTRACT

In this work, it was carried out the study of *Crambe abyssinica*, a plant originated in the Mediterranean but already adapted to the Brazilian conditions, and having a seed rich in vegetable oils, which can not be intended for human consumption due to its high content of erucic acid, suggesting its use as biomass source. The oil was extracted from the seed of crambe, comparing the conventional methods (pressing and soxhlet) with an alternative method (Supercritical Fluid Extraction), showing similar yields. An attempt to obtain methylic biodiesel from the crambe oil was also performed, achieving a reasonable conversion of esters only by supercritical transesterification. Residual oil cakes of these extractions were subjected to fast pyrolysis, producing bio-oil and char. Bio-oils were analyzed chromatographically, showing the presence of residues of vegetable oil and a series of compounds (hydrocarbons, oxygenated and nitrogenated compounds) with a predominance of phenols, olefinic and aromatic hydrocarbons and amines. The large amount of alkyl phenols, guaiacols, pyridines and anilines is interesting for chemical and pharmaceutical industry. An attempt to obtain methylic biodiesel from the crambe oil was also performed, achieving a reasonable conversion of esters only by supercritical transesterification.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão mineral e do gás natural. Contudo, a limitação destas fontes não renováveis, e os problemas ambientais gerados, despertam a preocupação pela procura de fontes de energia renováveis. Uma alternativa a isto é o surgimento de uma espécie de biomassa moderna, provinda de diversas fontes, com grande importância para o futuro, representando ao final do século 21, de 10 a 20% de toda a energia a ser usada pela humanidade (Goldemberg, 2009).

A biomassa é um recurso natural que armazena energia (através da fotossíntese) e que pode ser processada para proporcionar formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Como esse processo é cíclico, tem-se um recurso renovável. Esta pode ser uma alternativa adequada para os combustíveis fósseis convencionais, sendo proveniente de diversas fontes, como óleos animais e vegetais, madeira, resíduos florestais e pecuários, carvão vegetal, resíduos de origem humana e animal, adubos, algas, plantas aquáticas entre outros. (Goldemberg, 2009; Georges, 2011).

A partir da biomassa, podem-se obter produtos orgânicos e inorgânicos de alto valor agregado, gerados por processos de degradação térmica tais como a pirólise. A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico, no qual ocorre a decomposição térmica de uma determinada matéria-prima (compostos orgânicos de biomassa), em condições não oxidativas, a altas temperaturas (geralmente entre 500 e 1000 °C), gerando produto sólido (cinzas e carvão), líquido (bio-óleo) e gasoso (voláteis). Uma das técnicas de pirólise é a pirólise rápida, que é realizada a uma taxa de aquecimento que pode atingir até 100 °C min⁻¹, sendo vantajosa por gerar maior quantidade de bio-óleo. (Cardoso, 2004, Cortez & Lora, 2006; Silvério & Barbosa, 2008; Georges, 2011). O bio-óleo pode ser considerado uma alternativa para o petróleo, tanto sob o aspecto energético, como da indústria de petroquímicos.

Outra forma de energia renovável para possível substituição de combustíveis fósseis é o biodiesel, o qual é composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (8 a 24 carbonos) derivados de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais. Pode ser obtido por

diferentes processos, tais como o craqueamento, a esterificação e a transesterificação ácida ou alcalina (Schuchardt *et al.*, 1998; Onorevoli, 2009), entre outros, como por exemplo, a transesterificação supercrítica. O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo-diesel automotivo (de caminhões, tratores, camionetes, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções (Onorevoli, 2009).

Atualmente, fontes alternativas para a produção de biocombustíveis estão sendo exploradas, sendo que no Brasil se encontra uma grande biodiversidade, devido à variedade de matérias-primas encontradas em diferentes regiões do País. Culturas pouco conhecidas, como o crambe (*Crambe abyssinica*), despontam como uma alternativa interessante. O Crambe, devido a sua riqueza em óleo vegetal e por não apresentar grau alimentício pela presença de ácido erúcido, representa uma opção para este uso. O crambe é originado da região do Mediterrâneo e, no Brasil, seu cultivo foi iniciado na década de 90 no estado do Mato grosso do Sul, sendo também cultivável no sul e sudeste. A grande tolerância à seca, a geadas e seu curto ciclo de cultivo são as grandes vantagens da planta, além de cultivo mecanizado e custos de produção relativamente baixos.

Além disso, o crambe se destaca por boa adaptação, rusticidade, precocidade e bom potencial produtivo (Plein *et al.*, 2010). O seu teor de óleo é de aproximadamente 40% (Bondioli *et al.*, 1998), sendo constituído por mais de 55% de ácido erúcido (Bondioli *et al.*, 1998; Yaniv *et al.*, 1998), que é um ácido graxo de cadeia longa com alto valor industrial. Sua boa capacidade de secagem e habilidade em polimerizar-se permite ser usado como um óleo para a formação de pastas em pintura (*binder*), como lubrificante industrial, como inibidor da corrosão e como um ingrediente para a fabricação de borracha sintética. Ele também pode ser utilizado para produzir filmes plásticos, plastificantes, nylon, adesivos e para isolamento elétrico. Também pode ser utilizado na fabricação de produtos químicos intermediários que, posteriormente, serão utilizados como cosméticos, produtos de higiene pessoal, entre outros (Lazzeri *et al.*, 1997).

Para a obtenção do óleo da semente de crambe, podem ser utilizados diversos métodos de extração. Os métodos tradicionais são a prensagem

mecânica e a extração com solvente (Soxhlet), ou a combinação de ambos (Kartika *et al.*, 2006; Topallar & Gecgel, 2000; Freitas, 2007). A prensagem mecânica é o método mais popular no mundo para recuperar o óleo das sementes oleaginosas (Singh & Bargale, 2000), sendo uma operação simples, não exigindo mão-de-obra qualificada para seu manuseio, além de ser um sistema facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas (Freitas, 2007). Na extração por Soxhlet, o óleo é obtido por meio de extração com solvente com ponto de ebulição próximo de 70 °C, sendo o hexano o mais utilizado, o qual dissolve com facilidade o óleo sem agir sobre outros componentes dos grãos (Gomes Jr, 2010). Porém, esse procedimento pode resultar na produção de resíduos indesejáveis, além do óleo poder sofrer transformações oxidativas durante a remoção do solvente, causando sua deterioração (Diaz-Reinoso *et al.*, 2006; Passos *et al.*, 2010; Nimet *et al.*, 2011), além de uma grande demanda de tempo em cada extração.

Dessa forma, a extração de óleos vegetais por fluido supercrítico (SFE, do inglês *Supercritical Fluid Extraction*) apresenta-se como uma alternativa muito interessante para os métodos convencionais de extração. Além de ser uma tecnologia limpa, pode ser usada rotineiramente (Sahena *et al.*, 2009). Segundo King *et al.* (1992), um fluido nas condições supercríticas é aquele que se encontra acima de sua temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), apresentando propriedades físico químicas intermediárias entre o estado líquido e o estado gasoso (Pederssetti, 2008). O solvente comumente utilizado, por ser altamente volátil, como o CO_2 , é completamente retirado ao final do processo, não deixando resíduos no óleo após a extração.

No caso do uso do solvente propano, a extração em óleos vegetais é denominada subcrítica, ou por gás comprimido, já que não se trabalha a altas temperaturas, e devido ao propano possuir uma alta temperatura crítica ($T_c = 96,7^\circ C$). Portanto, com o propano observa-se um tempo de extração muito menor do que com CO_2 , o que pode ser observado pelo comportamento da curva cinética de ambos. (Corso *et al.*, 2010).

Na extração do óleo, resta uma torta que não tem as mesmas características protéicas da soja ou girassol e, portanto, deve-se encontrar outros usos para agregar valor a este material. Uma alternativa é a pirólise para

a obtenção do bio-óleo, resultando assim no total aproveitamento da matéria-prima original.

Para este estudo realizou-se a comparação de metodologias clássicas para extrair o óleo da semente de crambe, como o soxhlet e a prensagem mecânica, com uma metodologia mais moderna, como por propano pressurizado. Com os resíduos oriundos dessas extrações, foi feito o bio-óleo, através da pirólise. Além disso, estudou-se a tentativa de obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME, do inglês *Fatty Acid Methyl Esters*) a partir do óleo de crambe bruto.

A caracterização do óleo, bio-óleo e FAME foi feita por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS, do inglês *Gas Chromatography Mass Spectrometry*), e a conversão em ésteres por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (GC/FID, do inglês *Gas Chromatography Flame Ionization Detection*). A caracterização da amostra de semente de crambe e das tortas residuais das extrações foi realizada por análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*) e a análise da semente de crambe e do óleo por Espectroscopia no Infravermelho (IR, do inglês *Infrared Spectroscopy*).

Os bio-óleos obtidos a partir das diferentes tortas (soxhlet, prensagem e propano pressurizado) foram também analisados por GC×GC (Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente) com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS, do inglês *Time Of Flight Mass Spectroscopy*).

1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a semente de *Crambe Abyssinica*, através da comparação de métodos de extração do óleo, transesterificação do óleo e pirólise da torta residual, visando assim o total aproveitamento desta biomassa.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a semente de crambe, através da Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia no Infravermelho (IR);
- Comparar as técnicas de extração do óleo de crambe, por prensagem, soxhlet e propano pressurizado;
- Caracterizar o óleo de crambe por Espectroscopia no Infravermelho (IR) e Cromatografia Gasosa (GC/MS);
- Caracterizar as tortas residuais obtidas nos diferentes processos de extrações por Análise Termogravimétrica (TGA);
- Produzir ésteres metílicos a partir do óleo bruto, através da transesterificação catalítica (convencional) e da transesterificação empregando álcool do estado supercrítico (não-convencional);
- Caracterizar os ésteres metílicos produzidos a partir do óleo de crambe Cromatografia Gasosa (GC/FID e GC/MS);
- Aproveitar o resíduo sólido gerado (torta residual) das extrações do óleo, para a produção de bio-óleo através da pirólise rápida;
- Caracterizar e identificar os compostos do bio-óleo, usando técnicas cromatográficas e espectroscópicas (GC/MS e GC×GC/TOFMS).



REVISÃO

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

Nos últimos anos, a iminente falta de energia e os problemas ambientais tornaram-se grandes ameaças para o desenvolvimento sustentável da sociedade. Com o esgotamento das reservas de energia fóssil no mundo, fontes de energia renováveis têm atraído significativa atenção.

A energia renovável é um tipo de energia produzida a partir de qualquer fonte que possa manter um fornecimento constante ao longo do tempo. As fontes mais importantes desse tipo de energia podem ser classificadas como solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica e biomassa. Entre estas fontes a biomassa é considerada como um passo importante, já que pode ser uma alternativa adequada para os combustíveis fósseis convencionais e também como insumo químico de alto valor agregado, semelhante aos insumos petroquímicos. Seu conceito abrange todo o material derivado de matéria orgânica obtida da madeira de florestas, dos resíduos agrícolas e florestais, dos processos industriais e dos resíduos de origem humana e animal. Desde o início da década de 80 desenvolveram-se projetos com objetivo de incorporar a biomassa como fonte primária de energia, de forma mais intensa, eficiente e competitiva (Cardoso, 2004).

A biomassa depende do processo de fotossíntese. Por isso, é formada pela combinação de dióxido de carbono recebido da atmosfera e de água, na fotossíntese clorofiliana, que produz os hidratos de carbono (ex: açúcares) e oxigênio. Esses açúcares são armazenados na forma de um polímero como celulose, hemicelulose ou amido. Cerca de 75% da biomassa é constituída desses polímeros (De Almeida, 2008). Se a biomassa for queimada de modo eficiente, há a produção de dióxido de carbono e água. Como esse processo é cíclico, tem-se um recurso renovável (Goldenberg, 2009; Georges, 2011).

Em geral, a biomassa, tem três componentes principais; hemicelulose, celulose e lignina. A biomassa também contém compostos inorgânicos que aparecem na forma de cinzas após a pirólise. Os principais elementos encontrados nas cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg (De Almeida, 2008; Önal *et al.*, 2011).

A maioria da energia oriunda da biomassa é produzida a partir de resíduos da madeira (64%), seguido de resíduos sólidos urbanos (24%), resíduos agrícolas (5%) e gases de aterro sanitário (5%). Diferentes tipos de biomassa podem ser cultivadas com o propósito expresso de produção de energia. As culturas que têm sido utilizados para a energia incluem: cana-de-açúcar, milho, algas beterraba, grãos, capim-elefante e outros (Balat *et al.*, 2009).

A biomassa foi uma fonte de energia muito utilizada no século 18, de forma primitiva e não sustentável, pelas populações carentes da África, Ásia e parte da América Latina, que derrubavam as árvores para aquecer ambientes e cozinhar (Goldemberg, 2009). Porém, depois da Revolução Industrial, e com o início do uso das máquinas a vapor (WEA, 2004), surgiu a importância do carvão e também do gás e do petróleo, que deu origem à gasolina e ao óleo diesel. Porém, no fim do século 20, tornou-se clara a necessidade de alternativas ao petróleo, por três razões: a perspectiva da escassez, a sua concentração em algumas poucas regiões do mundo e a sua contribuição para as mudanças climáticas globais (Goldemberg, 2009). Uma alternativa a isso foi o surgimento de uma espécie de biomassa moderna, provinda de diversas fontes, com grande importância para o futuro, representando ao final do século 21, de 10 a 20% de toda a energia usada pela humanidade (Goldemberg, 2009). A **Figura 1** apresenta uma distribuição global da utilização de energia em diferentes partes do mundo, enquanto a **Figura 2** apresenta a evolução da utilização de diferentes formas de energia desde 1971 a 2050.

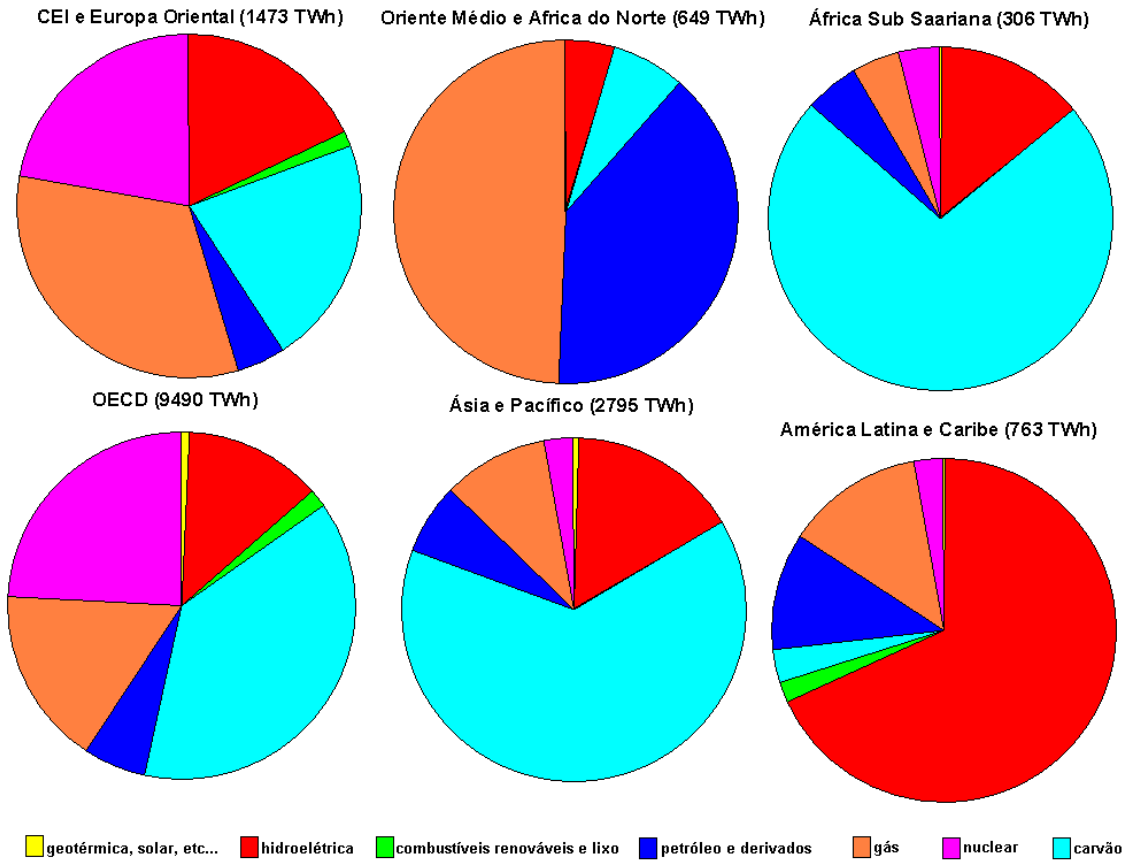


Figura 1: Distribuição de energias utilizadas em diferentes regiões do mundo (adaptada de Goldemberg, 2009).

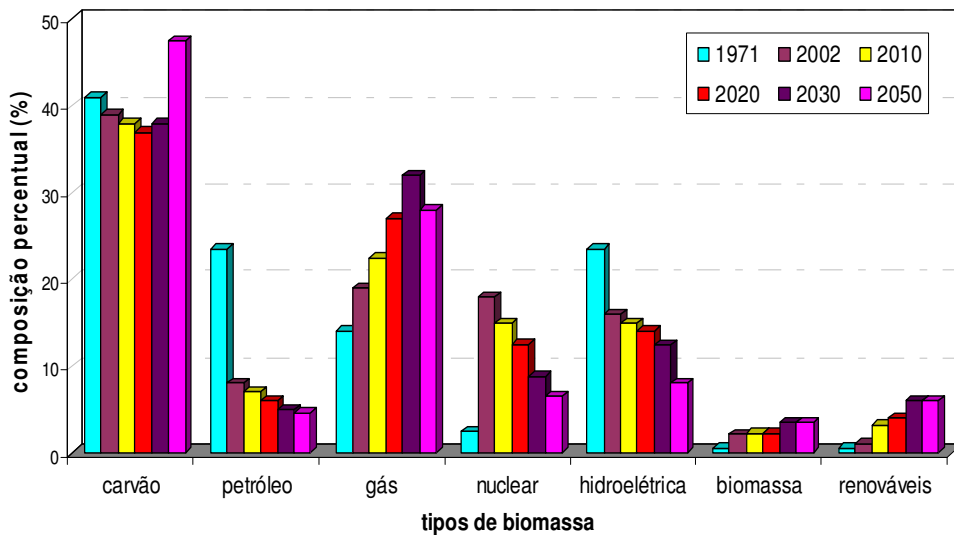


Figura 2: Fontes de Energia Primária no Cenário Mundial (%) compreendida entre os anos de 1971 e 2050 (Miranda *et al.*, 2010).

Na **Figura 2**, em termos percentuais, é possível observar o decréscimo da participação dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial com previsão de um aumento de quase 10% na utilização de carvão em 2050, seguida de um aumento na participação do gás natural, biomassa e outros recursos renováveis (Miranda *et al.*, 2010).

2.2 CRAMBE ABYSSINICA

O crambe (*Crambe Abyssinica*) é uma planta da família das *brassicaceae*, próximo da canola e mostarda (Desai, 2004). Suas flores são amarelas ou brancas e produzem um grande número de sementes pequenas, com aproximadamente 40% de óleo (**Figura 3**). Esta espécie é uma crucífera de inverno, planta originária da região de transição entre temperada e quente, com precipitação moderada da Etiópia (Pitol, 2008). O Crambe foi adaptado às regiões secas e frias do Mediterrâneo (Gomes Jr, 2010). Por ser originada na zona do Mediterrâneo e nas terras altas do leste da África, se adapta muito bem ao o clima frio, como na Europa (Weiss, 1983).

Sua cultura foi utilizada pela primeira vez em 1933, na Estação Botânica Boronez, na antiga União das repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS), em 1933 (Mastebroek *et al.*, 1994). Também há evidência de trabalhos de investigação experimental na Rússia, Suécia e Polónia, após a 2^a Guerra Mundial (Papathanasiou *et al.*, 1966; Grashchikov, 1959; White & Higgins, 1966; Zimmermann, 1962).

O Crambe foi introduzido nos Estados Unidos da América do Norte pela Estação Experimental de Agricultura de Connecticut em 1940 e os estudos de avaliação como produto agrícola iniciaram no estado do Texas em 1958. Desde então, tem sido plantado em diversas áreas dos EUA.

Na década de 90, houve um grande esforço das instituições norte americanas para buscar culturas alternativas não-alimentícias, voltadas para a produção de óleo e, desta forma, desenvolveram-se pesquisas e parcerias com produtores, agroindústrias e cientistas para a introdução da cultura do crambe (de Oliva, 2010). No mesmo período, foram introduzidos no Brasil materiais vindos do México, os quais foram selecionados por pesquisadores da Fundação Mato Grosso do Sul, em 1995, originando a primeira cultura de

crambe (FMS Brilhante) no país, (Pitol, 2010, Falasca *et al.*, 2010) sendo também cultivável no sul e no sudeste.

Suas raízes podem chegar a mais de 15 cm de profundidade, fazendo com que a planta tenha grande tolerância a períodos de seca, porém, não é adaptável a solos muito úmidos ou alagados (Duke, 2002; Falasca *et al.*, 2010).

É uma cultura de inverno e, portanto, mais uma alternativa para a “safrinha”, plantada após a colheita de soja, no período compreendido entre março e abril. A grande tolerância à seca, a geadas, a sua precocidade e o percentual de óleo total são as grandes vantagens dessa cultura, que floresce aos 35 dias e tem ciclo curto, de 85 a 95 dias, com maturação uniforme (Duke, 2002).

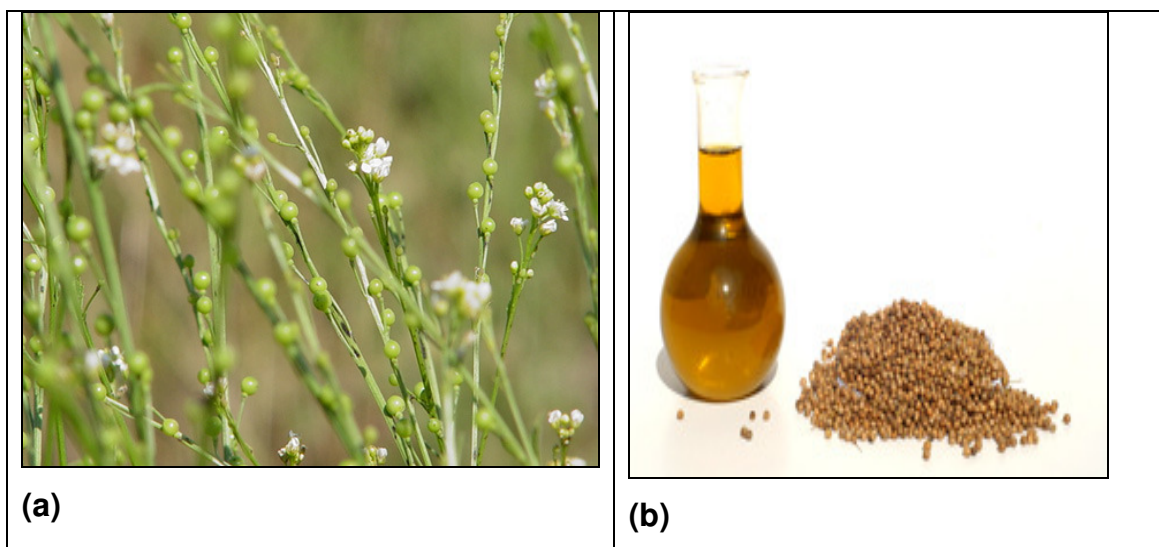


Figura 3: (a) Foto da planta *Crambe Abyssinica* com flores (b) Detalhe do óleo e das sementes

O crambe também se destaca pelo bom potencial produtivo, em média, 1500 kg/ha, resultando em aproximadamente 570 kg de óleo e com investimento aproximado de R\$ 300,00 por ha. Na cultura da soja a produção média é de 3000 kg/ha, resultando em 600 kg de óleo e o investimento médio em torno de R\$ 1000,00 por ha. O cultivo do crambe não requer aquisição de novos implementos, podendo-se utilizar os mesmos das culturas tradicionais da região (Plein *et al.*, 2010). Segundo Meakin & Mackey, (2005) e Gomes (2010), o cultivo do Crambe pode chegar a quatro ciclos de produção por ano,

indicando, nitidamente, o considerável potencial de produção de óleo desta oleaginosa.

A extração do óleo pode ser feita de forma mecânica, com extrusora e prensa (Baez, 2007), tornando-a adequada para a agricultura familiar, segmento econômico visto como importante produtor de oleaginosas para a produção de biodiesel. Outras vantagens são sua ótima adaptação aos climas quentes e frios e alta resistência às pragas e doenças.

A busca por matérias-primas de baixo custo e não alimentícias para a produção de biodiesel tornou-se necessária, tanto do ponto de vista tecnológico, como econômico (de Oliva, 2010). O perfil de ácidos graxos do óleo de crambe encontrado na literatura pode ser visto na **Tabela I** e indica a clara predominância do ácido erúcido seguida do ácido oléico (Machado *et al.*, 2007). O seu teor de óleo é de aproximadamente 40% (Bondioli *et al.*, 1998), constituído por mais de 55% de ácido erúcido (Bondioli *et al.*, 1998; Yaniv *et al.*, 1998), tornando o óleo impróprio para o consumo humano (Lazzeri *et al.*, 1997), sendo digerível apenas por ruminantes e uma interessante alternativa para biocombustíveis. Outro parâmetro também usado para caracterizar óleos vegetais, é o índice de acidez (IA), medido em mg de KOH por grama de óleo. Este valor, segundo a literatura (Silva *et al.*, 2009; Fonseca *et al.*, 2011; Melo 2010) para o óleo de crambe está entre 2,09 e 3,64.

Para a aceitabilidade de óleos vegetais é importante que os valores para o índice de acidez sejam baixos, pois valores elevados são indicativos de alterações pronunciadas, comprometendo a capacidade de utilização dos mesmos. O monitoramento da acidez dos óleos vegetais também é usado como método auxiliar durante as fases de processamento, estocagem e controle de qualidade dos mesmos (Galvão, 2007). Para a produção de biodiesel é importante o controle da acidez dos óleos vegetais, uma vez que o excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação, que competem com a reação de transesterificação, quando o processo ocorre na presença de hidróxidos (catálise básica), sendo que valor igual ou inferior a 1,0 mg KOH/g pode resultar na eliminação da etapa de neutralização, reduzindo assim etapas de tratamento da matéria-prima, as quais geralmente demandam tempo, custos e geração de resíduos para o descarte (Melo, 2010).

Tabela I: Perfil dos ácidos graxos (%) do óleo de crambe de acordo com a literatura.

Ácido	Símbolo	Silva <i>et al.</i> , 2009	Brás, 2011	Gomes Jr, 2010	Melo, 2010	Singh & Singh, 2010	He & Thompson, 2006	Fonseca <i>et al.</i> , 2011
Palmítico	C16:0	-	1,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Esteárico	C18:0	1,1	0,6	0,7		1,0	0,9	0,9
Oléico	C18:1	17,8	13,0	18,0	19,0	19,0	17,8	19,0
Linoléico	C18:2	6,1	6,5	9,4	9,0	9,0	8,1	8,8
Linolênico	C18:3	2,8	4,1	6,5	-	-	-	4,7
Araquídico	C20:0	1,7	1,0	0,8	2,0	2,0	-	0,9
Gadoléico	C20:1	6,7		2,0	-	1,0	3,7	3,6
Behênico	C22:0	3,7	2,4	-	-	1,0	-	2,1
Erúcico	C22:1	56,7	64,5	55,9	59,0	59,0	54,2	57,2
Lignocérico	C24:0	-	0,8	-	-	1,0	-	0,8
Nervônico	C24:1	-	-	-	-	-	-	0,1
outros	-	-	-	-	-	5,0	13,3	

Neste aspecto, o óleo de crambe por ter índice de acidez superior a 1,0 mg KOH/g, deve ser previamente neutralizado para ser usado na produção do biodiesel quando empregada a catálise básica.

O ácido erúcico é um ácido graxo monoinsaturado, com uma cadeia linear mono insaturada de 22 átomos de carbono, com a insaturação localizada entre os carbonos 13 e 14, cujo nome correto é ácido docosen-13-óico de fórmula geral $C_{21}H_{41}COOH$, notado como C22:1 ω -9. Sua alta tolerância à temperatura o faz ser utilizável como óleo de transmissão. Sua habilidade em polimerizar-se e ser seco significa que ele pode ser usado como um óleo para a formação de pastas em pintura (*binder*), como lubrificante industrial, como inibidor da corrosão e como um ingrediente para a fabricação de borracha sintética. Ele também pode ser utilizado para produzir filmes plásticos, plastificantes, nylon, adesivos e para isolamento elétrico. O derivado do ácido erúcico, a Erucamida, é aditivo para filme de polietileno e polipropileno (Regitano-d'Arce, 2008).

Ele é largamente usado para produzir emolientes, em especial em produtos destinados ao cuidado da pele e em outros relacionados com a saúde. Como muitos outros ácidos graxos, é convertido em surfactantes. Algumas empresas no Japão e nos Estados Unidos estão usando tensoativos catiônicos derivados de ácidos graxos com 22 carbonos, tais como aqueles encontrados em óleos de canola e crambe, como ingrediente ativo em condicionadores de cabelo. (Dolack, 1996). Pelo menos duas empresas dos EUA realizam investigações nesta área. Cerca de 18 mil toneladas de óleos com grande quantidade de ácido erúcico são usados em todo o mundo para a fabricação de cerca de 6 mil toneladas de tensoativos catiônicos.

O óleo de crambe também é usado como lubrificante de fiação nas indústrias têxteis, aço e de transporte (Dolack, 1996). Por exemplo, a Calgene Chemical oferece uma linha de ésteres de ácido erúcico para as indústrias têxtil e de fluidos automotivos.

Uma das vantagens dos produtos com ácido erúcico é a sua maior biodegradabilidade em comparação com os seus homólogos à base de petróleo, sendo menos prejudiciais ao meio ambiente. Várias empresas já estão no mercado industrial de colza, por exemplo, para aplicações de

lubrificantes por causa de seus atributos ambientais, o qual causou um aumento na demanda deste ácido (Dolack, 1996).

A torta residual do crambe tem entre 30 e 45% de proteína, podendo ser utilizada na formulação de rações para uso em ruminantes e também como fertilizante.

O crambe pode conter quantidades significativas de glucosinolatos, que são degradados e/ou conjugados pelas bactérias intestinais e podem causar alterações teciduais e problemas de saúde, como danos ao fígado e rins, além da perda de apetite (Wallig *et al.*, 1992; Kloss *et al.*, 1994). Entretanto, têm pouco efeito sobre os ruminantes. Bell (1984) relatou que os glucosinolatos são associados com uma variedade de distúrbios nos porcos, ratos e aves.

2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

2.3.1 Métodos Clássicos de Extração (Prensagem mecânica e Soxhlet)

Os métodos tradicionais para a obtenção de óleo são a prensagem mecânica e a extração com solvente (Soxhlet), ou a combinação de ambos (Kartika *et al.*, 2006; Topallar & Gecgel 2000, Freitas, 2007).

A prensagem mecânica é o método mais popular no mundo para eliminar o óleo das sementes oleaginosas (Singh & Bargale, 2000). A operação em uma prensa mecânica é simples, não exigindo mão-de-obra qualificada para seu manuseio, além de ser um sistema facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas. É um processo seguro e que não faz uso de produtos químicos, realizando o esmagamento das sementes pela aplicação de pressão, removendo parcialmente o óleo (Freitas, 2007). Este sistema pode ser instalado em pequenas propriedades rurais, além de permitir o uso do subproduto da extração mecânica, torta rica em proteína, como adubo e ração animal (Singh & Bargale, 2000; Pighinelli, 2007).

Na extração por prensagem, a quantidade de óleo residual na torta depende da espécie processada e das especificações das prensas, e varia entre 15 e 27% para grãos como algodão, girassol, pinhão-manso e nabo-forrageiro (Neiva Jr. *et al.*, 2007; Van Cleef, 2008; de Souza *et al.*, 2009). A

torta retém, por absorção, quantidades apreciáveis de óleo, que podem atingir de 4 a 7% de seu peso (Freitas, 2007).

Na extração por Soxhlet, o óleo é obtido por meio de extração com solvente com ponto de ebulição próximo de 70 °C, sendo o hexano o mais utilizado. Este solvente possui vantagens, como dissolver com facilidade o óleo sem agir sobre outros componentes dos grãos e possuir composição homogênea. (Gomes Jr., 2010).

De acordo com Wu *et al.* (2011) a extração Soxhlet é em geral, uma técnica bem estabelecida que claramente supera em desempenho outras técnicas convencionais de extração.

Nesta técnica o solvente é aquecido em balão de fundo redondo, originando vapor que passa através da amostra contida em um cartucho sendo que ao longo do tempo, o solvente vai arrastando compostos solúveis presentes na amostra e, depois de muitos ciclos, o composto desejado concentra-se no balão de destilação.

Entre as principais vantagens desta técnica estão: (a) a amostra está sempre em contato com o solvente, havendo sua constante renovação; (b) a temperatura do sistema mantém-se relativamente alta, visto que o calor aplicado para o processo de evaporação é constante; (c) é uma metodologia muito simples que não requer treinamento especializado e que possibilita a extração de uma quantidade maior de óleo em relação a outros métodos (Brum *et al.*, 2009).

De Souza *et al.* (2009) compararam o rendimento de óleo das sementes e tortas de crambe, pinhão-manso e nabo-forrageiro por prensagem, apresentando rendimento em óleo bruto em relação ao óleo total contido na semente de aproximadamente 77%, em todas as oleaginosas. Machado *et al.* (2007) realizaram experimentos de prensagem de crambe, obtendo um rendimento de 26% para o grão com casca e 31% para o grão sem casca. Yaniv *et al.* (1998) extraíram o óleo de crambe por Soxhlet, obtendo um rendimento de 28%.

Após a extração por prensagem ou soxhlet, o óleo bruto pode necessitar de procedimentos de refinamento, tais como degomagem e neutralização.

2.3.2 Extração por Fluido Supercrítico (SFE)

Os procedimentos clássicos de obtenção de óleos vegetais podem resultar na produção de resíduos indesejáveis, além do óleo poder sofrer transformações oxidativas durante a remoção do solvente, causando sua deterioração (Diaz-Reinoso *et al.*, 2006; Passos *et al.*, 2010; Nimet *et al.*, 2011). Dessa forma, a extração de óleos vegetais por fluido supercrítico apresenta-se como uma alternativa muito interessante para os convencionais métodos de extração. Além de ser uma tecnologia limpa, pode ser usada rotineiramente (Sahena *et al.*, 2009). O uso da tecnologia que oferece extração e fracionamento por fluido supercrítico é promissor para as indústrias alimentícia e farmacêutica (Sahena *et al.*, 2009). A aplicação comercial da extração supercrítica foi iniciada em 1978, com a extração da cafeína do café e a extração de lúpulo (Bernardo-Gil *et al.*, 2002).

Segundo King *et al.* (1992), um fluido nas condições supercríticas é aquele que se encontra acima de sua temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c), apresentando propriedades físico químicas intermediárias entre o estado líquido e o estado gasoso (Pederssetti, 2008). Usualmente é definido a partir do diagrama de fases de uma substância pura (Lanças, 2002). Na prática, o estado supercrítico é obtido através de um aumento simultâneo da temperatura e da pressão de uma substância (ou mistura de substâncias) de forma a modificar o estado de agregação entre suas moléculas. Esta alteração produz uma modificação na densidade e no seu poder de solvatação, modificando o comportamento químico da mesma. Como a densidade de um fluido supercrítico é de 100 a 1000 vezes maior a dos gases, comparável à de um líquido, as interações moleculares são fortes, reduzindo as distâncias intermoleculares, oferecendo maior capacidade de solvatação para várias substâncias químicas (Lanças, 2002).

Além da elevada densidade (próxima à de líquidos) o fluido apresenta baixa viscosidade (próxima à de gases), além de alta difusividade. Esta combinação de características permite que os fluidos supercríticos tenham boas condições de ser utilizados em processos de extração de solutos a partir de matrizes sólidas (Pereira, 2009). Pode-se manipular a eficiência da extração, melhorando a taxa de transferência de massa e a solubilidade,

alterando a pressão e/ou temperatura, durante a operação (Salgin & Korkmaz, 2011) O aumento da pressão leva a maior densidade (favorecendo o rendimento do processo), por outro lado, menores difusividades e maiores viscosidades são produzidas (desfavorecendo o rendimento). Caracteriza-se então uma situação na qual se apresentam dois efeitos concorrentes. A **Tabela II** apresenta uma comparação destas propriedades (Jacques, 2005).

Tabela II: Propriedades termodinâmicas dos fluidos (Jacques, 2005).

Estado do fluido	Densidade (g cm ⁻³)	Difusividade (cm ² s ⁻¹)	Viscosidade (g cm ⁻¹ s ⁻¹)
Gás	(0,6 a 2) . 10 ⁻³	0,1 a 0,4	(1 a 3) . 10 ⁻⁴
Líquido	0,6 a 1,6	(0,2 a 2) . 10 ⁻⁵	(0,2 a 3) . 10 ⁻²
Supercrítico	0,2 a 0,5	0,7 . 10 ⁻³	(1 a 3) . 10 ⁻⁴

A temperatura apresenta, até determinado ponto, um efeito oposto ao da pressão: o incremento da temperatura ocasiona um aumento da difusividade e diminuição da viscosidade (favorece o rendimento). Além disso, o aumento da temperatura acarreta em um aumento da pressão de vapor do óleo, favorecendo o rendimento da extração (Jacques, 2005).

Há uma ampla variedade de compostos que podem ser usados como fluidos supercríticos. No **Anexo 1** estão apresentados alguns fluidos que podem ser utilizados nesse tipo de extração, juntamente com os parâmetros críticos P_c (pressão crítica), T_c (temperatura crítica), ρ_c (densidade crítica) (Hierro, 1994). Também neste anexo tem-se o gráfico de T x P com a localização da região supercrítica para um fluido genérico (Lanças, 2002).

O dióxido de carbono (CO₂) é um solvente particularmente atrativo para a aplicação no processo de extração: sua temperatura (31,04 °C) e pressão (73,8 bar) críticas permitem extrações em temperaturas suficientemente baixas de forma a não alterar as propriedades físicas organolépticas. Além disso, é inerte, não oferecendo riscos de reações secundárias, além de ser seguro por não ser tóxico, poluente ou inflamável (Maul *et al.*, 1998; Leo *et al.*, 2005).

Além de dióxido de carbono, outros solventes têm sido estudados, incluindo o etano, propano, propileno e etanol. Embora o propano não ofereça as mesmas qualidades do CO₂, em alguns casos, pode ser considerado um solvente atraente, por ter um alto poder de solvatação, ser relativamente

barato, não deixar resíduos tóxicos e requer pressões mais baixas em comparação com extrações realizados com dióxido de carbono supercrítico (Sparks *et al.* 2006; Nimet *et al.* 2011).

No caso do uso do solvente propano, a extração em óleos vegetais é determinada como subcrítica, ou por gás comprimido, já que não se trabalha a altas temperaturas, e devido ao propano possuir uma alta temperatura crítica ($T_c = 96,7^\circ\text{C}$). Portanto, com o propano observa-se um tempo de extração muito menor do que com CO_2 , o que pode ser observado pelo comportamento da curva cinética de ambos. (Corso *et al.*, 2010).

A extração por fluido supercrítico tem diversas vantagens em relação ao seu uso, tais como: (a) a facilidade de eliminação dos solventes após a extração, sendo que a maioria destes são fisiologicamente seguros e inertes; (b) a separação dos solutos é feita a baixas temperaturas, o que é extremamente importante, quando se extraem substâncias naturais; (c) as propriedades dos fluidos comprimidos podem ser grandemente variadas (ajuste de temperatura e pressão e introdução de solventes modificadores); (d) os extratos não sofrem oxidação, hidrólise, esterificação, caramelização ou alterações térmicas; (e) maior difusibilidade do soluto no fluido; (f) fluxos elevados e extrações rápidas (g) inexistência de solvente residual nos extratos obtidos, sendo desejável para produto farmacêuticos, aromáticos fragrâncias e (h) possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, eliminando uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais que é a separação do produto extraído do solvente orgânico (Maul, 1996; Maul *et al.*, 1998; Pereira, 2009; Hedrick *et al.*, 1992).

Uma grande desvantagem desse tipo de extração é que o processo se torna caro, devido ao elevado custo dos equipamentos (Maul *et al.*, 1998).

O desenvolvimento de equipamentos industriais e de pesquisa, envolvendo a extração por fluidos supercríticos, tem crescido continuamente. Como exemplos comerciais, podem ser citados: a extração de princípios amargos e aromáticos do lúpulo na indústria da cerveja (Maul *et al.*, 1998), a descafeinação do café (Adams, 1991; Maul *et al.*, 1998); a obtenção de carotenos da cenoura (Vega *et al.*, 1996); a produção de bases para cosméticos a partir do resíduo das cervejarias (King & List, 1996); a extração de óleos essenciais em plantas (Rodrigues *et al.*, 2003); a retificação e

desodorização de óleos comestíveis em geral (Reverchon, 1997); e, para a indústria farmacêutica, a extração de matéria-primas das plantas medicinais (Degnan *et al.*, 1991; Kerrola, 1995; Freitas, 2007; Maul *et al.*, 1998; Maul, 1996).

Há outras inúmeras aplicações da extração supercrítica, dentre elas, pode-se citar: extração de aromas e antioxidantes de várias partes das plantas; extração de corantes naturais (por exemplo, β -caroteno); eliminação de óleo de batatas fritas; extração de frações lipídicas de sementes; extração de alcalóides (nicotina e nitrosaminas do tabaco, lupanina e lupinina do tremoço, etc.); separação de produtos de reações, ou de compostos presentes em soluções diluídas, como o etanol obtido por fermentação; extração de produtos de elevado valor agregado (por exemplo, ácido eicosapentanóico, ácido γ -linoleico de algas ou de sementes); tratamento de extratos obtidos por processos tradicionais para obtenção de produtos de maior pureza, através da extração de solventes residuais (etanol, hexano, diclorometano, etc.); remoção de compostos poluentes de águas residuais; extração/detecção de DDT, PCB e outros organoclorados de solos, sedimentos e músculo de peixe; regeneração de catalisadores e adsorventes; separação do colesterol da gema de ovo; extração de inseticidas naturais (Rodrigues *et al.*, 2003; McHugh & Krukoni, 1994; Maul *et al.*, 1998; Maul, 1996).

A modelagem matemática de curvas experimentais da extração supercrítica é importante para avaliar o comportamento cinético de dados experimentais. (Comim *et al.*, 2010) O processo de extração pode ser analisado e modelado de forma simples, considerando-se valores médios dos parâmetros de extração e ajustando-se o modelo a dados experimentais para determinar os coeficientes. Para uma modelagem mais completa, é necessário realizar uma análise aprofundada do mecanismo de extração, considerando fatores como difusão intraparticular, dispersão axial e radial, transferência de massa através da interface sólido-fluido, resistência à transferência de massa devido a reações químicas e transição de fases (Benelli, 2010).

A **Figura 4** mostra o perfil teórico de extração de um analito a partir de uma matriz sólida, usando um sistema baseado no modelo de Sovová (1994). O perfil pode ser dividido em três regiões distintas: A extração inicial de material, a qual ocorre rapidamente, é dependente da solubilidade do analito na

massa do fluido supercrítico, onde o soluto é de fácil acesso (região I). A região II, que é uma região intermediária onde o processo de extração ocorre a uma menor taxa de extração devido à cinética de difusão controlada, é necessário que o solvente penetre na matriz no soluto. A região III representa a parte da extração onde o processo de difusão é realmente limitado, conhecida como a região constante de extração e controlada pela resistência interna à transferência de massa (Uribe, et al. 2011; Mezzomo, 2008).

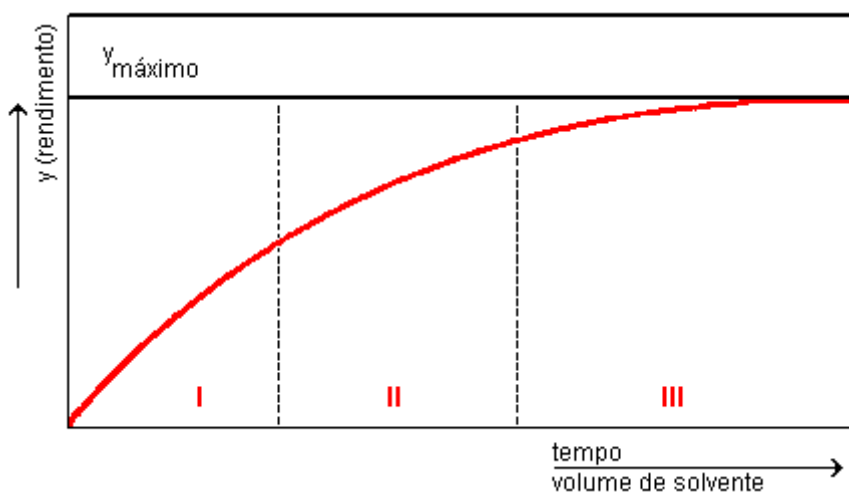


Figura 4: Variação do rendimento da extração supercrítica em função do tempo e da massa de solvente extrator usada (de acordo com Uribe et al., 2011).

Em estudos anteriores, Da Silva et al. (2010) comparam a extração de óleo de canola por fluido supercrítico com os solventes propano e dióxido de carbono, além do método clássico por Soxhlet, apresentando um melhor rendimento na extração de SFE com propano em menor tempo.

Nimet et al. (2011) avaliaram os efeitos de temperatura e pressão na extração por fluido supercrítico da semente de girassol (*Heliantus annuus L.*) com solventes dióxido de carbono e propano, também comprovando maior rendimento com o propano.

Alguns pesquisadores compararam o uso do CO_2 com o propano na extração de óleos essenciais por fluido supercrítico (Sparks et al., 2006), e os resultados mostraram que o propano tem uma maior eficiência de extração, exigindo menos solvente do que o dióxido de carbono (Nimet et al., 2011).

Freitas *et al.* (2008) estudaram a extração por fluido supercrítico da semente de uva, comparando os solventes dióxido de carbono e propano, obtendo um melhor rendimento para o propano, além de um maior poder de solvatação.

Pederssetti (2008) avaliou os métodos de extração de óleo de canola e concluiu que, comparando a extração por fluido supercrítico com o Soxhlet, obtém-se melhor rendimento em menor tempo, e comparando entre os solventes, o propano teve um tempo de extração consideravelmente menor.

No **Anexo II** tem-se uma figura com as diferentes partes de um sistema extrator com fluido supercrítico, idêntico ao usado neste trabalho.

2.4 BIODIESEL

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão mineral e do gás natural. Contudo, estas fontes são limitadas, despertando a preocupação pela procura de novas fontes de energia. Assim, o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais e gordura animal surge como uma boa alternativa para a substituição do óleo diesel, visando um menor impacto ambiental. Suas vantagens em relação ao diesel são: combustível natural, renovável, de alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável (Onorevoli, 2009).

O biodiesel é um combustível composto de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (8 a 24 carbonos) derivados de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos residuais. Pode ser obtido por diferentes processos, tais como o craqueamento, a esterificação e a transesterificação ácida ou alcalina (Schuchardt *et al.*, 1998, Onorevoli, 2009) entre outros. É um líquido claro amarelo âmbar, com viscosidade semelhante ao diesel de petróleo (petrodiesel, diesel). Apresenta o ponto de fulgor de aproximadamente 400 K, não sendo inflamável e explosivo, em contraste com o diesel, que tem um ponto de fulgor de 337 K. Esta propriedade faz com que veículos movidos a biodiesel sejam mais seguros em acidentes do que aqueles movidos a diesel ou a gasolina (Demirbas *et al.*, 2011a).

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo-diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetes,

automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, o B100 (Onorevoli, 2009).

Ao contrário do diesel, o biodiesel é biodegradável e não tóxico e reduz significativamente as emissões de gases tóxicos quando queimado como combustível (Huang *et al.*, 2010; Qi *et al.*, 2010; Leduc *et al.*, 2009; Yee *et al.*, 2009). Algumas de suas propriedades técnicas estão listadas na **Tabela III** (Demirbas, 2009b; Demirbas *et al.*, 2011a).

Tabela III: Propriedades Gerais do biodiesel (adaptado das referencias (Demirbas, 2009b; Demirbas *et al.*, 2011a).

nome químico	ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos
fórmula química	ésteres metílicos ou etílicos de C ₁₄ a C ₂₄
faixa de viscosidade cinemática	3,3 a 5,2 mm ² . s ⁻¹ a 40 °C
faixa de densidade	860 a 894 kg.m ⁻³ a 15 °C
ponto de ebulição	aproximadamente 200 °C
faixa de ponto de fulgor	155 a 180 °C
faixa de destilação	195 a 3245 °C
pressão de vapor	< 5 mm Hg a 22 °C
solubilidade em água	insolúvel, podendo adsorver até 1500 ppm
aparência física	líquido amarelo claro, límpido
cheiro	levemente azedo, cheiro de sabão
biodegradabilidade	mais biodegradável que o diesel de petróleo
reatividade	estável,mas reage com oxidantes fortes

A emissão de gases poluentes é bem menor para o biodiesel em comparação ao diesel, demonstrando grande benefício ao meio ambiente. A substituição total do diesel de petróleo por biodiesel diminui as emissões de HC (hidrocarbonetos), CPAs (compostos poliaromáticos), SOx (óxidos de enxofre) e MP (material particulado). Segundo Kucek (2004), esta redução das emissões persiste, embora em menores proporções, quando o biodiesel é utilizado em misturas binárias. No entanto, vários estudos têm demonstrado que as emissões de NOx (óxidos de nitrogênio) são realmente maiores para o

biodiesel. Sendo assim, o aumento na emissão de NO_x pode ser resolvido através de ajustes na regulação do ponto de injeção do motor ou, alternativamente, pelo uso de conversores catalíticos (Encinar *et al.*, 2007). Por outro lado, a ausência total de enxofre em sua composição química confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois não há emissões de SO_x, característico de motores movidos a derivados de petróleo (Kucek, 2004; Manique, 2011).

As desvantagens de misturas de biodiesel/diesel de petróleo incluem problemas com o congelamento em temperaturas baixas, a menor densidade energética, e possibilidade de degradação durante o armazenamento do combustível sob longos períodos (Pandey, 2008; Balat & Balat, 2010).

O custo do biodiesel varia de acordo com a base do estoque, área geográfica, variabilidade na produção agrícola de época para época, preço do petróleo e outros fatores. O custo da matéria-prima é um dos principais fatores econômicos na viabilidade da produção de biodiesel. Aproximadamente 80% do custo da produção total do biodiesel é resultado do custo da matéria-prima (Connemann & Fischer, 1998). Atualmente, mais de 95% do biodiesel mundial é produzido a partir de óleos comestíveis que estão facilmente disponíveis em larga escala a partir da agroindústria (Gui *et al.*, 2008). Portanto, a produção contínua e em larga escala de biodiesel a partir de óleos comestíveis constitui, recentemente, grande preocupação, uma vez que ocorre a competição com produtos alimentícios e com a oferta de alimentos no longo prazo (Refaat, 2009). Estes inconvenientes podem ser minimizados pelo uso de matérias-primas menos valiosas, tais como resíduos oleosos agrícolas e de alimentos e a produção de biodiesel a partir de diferentes oleaginosas não comestíveis. Este último fato tem sido amplamente investigado ao longo dos últimos anos (Zullaikah *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2006; Demirbas 2009b; El Diwani *et al.*, 2009; Demirbas *et al.*, 2011a).

O segundo fator são os elevados impostos sobre os combustíveis, que exigem subsídios indiretos para a produção de biocombustíveis através de isenção parcial ou total do imposto. Impostos normalmente constituem 50% ou mais do preço de varejo do diesel na União Européia. Em fevereiro de 1994, o Parlamento Europeu aprovou uma isenção de imposto de 90% para o biodiesel (Demirbas, *et al.*, 2009a).

As principais matérias primas utilizadas atualmente são óleos vegetais comestíveis, tais como óleo de canola (Issariyakul *et al.*, 2008) e de soja (Yin *et al.*, 2008) nos EUA, óleo de palma (Huang *et al.*, 2010) na Malásia, óleo de colza (Rashid & Anwar, 2008) e na Europa o óleo de milho, os quais substituem bem o diesel (Gerpen, 2005). Óleos vegetais não-comestíveis, tais como *Pongamia pinnata* (Karanja ou Honge) *Jatropha curcas* (pinhão manso) (Sahoo & Das, 2009) e *Madhuca indica* (Mahua) (Bhale *et al.*, 2009) também são adequados para a produção de biodiesel (Yusuf *et al.*, 2011). Além desses, podem ser usados gordura animal e resíduo de óleo de fritura.

O Brasil detém a maior diversidade biológica do mundo, com uma flora estimada de 50.000 a 60.000 espécies. Atualmente, as espécies mais cultivadas para produção de biodiesel são algodão, amendoim, canola, crambe, girassol, soja, dendê, mamona e pinhão manso. O cultivo de matérias-primas e a produção de biodiesel têm grande potencial de geração de empregos, promovendo, desta forma, a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar. O biodiesel é um biocombustível com objetivos social e ambiental, geração de emprego, renda e minimização da emissão de gases que contribui para as mudanças climáticas globais (Trzeciak *et al.*, 2008).

O Brasil é um dos países com maior potencial para a produção de combustíveis a partir de biomassa e explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo, cerca de 150 milhões de hectares. Desta forma, o país tem a possibilidade de incorporar novas áreas à agricultura para geração de energia sem competir com a agricultura para alimentação e com impactos ambientais limitados ao socialmente aceito. Assim, a área de expansão dos Cerrados, a integração pecuária-agricultura, as pastagens degradadas, as áreas de reflorestamento e as atualmente marginalizadas – como o Semi-Árido Nordeste – somam cerca de 200 milhões de hectares (Trzeciak *et al.*, 2008). Portanto, a produção a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas possibilitam a participação do agronegócio e da agricultura familiar (Trzeciak *et al.*, 2008). Dessa forma, o biodiesel proveniente do óleo de semente de crambe surge como uma alternativa favorável, pois não é comestível, assim não prejudicando o consumo humano. Além disso, é vantajosa por se adaptar a

climas quentes e áridos como também a frios, e pode ser plantada entre períodos de safra (safrinha).

Estima-se que a produção brasileira de biodiesel em 2035 seja de, aproximadamente, dois bilhões de litros (**Figura 5**) e que a área de cultivo de oleaginosas para atender esta produção seja de 20 milhões de ha (**Figura 6**). (Trzeciak *et al.*, 2008).

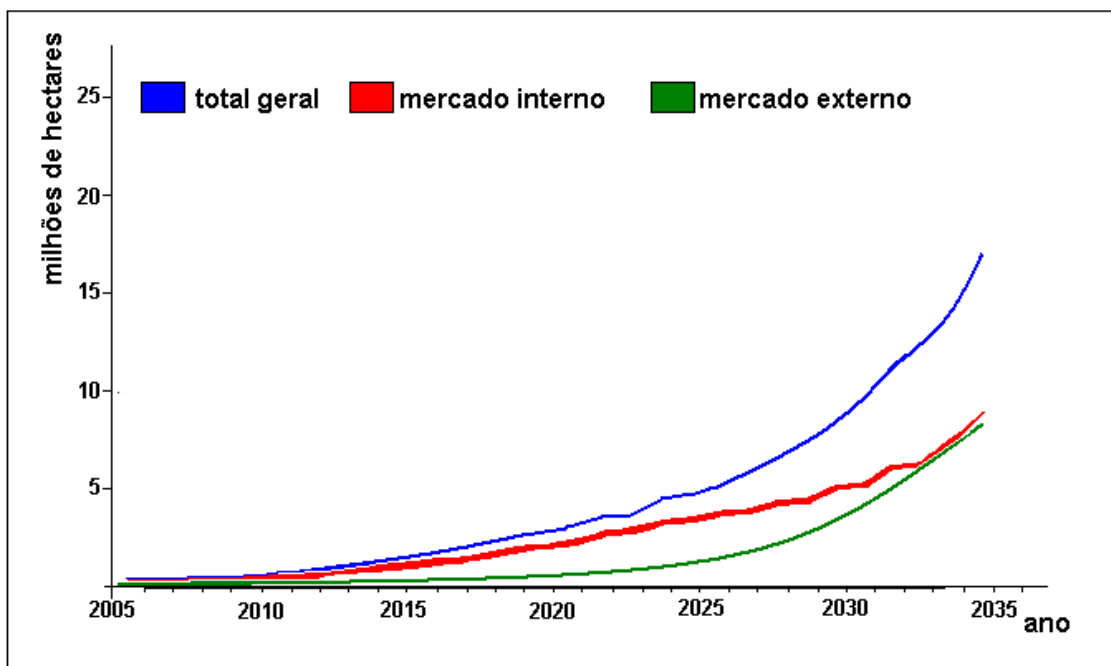


Figura 5. Projeção da produção brasileira de Biodiesel. Adaptado de MME, 2008.

A partir de janeiro de 2008 o mercado brasileiro passou a contar com a mistura B2 (2% de biodiesel em diesel), em seguida, aumentando para 3% a partir de Julho 2008 até junho de 2009 e de julho de 2009 a mistura obrigatória foi de 4%. De acordo com a legislação original, em janeiro de 2013, o teor de biodiesel deveria ser de 5%, atendendo aos produtores de biodiesel, as autoridades brasileiras decidiram antecipar o B5 para janeiro de 2010. Nesta condição, o relatório anual consumo em 2011 deve atingir cerca de 2,6 milhões de metros cúbicos de biodiesel (Nogueira, 2011).

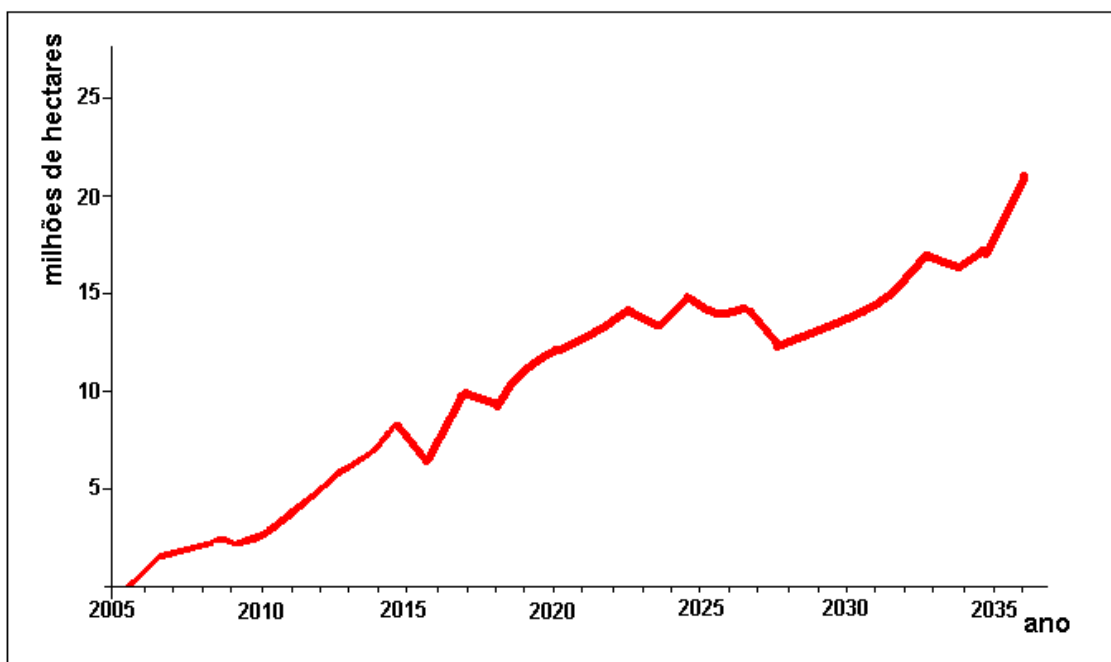


Figura 6. Área de cultivo de oleaginosas para produção de Biodiesel. Adaptado de MME, 2008.

A produção de biodiesel tem se desenvolvido em um ritmo acelerado no Brasil, como pode ser visualizado na **Figura 7**, e a capacidade atual instalada é estimada em cerca de 3,35 milhões de metros cúbicos por ano. Apesar de existirem usinas de biodiesel operando em 14 Estados, somente no Mato Grosso, Rio Grande do Sul, São Paulo e Goiás estão instalados quase 70% da capacidade total autorizada, basicamente devido à maior disponibilidade de soja, a matéria-prima preferencial (ANP, 2009; Nogueira, 2011).

A glicerina, subproduto resultante do processo de produção de Biodiesel pode representar um alto valor de mercado, sendo utilizada pela indústria farmacêutica, para produção de anestésicos e xaropes, pela indústria de cosméticos, para produção de cremes dentais e batons, e pela indústria bélica, para produção de explosivos, por exemplo. A qualidade do Biodiesel produzido no Brasil é regulamentada pela ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Trzeciak *et al.*, 2008).

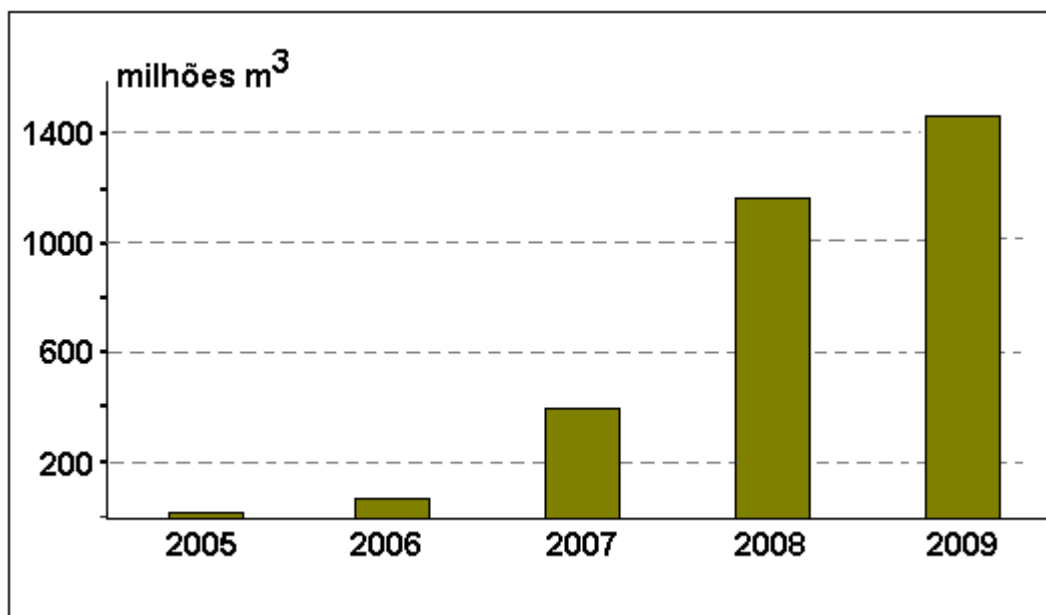


Figura 7: Evolução da produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2009).

2.4.1 Produção de Biodiesel por Transesterificação Catalítica (ácida e alcalina)

O principal processo químico empregado para a produção do biodiesel é o da transesterificação ou alcoólise, na qual o triacilglicerol reage com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina (Predojevic, 2008; Faccini, 2008; Manique, 2011).

A reação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triacilgliceróis são convertidas em diacilgliceróis, depois em monoacilgliceróis e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster alquílico a cada etapa da reação (Encinar *et al.*, 2007; Faccini, 2008; Manique, 2011).

O rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres (biodiesel) através do emprego de um excesso estequiométrico de álcool. O rendimento depende também da otimização de outros fatores como a temperatura de reação, a concentração efetiva do catalisador e a agitação do meio reacional (Manique, 2011).

A reação de transesterificação pode empregar diversos tipos de alcoóis, sendo os mais estudados o metanol e o etanol (Castellanelli, 2008). Estes alcoóis não são miscíveis em óleo à temperatura ambiente e a reação ocorre

sob agitação para facilitar a transferência de massa. Durante a reação, emulsões são usualmente formadas. No caso da metanólise, estas emulsões acabam rapidamente e facilmente ocorre a separação da glicerina do éster metílico por simples decantação. Na etanólise, esta emulsão é mais estável, complicando a separação e a purificação dos ésteres etílicos (Manique, 2011).

De acordo com a literatura, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95%, a reação de obtenção de ésteres metílicos exige uma razão molar álcool:óleo de 6:1 e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5 -1,0% em relação à massa de óleo (Encinar *et al.*, 2007; Faccini, 2008).

Quanto ao catalisador, diferentes tipos podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas) e enzimas lipolíticas (lipases). Atualmente, catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção do biodiesel devido ao rendimento, tempo de reação e viabilidade econômica (Berrios & Skelton, 2008; Castellaneli, 2008; Manique, 2011).

No entanto, no processo com catalisadores alcalinos, a presença de ácidos graxos livres e água no óleo pode causar a formação de sabão, consumir catalisador e reduzir sua eficácia, que resultará em uma baixa conversão (Canakci & Van Gerpen, 2001). Tiwari *et al.* (2007) relataram que a matéria-prima contendo mais de 1% de ácidos graxos livres pode formar sabão com catalisador alcalino. Além disso, Zhang *et al.*, (2003a e 2003b) relataram que apenas o óleo vegetal refinado com menos de 0,5% de ácido graxos livres ou correspondente a um valor de ácido 1 mg KOH g^{-1} pode ser usado como material de partida no processo de catalise alcalina. Por conseguinte, a matéria-prima com alta quantidade de ácidos graxos livres é exige uma etapa de pré-tratamento na qual os ácidos graxos livres são esterificados com o uso de um catalisador ácido, como ácido sulfúrico. (Charoenchaitrakool & Thienmethangkoon, 2011).

Conhecer a composição química detalhada do óleo ou gordura, seja qual for a sua origem, é muito mais importante do que simplesmente realizar a transesterificação em escala de laboratório. Isto porque a qualidade (características físicas e químicas) do biodiesel obtido é função direta da composição química do óleo ou gordura usado como material de partida

(Dabdoub & Bronzel, 2009). Algumas substâncias podem e devem ser removidas ainda no material de partida antes da transesterificação como, por exemplo, ácidos graxos livres, água, fosfolipídeos, ceras (Dabdoub & Bronzel, 2009).

A razão molar álcool/óleo vegetal é um dos principais fatores que influenciam a transesterificação. Um excesso do álcool favorece a formação de ésteres de alquila. Por outro lado, uma quantidade excessiva de álcool faz com que a recuperação do glicerol seja difícil.

2.4.2 Produção de Biodiesel por Transesterificação Supercrítica

O processo de transesterificação com fluido supercrítico baseia-se no princípio do efeito da relação entre a pressão e a temperatura sobre as propriedades termofísicas do solvente, como o metanol, tais como constante dielétrica, viscosidade, densidade específica e polaridade (Kusdiana & Saka, 2004). Como consequência, na reação de transesterificação do óleo vegetal, empregando metanol no estado supercrítico, além deste atuar como um reagente, ele atua também como um catalisador ácido (Kusdiana & Saka, 2001; de Jesus, 2010).

Ocorre uma alteração drástica da constante dielétrica em condições supercríticas, chegando a um valor muito próximo a do óleo vegetal, permitindo assim ocorrência de uma mistura homogênea metanol/óleo vegetal (Kusdiana & Saka, 2004; Demirbas, 2005; Cao *et al.*, 2005). A comparação entre algumas propriedades físico-químicas do metanol em condições normais e em condições supercríticas é apresentada na **Tabela IV** (de Jesus, 2010).

Tabela IV: Propriedades físico-químicas do metanol em condições normais e em condições supercríticas (adaptado de Kusdiana & Saka, 2004; Cao *et al.*, 2005)

Propriedades	Condições normais (25 °C, 1 atm)	Condições supercríticas (250 °C, 200 atm)
Densidade, kg L ⁻¹	0,7915	0,2720
Viscosidade, Pa . s	5,4 x 10 ⁻⁴	0,58 x 10 ⁻⁴
Número de ligações de H	1,93	< 0,7

Cao *et al.* (2005) reporta que o metanol líquido, por ser um solvente polar, possui uma solubilidade maior sob condições supercríticas, podendo solubilizar mais facilmente um óleo vegetal se for empregada temperatura e pressão apropriadas. A solubilidade dos óleos vegetais em metanol pode aumentar numa taxa de 2 a 3% a cada 10 °C aumentados até a temperatura da reação, resultando consideravelmente em menores tempos de reação.

Nas reações de transesterificação com metanol supercrítico, geralmente é empregada uma alta razão molar de metanol para óleo vegetal, em torno de 42:1, que segundo He *et al.* (2007), faz com que o equilíbrio da reação se desloque para o sentido dos produtos (biodiesel), aumentando a conversão da reação. Segundo Gerpen (2005) nestas condições supercríticas, pode-se completar a reação em aproximadamente 4 minutos, pois normalmente, a reação é extinta rapidamente, por resfriamento, de forma que os produtos não se decomponham, já que a reação é reversível (de Jesus, 2010).

As condições não catalíticas (em alta temperatura e pressão) proporcionam maior solubilidade, diminuindo as limitações de transferência de massa, fornecendo maiores taxas de reação e facilitando a separação e purificação. Além disso, o método de transesterificação supercrítica é mais tolerante à presença de água e ácidos graxos livres do que a transesterificação convencional, e, portanto, mais tolerante a vários tipos de óleos vegetais, até mesmo para óleos de fritura e resíduos.

Segundo He *et al.* (2007), a utilização do óleo residual de fritura pode facilmente ser convertido em biodiesel pela reação de transesterificação em metanol supercrítico sem que a reação seja prejudicada por estes contaminantes, tendo em vista que o mesmo possui uma composição complexa e elevado índice de acidez e de água.

Demirbas (2002) estudou a reação de transesterificação sob metanol supercrítico empregando seis óleos vegetais variando razão molar de álcool para óleo vegetal e temperatura de reação. O autor reporta que o aparato experimental suporta pressões até 100 Mpa e temperaturas até aproximadamente 577°C. Foi alcançada uma taxa de conversão de biodiesel de quase 100% à aproximadamente 240°C e 8 MPa, em apenas 300 segundos.

Madras *et al.* (2004) constataram que na transesterificação empregando metanol supercrítico ocorre um aumento significativo no rendimento com o aumento da temperatura. Isso ocorre devido a elevação da temperatura de 200 a 400 °C, à 20 MPa e à relação molar álcool:óleo de 40:1 aumentando a taxa de conversão de óleo de girassol em biodiesel de 78 para 96%.

Uma comparação dos rendimentos em processos de transesterificação alcalina, ácida e em fluido supercrítico está apresentada na **Tabela V**. (Kusdiana & Saka, 2004; Balat & Balat, 2010).

Tabela V: Comparação dos rendimentos em processos de transesterificação alcalina, ácida e supercrítica de acordo com as referências (Kusdiana & Saka, 2004; Balat & Balat, 2010).

Matéria prima	Teor de ácidos	Teor de água	Rendimento em ésteres		
			Catálise alcalina	Catálise ácida	Fluido supercrítico
canola	2,0 %	0,02 %	97,0 %	98,4 %	98,5 %
palma	5,3 %	2,1 %	94,4 %	97,8 %	98,9 %
óleo de fritura	5,6 %	0,2 %	94,1 %	97,8 %	96,9 %
borra de óleo de palma	> 20,0 %	> 61,0 %	---	---	95,8 %

Em outro estudo Demirbas (2011b) realizou a comparação entre a conversão de óleo usado de fritura em biodiesel usando catálise com KOH e metano supercrítico. Neste estudo, biodiesel de alta pureza (99,6%) foi produzido pelo método supercrítico, revelando-se um método promissor para este propósito.

As condições experimentais utilizadas para a síntese do biodiesel com metanol supercrítico são responsáveis pelas eventuais desvantagens desse processo, pois é necessário um elevado teor de metanol, os equipamentos necessários são de custo elevado, devido à alta pressão e temperatura empregadas, além de estar associado ao alto consumo energético. Em função disso, um dos grandes desafios é conseguir amenizar as condições reacionais deste processo não-catalítico (Dabdoub & Bronzel, 2009) para torná-lo competitivo. Contudo, este método é vantajoso em relação ao uso de óleos

brutos e residuais, sendo indicado quando não se obtém uma boa conversão com o processo convencional.

2.4.3 Caracterização do Biodiesel

A produção de biodiesel com boa qualidade deve resultar em um biodiesel com baixo teor de triglicerídeos, evitando alto teor de glicerina livre e de resíduos do catalisador. Também é importante remover o excesso de álcool, caso contrário haverá alterações no ponto de fulgor e em outras propriedades do biodiesel. O índice de acidez deve ser menor que 0,50%, de acordo com a norma europeia EN 14214 (Onorevoli, 2009).

Outros parâmetros de qualidade importantes para o biodiesel, pela Resolução da Agência Nacional de Petróleo (ANP) nº 7, de 19 de Março de 2008, são: a quantidade máxima de glicerina livre permitida (0,02%) e glicerina total em no biodiesel puro - B100 – (0,25%). Essa quantidade de glicerina adotada pela ANP tem o mesmo valor de glicerina livre adotada pela norma padrão americana ASTM D6751 e pela norma europeia EN 14214. (Onorevoli, 2009).

2.5. TRANSFORMAÇÃO DA BIOMASSA

2.5.1 Pirólise

A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico, no qual ocorre a decomposição térmica de uma determinada matéria-prima (compostos orgânicos de biomassa), em condições não oxidativas em altas temperaturas, dando lugar a formação de subprodutos como: resíduo sólido rico em carbono (carvão), cinzas (originado da matéria que não se volatiliza), uma fração volátil composta de gases, e ainda vapores orgânicos condensáveis que originam um líquido pirolenhoso, chamado de bio-óleo (Cardoso, 2004, Cortez & Lora, 2006; Silvério & Barbosa, 2008; Georges, 2011).

A pirólise da biomassa caracteriza-se como um processo complexo formado por reações independentes, que resultam na degradação das estruturas naturais que constituem a matéria-prima utilizada. Sob aquecimento

em atmosfera inerte, a absorção de energia térmica causa excitação das ligações vibracionais resultando inicialmente no rompimento das ligações mais fracas seguidos da despolimerização das estruturas químicas. Essas reações seqüenciais são responsáveis pela formação de voláteis que, condensados originam o bio óleo, de gases não condensáveis e do resíduo sólido que pode ser carvão (carbono fixo) ou cinzas, dependendo das condições da pirólise e do tipo de biomassa usado, resultante da matéria-prima que não se volatiliza (Cardoso, 2004).

Os constituintes da biomassa sofrem reações primárias que geram os primeiros produtos líquidos, sólidos e gasosos. Com a permanência destes produtos a altas temperaturas, ocorrem novas reações secundárias formadoras de gases leves e outros compostos de menor peso molecular (Cardoso, 2004).

Estas reações também influenciam no rendimento dos produtos obtidos na conversão térmica, em atmosfera inerte, tendo relação com a variação de fatores do processo, tais como, temperatura, tempo de residência e tamanho de partícula (Cardoso, 2004).

Os principais tipos de pirólise existentes são: pirólise lenta, rápida e ultra-rápida (*flash*). Em cada uma dessas pode-se empregar reatores de leito fixo ou de leito fluidizado (Georges, 2011)

Pirólise lenta: a biomassa é pirolisada em taxas de aquecimento lento (0,1 – 1 °C/min), levando a uma menor quantidade de produtos líquidos e gasosos e maior produção de carvão (“char”). A taxa de temperatura alcançada é geralmente de 300 a 700 °C. O tamanho de partícula utilizado é de 5 a 50 mm e o tempo de residência do sólido é de 600 a 6000 segundos.

Pirólise rápida: aquecimento rápido de biomassa (até 100 °C/min), alcançando altas temperaturas (600 - 1000 °C), obtendo-se maiores quantidades de bio óleo. O tamanho de partícula utilizado é menor que 1 mm e o tempo de residência do sólido é de 0,5 a 5 minutos.

Pirólise flash: processo no qual o tempo de reação é de apenas alguns segundos ou até menos. A taxa de aquecimento é muito alta (1000 °C/min ou maior). Isto requer um reator com configuração especial, na qual o tempo de residência do sólido é de apenas de alguns segundos. Devido a sua rapidez, o tamanho das partículas devem ser muito pequenas, ou seja, menor que 0,5 mm. (Goyal, *et al.*, 2008; Sánchez, 2002).

2.5.2 Bio-Óleo

O produto pirolítico condensável é uma mistura complexa de compostos orgânicos e é referenciado na literatura com vários nomes (óleo de pirólise, biocombutível, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado de fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso), sendo chamado neste estudo de bio-óleo. É um líquido viscoso, parcialmente solúvel em água, que apresenta uma cor marrom escura e um odor característico de fumaça (Cortez & Lora, 2006; Georges, 2011). É considerado uma mistura orgânica complexa, que contém em sua estrutura centenas de substâncias de diversos grupos químicos, possuindo uma fase aquosa ácida onde se encontram compostos como ácido acético e fórmico, metanol, acetona, alcoóis superiores, acetato de etila, acetaldeídos, fenóis e água (Gomes, 2010).

A água é o componente mais abundante em bio-óleos. Ela resulta de umidade original em matérias-primas e reações de desidratação que ocorrem durante o processo de pirólise. O conteúdo de água em bio-óleos geralmente varia na faixa de 15 a 30% em peso, dependendo da umidade inicial das matérias-primas e das condições de pirólise. A presença de água tem efeitos negativos e positivos sobre o armazenamento e utilização de bio-óleos. Por um lado, ela facilita a separação de fases de bio-óleos, atrasa a ignição, e reduz as taxas de combustão durante o processo. Por outro lado, ajuda a reduzir a viscosidade e facilitar a atomização (Qiang *et al.*, 2009).

O bio-óleo é solúvel em solventes polares, mas imiscível em hidrocarbonetos. É instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de ar e luz, resultando em um aumento de viscosidade e separação de fases (Bridgwater, 2003; De Almeida, 2008).

Devido às poucas unidades industriais e à escala limitada dos processos de pirólise desenvolvidos até hoje, os números relativos aos aspectos econômicos e financeiros são apenas estimados. Os custos de produção do bio-óleo dependem de alguns fatores como custos com o pré-tratamento da matéria-prima, a escala do projeto e o tipo de tecnologia empregada. No caso da utilização do bio-óleo para combustão em motores ciclo diesel, são

necessários mais estudos para solucionar problemas com corrosão, baixo poder calorífico e reações de polimerização ou envelhecimento (Gomes, 2010).

Como fonte de matéria prima, provavelmente a aplicação mais promissora de bio-óleo é o uso da sua fração fenólica (em até 50% em massa) como substituinte do fenol petroquímico em resinas fenólicas (fenol-formaldeído). O bio-óleo pode ainda ser fracionado para a obtenção de vários produtos de interesse comercial, como abrasivos (rebolos, discos de corte e lixas); impregnação (elementos filtrantes, separadores de bateria e componentes elétricos); refratários; fricção (lonas e pastilhas de freio); colas para madeira; fundição (blocos de motores e polias); tintas; vernizes e esmaltes; compostos de moldagem ou pós de moldagem (peças em geral para a indústria automobilística e eletro-eletrônica) (Cortez & Lora, 2006; Georges, 2011; Santos & Curvelo, 1999).

O principal produto sólido é o carvão (carvão orgânico chamado “char”), seguido pelas cinzas (material inorgânico), em menor quantidade, originadas da queima da biomassa e sua conseqüente transformação em óxidos. Atualmente, um dos mais importantes mercados associados ao uso de biomassa é a produção de briquetes através da pirólise de resíduos orgânicos. O briquete produzido pode ser comercializado como combustível doméstico para lareiras, fogões e pode ser um excelente substituto do carvão vegetal para churrasco (Bioware, 2009; Georges, 2011).

O produto gasoso consiste em uma mistura de gases do tipo CO, H₂ e CH₄, gerada durante o processo de pirólise, os quais podem ser utilizados como combustíveis no próprio processo pirolítico. Alguns estudos afirmam que a elevada temperatura de pirólise aumenta o rendimento de gases. A mistura de gases é também considerada como uma fonte potencial de gás de síntese que pode ser reutilizada na alimentação do processo de pirólise, através da sua queima direta. Dentre os produtos gasosos formados durante o processo de pirólise de biomassa, destaca-se o extrato ácido, que é resultante da condensação de ácidos carboxílicos, como ácido acético, fórmico, butanol, propanol, entre outros. Atualmente o seu uso mais comum está na agricultura, sendo empregado como inseticida natural, adubo orgânico e fungicida (Cortez & Lora, 2006; Couhert *et al.*, 2009; Georges, 2011).

Na América do Norte e Europa, o bio-óleo é produzido a partir de resíduos florestais (casca, serragem e aparas). Na América Central e do Sul, Caribe e Pacífico Sul, Austrália, Ásia e África, é produzido a partir de bagaço de cana e outros resíduos agrícolas. Outras matérias-primas abundantes em potencial incluem trigo e outras palhas, cascas de arroz, fibra de coco, etc (Mohan *et al.*, 2006; Demirbas *et al.*, 2011a).

Yaman (2004) relata o uso da pirólise de biomassa para produzir combustíveis e insumos químicos. Resíduos urbanos, industriais e de processamento de alimentos foram submetidos a diferentes condições de pirólise para a obtenção de gases, líquidos e sólidos.

Uzun *et al.* (2006) estudaram o efeito da temperatura e do fluxo de gás nitrogênio no rendimento em bio-óleo usando resíduos de soja após a extração do óleo. Mohan *et al.* (2006) relatou que a distribuição em massa de produtos de pirólise é totalmente dependente da temperatura de pirólise, tempo de residência dos vapores no reator de pirólise e da espécie de biomassa utilizada. Portanto, uma investigação sobre tais efeitos sobre o rendimento de produtos de pirólise e sua composição se torna necessária para entender o mecanismo da pirólise da biomassa (Kima *et al.*, 2011).

2.6 ANÁLISE INSTRUMENTAL DE BIODIESEL, BIO-ÓLEO E BIOMASSA

A caracterização e análise da matéria-prima e dos produtos da biomassa, especialmente o bio-óleo, é de grande importância para a pesquisa. Seus dados sobre as propriedades físicas e químicas podem dar indicações importantes sobre os parâmetros do processo de pirólise e informações sobre a qualidade, a estabilidade e a toxicidade do produto. Dessa forma, é importante que o biodiesel esteja de acordo com as normas padrões americana ASTM D675, europeia EN 14214 e brasileira ABNT. Conforme visto na literatura, não há normas específicas para os bio-óleos, pois as propriedades dos líquidos são fortemente dependentes das matérias-primas e circunstâncias de produção. Várias técnicas têm sido testadas para superar problemas encontrados na caracterização dos derivados da biomassa (Tsai *et al.*, 2007; Mullen & Boateng, 2008; Almeida, 2010).

Os métodos cromatográficos e espectroscópicos são importantes métodos de separação, caracterização e identificação de moléculas orgânicas, tais como a cromatografia gasosa, cromatografia líquida, espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) e no infravermelho (IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) e espectroscopia de massas (Ranzi *et al.*, 2008; Almeida, 2010).

2.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os métodos térmicos de análise têm sido utilizados na investigação de processos de pirólise da biomassa, como a análise termogravimétrica (TGA, do inglês *thermal gravimetric analysis*), a qual mede a variação de massa em função da temperatura em uma atmosfera controlada, podendo definir a temperatura ideal para a queima total da amostra. (Riegel *et al.*, 2008; Mansaray & Ghaly, 1999; Tsai *et al.*, 2009; Almeida, 2010).

É amplamente utilizado para caracterizar a decomposição, evaporação térmica e propriedades de combustão de biomassa e seus derivados. O processo de perda de peso da amostra em atmosferas inertes pode ser dividido em duas etapas: a evaporação de voláteis leves (150 a 200 °C) e a subsequente decomposição térmica de componentes mais pesados (350 a 400 °C) (Qiang, *et al.*, 2009). Este tipo de análise somente proporciona informações acerca da perda de massa global da amostra em relação à temperatura, sem levar em conta as complexas reações químicas que acontecem durante a degradação térmica da biomassa. Porém, os resultados fornecidos pela TGA permitem estabelecer comparações entre análises realizadas para vários níveis de temperatura e taxas de aquecimento, parâmetros que afetam significativamente as reações de termoconversão (Rocha *et al.*, 2004).

2.6.2 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

Outra técnica interessante para analisar estruturas químicas presentes em biomassas é a espectroscopia de infravermelho (IR). O espectro de

infrevermelho caracteriza uma molécula como um todo e, mesmo havendo certos grupos de átomos que ocorrem com a mesma frequência, essa técnica é capaz de fazer a identificação de estruturas moleculares e grupos funcionais. Pode ser aplicada a amostras sólidas, como biomassa bruta ou pirolisada, e amostras líquidas e gasosas como o bio óleo e voláteis (Silverstein *et al.*, 2007; Georges, 2011).

2.6.3 Cromatografia Gasosa

Na cromatografia gasosa os componentes da amostra são distribuídos entre duas fases, enquanto uma permanece estacionária, a outra elui entre os interstícios ou sobre a superfície da fase estacionária (líquida ou sólida). Após a amostra ser injetada, a mesma é aquecida e vaporizada e, de acordo com as propriedades e interações da fase estacionária, ocorre a retenção seletiva de seus constituintes, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. Os componentes da amostra, já separados na coluna, entram no detector para serem detectados individualmente. A espectrometria de massas se constitui no mais interessante detector para a cromatografia gasosa, permitindo a identificação dos constituintes separados. A ionização mais comum em espectroscopia de massas é a de impacto por elétrons, a qual emprega um filamento aquecido para gerar elétrons com energia suficiente para provocar ionização dos analitos mediante impacto desses elétrons ionizados, formando íons que são direcionados para o analisador, cuja função é separá-los de acordo com sua relação massa/carga (Collins *et al.*, 2006; Lanças, 1993; Almeida, 2010).

2.6.3.1 Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GC×GC):

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) é uma técnica que permite a separação dos picos de acordo com dois critérios diferentes da cromatografia monodimensional, quais sejam a massa molecular ou ponto de ebulição e a polaridade, permitindo a total separação dos compostos em misturas complexas. É particularmente indicada para análise de

misturas complexas, na qual a cromatografia monodimensional leva a identificações errôneas pela co-eluição de compostos em um mesmo tempo de retenção. Baseia-se em duas separações independentes (ortogonais) aplicadas à amostra. (Moraes *et al.*, 2011)

A amostra é primeiramente separada em uma coluna convencional, passa por um processo de modulação e é submetida à outra separação em uma coluna da segunda dimensão, que é mais curta e com mecanismo de separação diferente (ortogonal) da primeira. A separação na segunda coluna é bastante rápida (3 a 10 s) permitindo a introdução contínua das pequenas frações provenientes da primeira coluna sem interferências mútuas (Da Luz, 2010; Da Silva *et al.*, 2010; Pedroso *et al.*, 2009; Von Mühlen *et al.*, 2007a, 2007b; Von Mühlen, 2006; Moraes *et al.*, 2011).

O modulador, que pode ser considerado uma das partes principais da GC×GC, é posicionado entre as duas colunas. É responsável por um aumento da relação sinal/ruído (S/N) e um decréscimo dos limites de detecção quando comparado com a 1D-GC.

Entre as vantagens desta técnica sobre a cromatografia monodimensional se destaca o aumento da capacidade dos picos, o que gera uma melhor separação, não apenas entre analitos, mas também entre os mesmos e a matriz de origem. Além disso, também proporciona um aumento na sensibilidade e a geração de cromatogramas estruturados que facilitam a identificação de compostos desconhecidos em amostras complexas.

A técnica GC×GC permite a utilização de diferentes detectores para separação e identificação de compostos. Entre eles estão o FID (detector de ionização de chama) e o TOFMS (detector de espectrometria de massas por tempo de voo). O segundo tipo é particularmente eficiente para o GC×GC, uma vez que permite a obtenção de cerca de 500 espectros de massas por segundo, sendo esta uma taxa de aquisição compatível com a rapidez de separação da segunda coluna. (Moraes *et al.*, 2011)



EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Amostras

As sementes de Crambe foram fornecidas pela Escola Técnica de Nossa Senhora da Conceição, no Distrito de Três Vendas, em Cachoeira do Sul, no Rio Grande do Sul, Brasil; onde a Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS) realiza pesquisas de condições de plantio desta (cultura de inverno com o período de 100 dias).

As sementes foram previamente moídas (em liquidificador industrial) e liofilizadas para a realização das extrações, apresentando granulometria de aproximadamente 32 mesh.

3.1.2 Reagentes, Solventes, Padrões

Os reagentes utilizados foram de grau analítico, das marcas Merck® ou equivalentes. Os padrões cromatográficos foram adquiridos da Sigma-Aldrich® com pureza superior a 99%. Os gases utilizados para as análises cromatográficas (H₂, N₂ e Ar sintético com pureza superior a 99%) e para a extração supercrítica (propano) foram adquiridos da WHITE MARTINS®. O derivatizante utilizado (solução metanólica de 12% BF₃) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich®.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DE CRAMBE

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica comum usada para compreender a degradação térmica, portanto, o comportamento pirolítico da semente de crambe foi investigado, visando determinar a faixa de temperatura da perda de massa, direcionando os experimentos de pirólise.

As amostras de sementes de crambe bruto, e as tortas residuais da extração por soxhlet, prensagem e por fluido supercrítico foram analisadas e comparadas.

O aparelho utilizado foi um SDT Q600 V20.9 Build 20 acoplado a espectroscopia no infravermelho Nicolet 6700 THERMO. Foi operado a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a partir de uma temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob um fluxo de N_2 de 10 mL min^{-1} , em cadinho de platina. As quantidades de amostras utilizadas foram: 7,895 mg de semente de crambe bruto, 8,897 mg de torta residual da extração por prensagem, 4,940 mg de torta residual de extração por soxhlet e 1,840 mg de torta residual da extração por fluido supercrítico.

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A análise por infravermelho foi utilizada de modo a identificar a estrutura química da semente de crambe. Estas foram utilizadas empregando-se pastilhas de KBr em espectrômetro de infravermelho modelo VARIAN 640-IR na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com a resolução de 4 cm^{-1} . O gás de purga utilizado foi o nitrogênio (N_2), com a finalidade de eliminar o gás carbônico atmosférico e a interferência de vapor de água na amostra.

3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO

3.3.1 Extração por Prensagem

A prensagem da semente foi realizada em uma prensa Bovenau, com capacidade máxima de 15 toneladas (neste trabalho foram usadas 10 toneladas), onde a célula extratora foi confeccionada na oficina mecânica do Instituto de Química da UFRGS, feita de aço. Para a extração foram utilizadas 50 g de semente previamente limpas, secas e moídas, por 72 horas, a fim de garantir que não houvesse mais escoamento do óleo (Freitas, 2007).

O **Anexo III** apresenta uma foto do sistema de extração por prensagem usado neste trabalho, assim como um detalhe da célula extratora.

Após a extração, o óleo foi reservado em frasco âmbar e a torta residual da extração separada para a pirólise.

3.3.2 Extração por Soxhlet

As sementes são extraídas com solventes apolares com ponto de ebulição até 70 °C. O aumento desta temperatura pode ser responsável pela formação de ácidos graxos livres, devido à quebra de ligações entre ácidos graxos e o glicerol. A extração é geralmente realizada com hexano (PE = 68 °C), com o objetivo de comparar com o método comercial.

Os cartuchos para a extração (feitos em papel filtro) foram previamente extraídos com diclorometano (DCM) em ultra-som e secos à temperatura ambiente para evitar possíveis contaminantes.

Foram utilizadas 10 g de amostra e 150 mL de solvente. A extração foi realizada em um período de 5 horas, realizando aproximadamente, dois ciclos por minuto (Lameira *et al.*,1997). Após a extração, evaporou-se o solvente em rota-evaporador, até obter-se somente o óleo. Este foi reservado em frasco âmbar e o resíduo da extração, contido no cartucho, separado para a pirólise.

3.3.3 Extração por Propano Pressurizado

As extrações por propano pressurizado foram realizadas em um equipamento de bancada construído no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), localizado na Universidade Tiradentes (UNIT), em Aracaju – SE. Um desenho do sistema de extração bem como a foto do sistema usado neste trabalho está no **Anexo II**.

Houve também uma tentativa de extração com dióxido de carbono (CO₂) supercrítico, porém não foi viável, pois o rendimento foi extremamente baixo.

Para o primeiro “teste experimental” de extração de óleo de crambe empregando propano comprimido, a pressão foi mantida constante com um fluxo de 2mL min⁻¹ e a temperatura variada em 20, 40 e 60 °C.

As densidades em que o propano se encontra, nas respectivas temperaturas e pressão utilizadas, são 0,5324, 0,5088 e 0,4836 g. cm⁻³.

No segundo “teste experimental”, a temperatura foi mantida constante na melhor condição obtida anteriormente e foi variada a vazão entre 1 e 5 mL/min.

A unidade de extração supercrítica laboratorial foi utilizada para realizar os experimentos de extração, usando propano (White Martins SA, com pureza de 99,5%) como solvente. O extrator, que é um cilindro encamisado de aço inoxidável, tem um volume interno de aproximadamente 150 mL (2,52 cm de diâmetro e 29 cm de altura).

As amostras sólidas foram moídas em liquidificador industrial, para facilitar a extração. Esse material foi então colocado dentro do cilindro extrator encamisado.

O extrator foi empacotado manualmente, com a ajuda de um funil, com cerca de 40 g de semente de crambe moída (granulometria: 32 mesh). Fechou-se o extrator e esperou-se atingir a temperatura pré-estabelecida. Neste ponto, a bomba de alta pressão (marca Isco, modelo 500D) foi acionada até atingir a pressão desejada permitindo a passagem do solvente ao extrator. O monitoramento da pressão foi feito através do indicador de pressão (marca Novus, modelo N1500) conectado ao transdutor absoluto de pressão (marca Smar, modelo A5 com precisão de 0,125 bar). Uma vez atingida a pressão desejada, esperava-se um determinado tempo (cerca de 30 minutos) até que a pressão e a temperatura estivessem constantes (estabilização do sistema).

Iniciou-se a extração acionando-se a válvula micrométrica de saída (HIP, modelo 1511 AF2). Em intervalos pré-estabelecidos, removeu-se o frasco e pesou-se em balança analítica. Desta forma, obteve-se a curva de extração, ou seja, dados da quantidade de óleo extraída com o tempo.

O óleo resultante ao final da extração foi recolhido em frasco âmbar. O resíduo da extração, contido no extrator, foi separado para a pirólise.

3.4 DERIVATIZAÇÃO DO ÓLEO

Existem diferentes métodos de derivatização, sendo que o mais utilizado para amostras que contém ácidos graxos é a metilação usando trifluoreto de boro (BF_3) em solução de metanol, que substitui o hidrogênio ativo pelo grupo metila ($-\text{CH}_3$).

Para análise de ácidos graxos totais presentes no óleo é necessária a saponificação e posterior esterificação. A reação de saponificação baseia-se na quebra da molécula de triacilglicerol, formando um glicerol e sais de metais alcalinos. Ao mesmo tempo em que esse procedimento está acontecendo, ocorre a reação de derivatização que é o deslocamento do metal alcalino pela metila do metanol presente no meio reacional (Freitas, 2007).

Para este procedimento foram pesados 10 mg de óleo em um erlenmeyer de 25 mL e adicionados 5 mL de solução metanólica de NaOH (2 g de NaOH em 100 mL de metanol). Em seguida, acoplou-se o erlenmeyer em um condensador deixando o sistema em refluxo por 5 min em ebulição. Foram então adicionados 2 mL de trifluoreto de boro (BF₃) dissolvido em metanol, através do condensador, continuando a ebulição por 2 minutos. Em seguida, adicionou-se hexano seguindo a ebulição por mais 1 minuto. Depois de resfriada à temperatura ambiente, adicionou-se solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), até turvar a mistura, transferindo-a para um tubo de ensaio, promovendo a separação das fases. (Faccini, 2008)

A fase superior contendo o hexano com os ácidos derivatizados foi então retirada e filtrada em sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para eliminar qualquer traço de água. O filtrado foi recolhido em balão volumétrico de 10 mL, elevando o volume até a marca com hexano. Após, realizou-se a análise qualitativa dos ácidos graxos totais presentes no óleo de semente de crambe, usando Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC/MS).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

O rendimento do óleo, obtido em todos os métodos de extração empregados, foi determinado pela diferença entre as massas do frasco cheio com o óleo e vazio, previamente pesado. O rendimento em óleo foi calculado conforme a expressão:

$$\text{Rendimento em óleo (\%)} = \frac{\text{massa de óleo} \times 100}{\text{massa de amostra}}$$

3.5.1 Índice de Acidez

O índice de acidez baseado na norma EN14104 é calculado pela massa de NaOH necessária para neutralizar os ácidos graxos livres, contidos em uma grama de amostra de acordo com a norma Cc 17.19 AOCS (*Soup and Catalyst Measurement*).

A acidez corresponde à porcentagem de ácidos graxos livres de uma gordura ou óleo. O índice de acidez tem efeito negativo no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes.

Neste processo, pesou-se 2,5 g de óleo de crambe em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL da solução 2:1 de éter/etanol, previamente neutralizada com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, foram adicionadas 3 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução NaOH 0,1 mol L⁻¹ até atingir a coloração rósea. Esta determinação foi realizada em duplicata (Faccini, 2008).

O cálculo do índice de acidez foi feito pela expressão abaixo e expresso por mg de KOH por grama de amostra:

$$Ia = \frac{0,338 \times V \times N \times Fc \times 100}{m}$$

Onde: Ia = índice de acidez; V = volume (em mL) da solução NaOH; N = concentração normal da solução NaOH; Fc = fator de correção da solução de NaOH e m = massa da amostra (em g).

3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A análise por infravermelho do óleo de crambe foi realizada nas mesmas condições e aparelho da semente bruta, conforme o *item 3.2.2*.

3.5.3 Caracterização dos Ácidos Graxos Totais

3.5.3.2 Análise Qualitativa em GC/MS

Para a análise dos ácidos graxos totais, foi utilizado o cromatógrafo gasoso da Shimadzu, modelo GC-17A acoplado ao detector de espectrometria de massas da Shimadzu, modelo 5050A. O processo de ionização deste equipamento é de impacto eletrônico com 70 eV. A coluna capilar usada foi uma OV-5 (metil silicone com 5% de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária. Usou-se hélio como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min^{-1} . A injeção foi no modo split (1:10). O injetor foi mantido a 280 °C e a interface a 300 °C. O programa de aquecimento iniciou a uma temperatura de 120 °C mantida por 5 minutos, após aquecendo a 2 °C/min, até 280 °C mantida por 20 minutos. O sistema operou no modo SCAN, permitindo a comparação dos espectros obtidos com aqueles da biblioteca de espectros do equipamento (Wiley e Nirst) (Freitas, 2007).

3.6 CARACTERIZAÇÃO DA TORTA: TGA

A Análise Termogravimétrica (TGA) do resíduo da extração por soxhlet, por fluido supercrítico e a torta de semente de crambe oriunda da prensagem mecânica, foi realizada nas mesmas condições da semente de crambe bruto.

3.7 BIODIESEL

Em decorrência do alto índice de acidez do óleo bruto de crambe, houve dificuldades na obtenção de biodiesel. Então, foi realizada uma tentativa por transesterificação em duas etapas, primeiramente a catálise ácida (esterificação) e depois a catálise alcalina. Porém, a reação não foi completa, pois ainda ocorreu saponificação.

Em vista disso, optou-se pela realização da transesterificação supercrítica, a qual pode ser conduzida sem o uso de catalisador alcalino (KOH), não tendo o risco de saponificação. Dessa forma pode-se obter uma maior conversão em ésteres metílicos.

3.7.1 Catálise Alcalina e Catálise Ácida

O procedimento utilizado para a obtenção de biodiesel em duas etapas foi descrito por Araújo e colaboradores (2009), com algumas modificações. (Araújo *et al*, 2009)

Na catálise ácida foi utilizado o ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador. As quantidades de óleo e de catalisador foram 50 g e 1% em relação à massa de óleo, respectivamente. A quantidade de metanol utilizada foi com a razão molar de 1:6. O óleo foi colocado em um béquer, sob lenta agitação em agitador magnético, até a temperatura de interesse ($T= 65^\circ C$). Alcançada a temperatura, aumentou-se a agitação (aproximadamente 300 rpm) e os demais reagentes foram introduzidos, assim iniciando a contagem do tempo de reação, que foi de 1 hora.

Depois de decorrido o tempo de reação, foram realizadas as etapas de decantação, lavagem e secagem.

Para isto, o volume reacional total foi então transferido para um funil de separação, onde foram adicionados 100 mL de água quente ($80^\circ C$) e 25 mL de n-heptano PA para separação dos ésteres (fase superior), seguido da adição de 2 mL de solução saturada de cloreto de sódio para melhorar a visualização da separação das fases. Após esta etapa, a fase inferior (glicerina e impurezas) foi descartada e então foi adicionada ao funil de separação uma pequena quantidade (cerca de 1 g) de sulfato de sódio anidro para retirar a água residual, e efetuou-se a filtração. A fase superior foi concentrada em ésteres por evaporação do n-heptano, em capela, e o resíduo de água foi evaporado na temperatura de $100^\circ C$ por 15 minutos.

Seguiu-se com a catálise alcalina, onde as quantidades de óleo esterificado e de catalisador (KOH) foram 50 g e 0,7% em relação à massa de

óleo. A quantidade de metanol permaneceu com a razão molar de 1:6. O óleo foi colocado em um béquer, sob agitação lenta em agitador magnético, até a temperatura de interesse ($T=65^{\circ}\text{C}$). Alcançada a temperatura, aumentou-se a agitação, e os demais reagentes previamente misturados (metanol e KOH) foram introduzidos, assim iniciando a contagem do tempo de reação, que foi também de 1 hora. O processo de purificação do biodiesel adotado foi o mesmo descrito anteriormente.

3.7.2 Transesterificação Supercrítica: Planejamento

A transesterificação supercrítica foi realizada no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), localizado na Universidade Tiradentes (UNIT), em Aracaju – SE. Os experimentos de transesterificação foram conduzidos em um aparato experimental baseado na técnica de produção de biodiesel em modo contínuo desenvolvido por Santos (2009), com algumas modificações. A **Figura 8** apresenta uma visão geral da unidade experimental (De Jesus, 2010).



Figura 8: Vista geral da unidade de produção de biodiesel a alta temperatura e pressão, em modo contínuo.

Os experimentos de transesterificação foram conduzidos da seguinte forma: primeiramente, preparou-se a mistura reacional através da pesagem das

massas de metanol e de óleo, conforme a razão molar óleo:metanol a ser utilizada (1:40). A mistura reacional foi então mantida sob agitação através de um agitador mecânico (Marca FISATOM, Modelo 713D), com velocidade rotacional de aproximadamente 350 rpm, com o objetivo de promover o máximo possível de homogeneidade na mistura, uma vez que a mistura metanol e óleo são praticamente imiscíveis à temperatura ambiente.

A seguir, o sistema de aquecimento do forno (Marca JUNG, Modelo 2310) foi ligado, a temperatura desejada foi ajustada no controlador do forno (Marca JUNG, Modelo N1100) iniciando-se o aquecimento até esta temperatura. O aumento da temperatura foi monitorado por dois termopares (com isolamento mineral tipo K, Marca SALCAS) inseridos na entrada e na saída do reator e conectados a dois indicadores de temperatura (T1 e T2) (marca NOVUS, Modelo N1500). A **Figura 9** mostra a parte interna do forno e o detalhe do frasco coletor da amostra ao final da reação. No interior do forno são inseridos os reatores com diferentes geometrias (tubos de 1/4 e 3/8 de polegadas de diâmetro externo e 0,505 e 0,822 cm de diâmetro interno, respectivamente, construídos em aço inox 316 sem costura Marca SANDVIK). Uma descrição mais detalhada do aparato e procedimento experimental é descrita por De Jesus (2010). As temperaturas testadas foram 300 °C, 340 °C e 360 °C, para verificar a de melhor conversão.

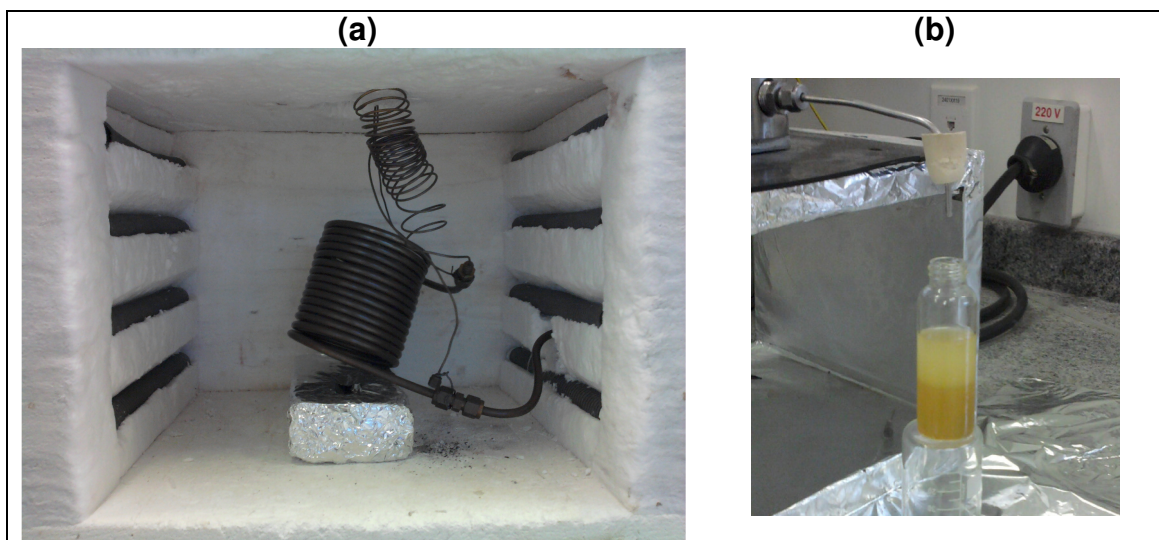


Figura 9: (a) Vista da parte interna do forno e (b) Detalhe do frasco coletor da amostra

A pressão utilizada em todos os experimentos foi de 150 bar e a vazão de 1 mL min⁻¹, pois uma maior vazão provoca entupimento do reator, em vista da densidade do óleo. O tempo de residência da mistura no reator foi de 30 minutos.

Durante a etapa de aquecimento, metanol puro era bombeado primeiramente, para limpeza do sistema, até que a temperatura no interior do forno alcançasse aproximadamente 100 °C. A partir deste momento, realizou-se o bombeamento da mistura reacional (óleo: metanol), com o auxílio da bomba de deslocamento positivo (marca Acuflo, digital Série III), com fluxo pré-determinado. Na temperatura desejada, todo sistema foi pressurizado até a pressão de trabalho pelo ajuste da válvula reguladora de pressão (válvula métrica tipo agulha, marca HIP, Modelo 15-11AF1, pressão de operação de até 1034 bar). Após a completa estabilização do sistema (pressão de trabalho e temperatura de entrada e saída do reator constantes, e processo em fluxo) o sistema foi deixado operar durante no mínimo três tempos de residência calculados pela divisão do volume do reator, considerando-o vazio, pela vazão de alimentação da mistura óleo e álcool, para só então a partir desse ponto poder coletar as amostras para análise. O tempo necessário para que todas variáveis (temperatura, pressão e fluxo de mistura) estivessem em estado estacionário foi de cerca de 2 horas.

Na saída do forno a mistura reacional passa por um trocador de calor, que tem a função de resfriamento antes de chegar à válvula reguladora (Marca SWAGELOK, Modelo KHB1WOA4C6P60000, pressão de operação de até 400bar). Após a válvula, as amostras foram coletadas em recipientes adequados (**Figura 6(b)**), para posterior análise em cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC/FID).

3.7.3 Caracterização do Biodiesel

3.7.3.1 Índice de Acidez

Semelhante ao procedimento com o óleo bruto, o índice de acidez foi determinado através de uma titulação com uma solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH.

Adicionou-se 2 g de da mistura de ésteres metílicos produzida em cada um dos procedimentos usados, dissolvida em um solvente neutralizado previamente, constituído de uma solução de 25 mL 2:1 de éter etílico/metanol. A titulação foi realizada até o ponto de viragem da fenolftaleína, ou seja, até a detecção de uma cor rosada permanente da amostra. O índice de acidez, expresso em mg KOH/g de amostra foi calculado através da expressão (Manique, 2011):

$$Ia = \frac{56,1 \times V \times N \times Fc \times 100}{m}$$

Onde: Ia = índice de acidez; V = volume (em mL) da solução NaOH; N = concentração normal da solução NaOH; Fc = fator de correção da solução de NaOH e m = massa da amostra (em g).

3.7.3.2 Determinação do Teor de Ésteres

A determinação quantitativa dos ésteres metílicos no biodiesel foi realizada pelo método EN 14103, que utiliza a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID Shimadzu 2010AF), equipado com uma coluna de polietilenoglicol Rtx-wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), injetor operando no modo *split* (1:50) e hidrogênio (ultra puro, Linde Gases, Porto Alegre) como gás de arraste. As temperaturas do detector e injetor foram mantidas a 250 °C. A temperatura da coluna iniciou com 120 °C, permanecendo por 2 minutos, aumentando 10 °C/min até 180 °C por 3 minutos, seguindo um aumento de 5 °C/min até 230 °C onde permaneceu por 2 minutos (Manique, 2011). Como padrão interno, preparou-se uma solução 10 mg mL⁻¹ de miristato de etila (C14:0) em heptano. Para a preparação das amostras, pesou-se 250 mg de cada amostra em um frasco de 10 mL e adicionou-se 5 mL da solução padrão de miristato de etila. O volume de injeção foi de 1 μ L.

3.8 PIRÓLISE RÁPIDA

3.8.1 Equipamento

Para a realização da pirólise rápida, foi utilizado um forno tubular e um reator de quartzo, construídos no Instituto de Física da UFRGS, com a finalidade da obtenção dos produtos líquido e sólido, resultantes da pirólise de resíduo de semente de crambe.

O forno tem diâmetro de 40 mm, comprimento de 200 mm, controlador de temperatura do tipo N-480 Novus com termopar tipo K, Relé de estado sólido (eletro-ímã que tem como função abrir e fechar contatos elétricos a fim de estabelecer ou interromper circuitos), potência de 1,7 kW, voltagem de 220 V, para suportar temperatura máxima de 1050 °C. A carcaça é de ferro e pintura epóxi com revestimento térmico de massa refratária e resistência do tipo Kanthal. Trata-se de um forno fixo, refratário, aquecido eletricamente por resistência a qual se encontra na parte interna do forno. Possui também, opções para trabalhar com dois controladores de temperatura, um dentro do forno e outro na parte interna do reator. A **Figura 10** mostra um esquema completo do forno de pirólise com reator em quartzo e o sistema dividido em partes para melhor compreensão do processo.

Utilizou-se um reator de quartzo que resiste a altas temperaturas (maior que 1000 °C), que é dividido em três partes conectadas, de acordo com a **Figura 10(c)**. Os vapores são condensados através de um condensador de vidro. Estes foram construídos na oficina de vidros do Instituto de Química da UFRGS. O sistema comporta um medidor de N₂ gasoso, um termopar para medição da temperatura interna da amostra, uma saída para gases e um tubo coletor de produto líquido condensado (bio-óleo).

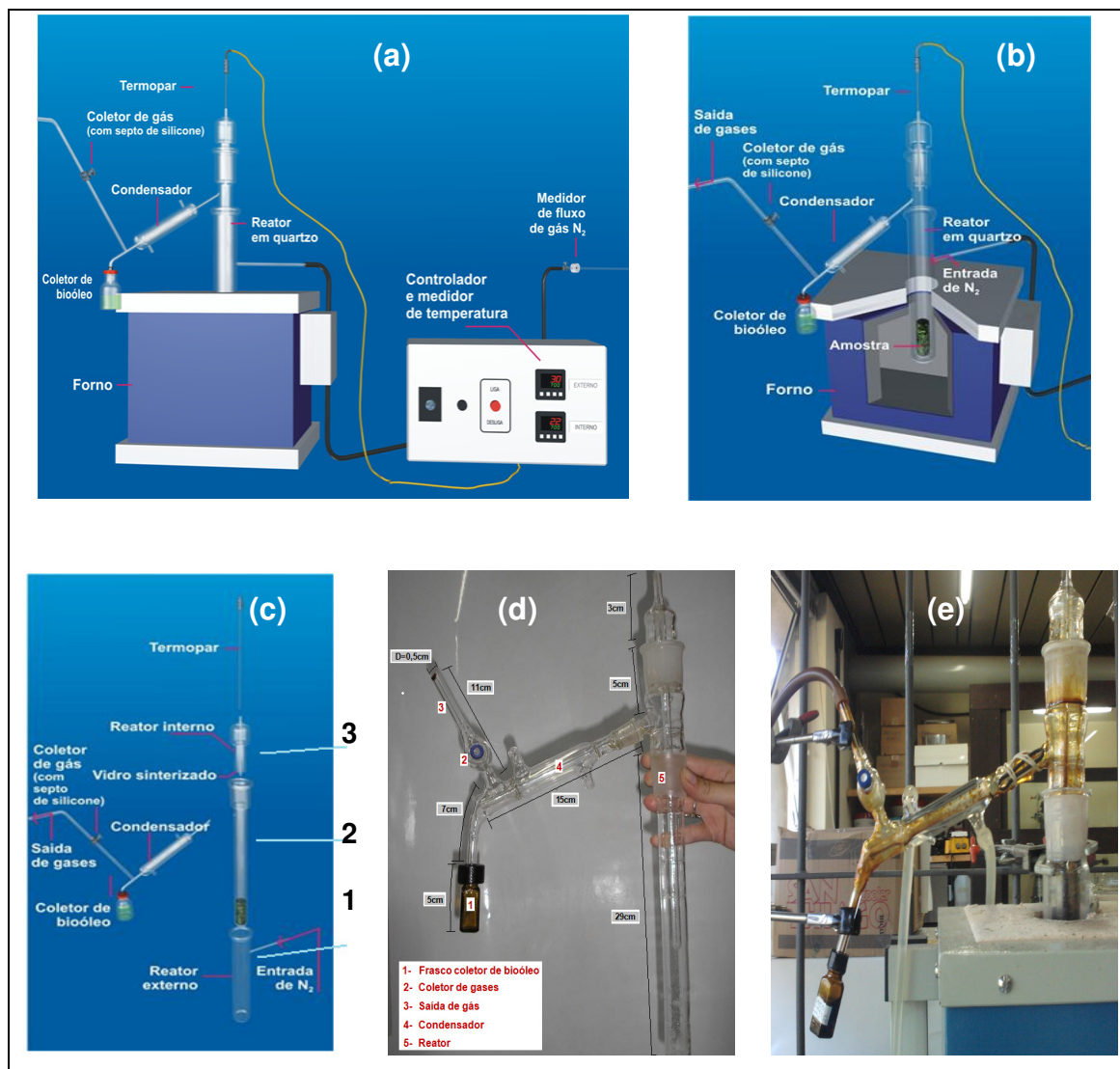


Figura 10: (a) Equipamento de Pirólise; (b) Desenho do reator dentro do forno de pirólise; (c) Desenho discriminando as partes do reator de quartzo; (d) Foto do reator com as dimensões do mesmo e (e) Foto de um experimento de pirólise em andamento

3.8.2 Procedimento Experimental

O procedimento de pirólise baseou-se no estudo de Martins *et al.* (2007) com algumas modificações, baseadas nos trabalhos de Georges (2011) e de Almeida (2010). O processo foi realizado no laboratório E-202, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em escala de bancada. Foram colocados 10 g de resíduo de semente de crambe proveniente das extrações no reator de quartzo (**Figura 10 (b)**) com uma tela de aço para reter a amostra no reator, evitando sua saída pelos orifícios abertos para a passagem do fluxo de gás. Após o encaixe das três peças do reator (1, 2 e 3),

mostradas na **Figura 10(c)** inseriu-se o mesmo dentro do forno refratário, conforme a **Figura 10(b)**.

Após o reator ser colocado dentro do forno, ele foi conectado ao condensador, e às outras partes. Depois, abriu-se a válvula controladora de gás (N_2), com o fluxo de 1 mL min^{-1} . O gás nitrogênio entra no reator **(1)**, passando pelos orifícios no fundo da parte interna do reator **(2)**, ao mesmo tempo fixaram-se as variáveis de temperatura da pirólise e velocidade de aquecimento do forno no controlador e medidor de temperatura. À medida que a temperatura aumenta, o resíduo de semente de crambe vai sendo pirolisado, e seus vapores, juntamente com o bio óleo, são carregados pela passagem do gás nitrogênio. Os mesmos passam por um condensador (com circulação de água gelada - $T \approx 5 \text{ }^\circ\text{C}$), a fim de proporcionar a condensação dos gases, os quais são recolhidos no frasco coletor. A taxa de aquecimento utilizada foi de $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até alcançar a temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por 5 minutos. O experimento completo tem uma duração de, aproximadamente, 10 minutos, os quais foram realizados em duplicata. Na **Figura 10(e)** tem-se uma foto do procedimento de pirólise durante uma corrida onde se percebe a coloração amarelada dos vapores de bio-óleo condensando e sendo coletados no frasco.

3.8.3 Caracterização do Bio-Óleo

O rendimento de bio-óleo obtido nas pirólises foi determinado pela diferença entre as massas do frasco cheio com o bio-óleo e vazio, previamente pesado. O rendimento em bio-óleo bruto foi calculado conforme a expressão abaixo, considerando-se inclusive a água presente neste produto líquido. Alguns erros estão incluídos nesta medida, visto que é inevitável que parte do bio-óleo bruto fique retida nas paredes do reator, o que acarreta na diminuição do rendimento. Além disso, a pesagem da água presente no bio-óleo também é uma fonte de erro. Posteriormente, retira-se a água do bio-óleo e calcula-se o rendimento em bio-óleo seco.

$$\text{Rendimento em bio-óleo bruto (\%)} = \frac{\text{massa de bio-óleo} \times 100}{\text{massa de amostra}}$$

3.8.3.1 Extração da Água

Como o bio-óleo se apresenta misturado com a água produzida no processo de pirólise, fez-se necessária uma etapa de separação do bio-óleo usando extração líquido-líquido. Antes da extração, mediu-se o pH do bio-óleo, para assegurar que tivesse levemente ácido (pH \approx 6,0), mantendo as espécies ácidas não protonadas (Chen *et al.*, 2011). A extração líquido-líquido foi realizada em funil de separação de 25 mL. Primeiramente, adicionou-se 1 mL de solução aquosa de NaCl no frasco que contém o bio-óleo e agitou-se. Após, colocou-se a amostra no funil de separação e foi adicionado 1 mL de diclorometano (DCM). Agitou-se novamente e aguardou-se a separação de fases. Descartou-se a fase aquosa e a fase orgânica foi considerada como bio-óleo. Esse procedimento foi repetido cinco vezes.

As alíquotas obtidas com DCM foram misturadas e a umidade residual foi retirada pela adição de sulfato de sódio anidro (ativado previamente em forno a 200 °C por 12 h). Após esse procedimento, a amostra foi filtrada através de papel filtro e colocada em frasco âmbar, previamente pesado. O solvente contido na amostra foi evaporado à temperatura ambiente até a concentração para posterior análise cromatográfica. O rendimento em bio-óleo seco foi calculado novamente (Chen *et al.*, 2011).

3.8.3.2 Caracterização do Bio-Óleo por GC/MS

Para a identificação dos compostos constituintes do bio-óleo utilizou-se o cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS), da Shimadzu, modelo QP 5050A, utilizando-se uma coluna DB-5 (poli-dimetil-siloxano com 5% de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura de fase estacionária. As temperaturas do injetor e da interface foram de 280 °C. A temperatura inicial do

forno foi de 50 °C, com uma taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹, até 280 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 minutos. Usou-se injeção de 1 µL, no modo splitless.

3.8.3.3 Caracterização do Bio-Óleo por GC×GC/TOFMS

O bio-óleo também foi caracterizado por cromatografia bidimensional abrangente, com a finalidade de identificar componentes complexos, não identificados por GC/MS, que resultam da baixa resolução cromatográfica.

A técnica utilizada foi a de GCXGC/TOFMS, usando o equipamento Agilent 6890N/ PEGASUS IV LECO, com injetor tipo *split/splitless* e modulador criogênico com quatro jatos (quadriJet) com N₂, resfriado por nitrogênio líquido e amostrador automático CTC-CombiPal CTC Analytics.

O conjunto de colunas utilizado foi: 1^a dimensão: coluna DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm); 2^a dimensão: coluna DB-17 ms (2,15 m x 0,18 mm x 0,18 µm). Os demais parâmetros cromatográficos estão apresentados na **Tabela VII**.

Tabela VI: Parâmetros utilizados no GCxGC/TOF/MS para análise de bio-óleo de resíduo de semente de crambe das extrações.

Parâmetros	Condições
Modo de injeção	splitless
Volume injetado	1 µL
Período de modulação	8 segundos
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da fonte	280 °C
Rampa de temperatura (1D)	50 °C (1 min) – 4 °C/min – 28 °C (10 min)
ΔT (fornos)	5 °C
Gás de arraste	He
Fluxo	1,0 mL min ⁻¹
Taxa de aquisição de espectros	100 espectros s ⁻¹
Energia	- 70 eV

3.9. RESUMO GERAL DO TRABALHO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO

Um organograma com um resumo de todo o trabalho experimental desenvolvido nesta Dissertação está apresentado na **Figura 11**.

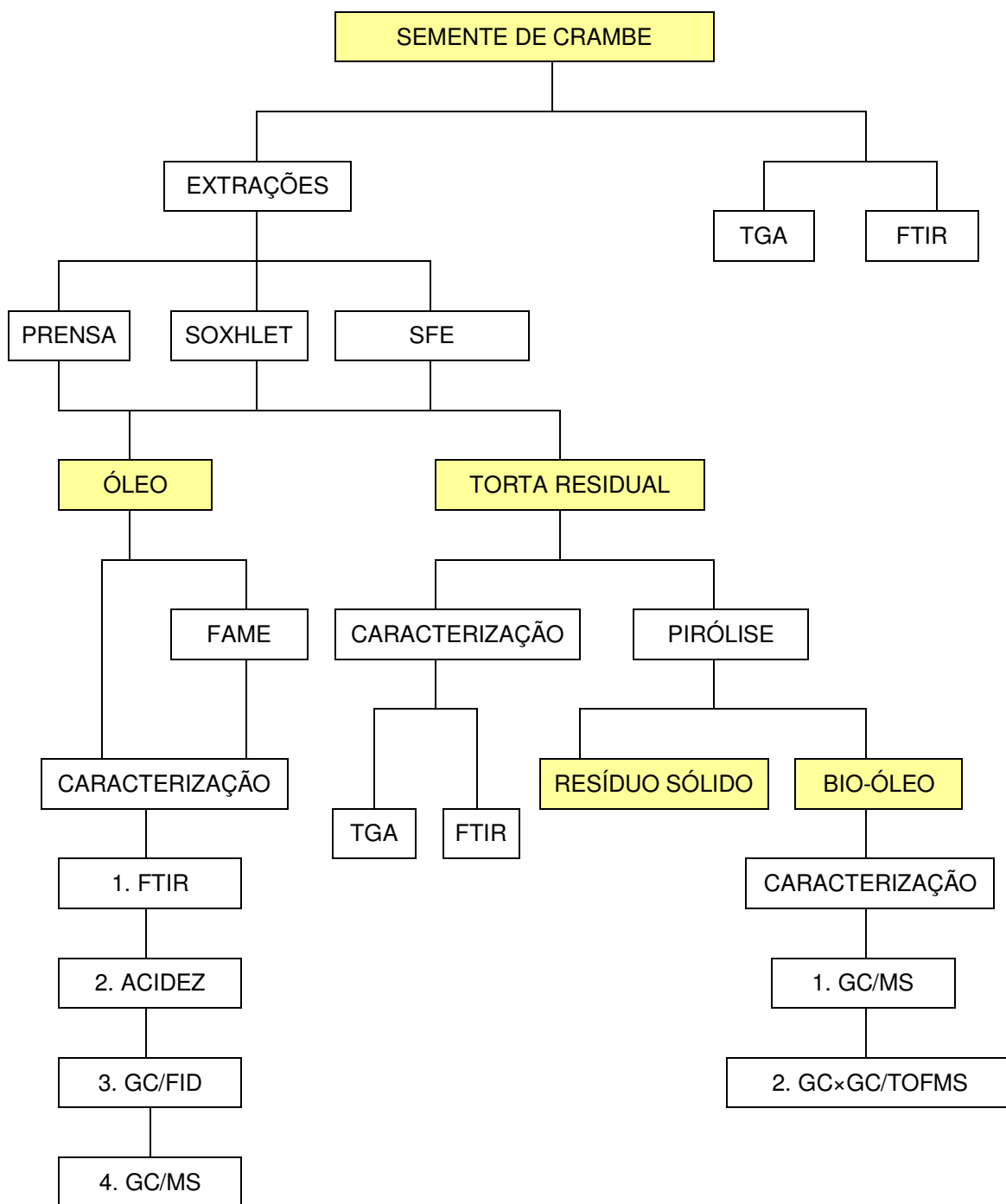


Figura 11: Organograma do trabalho experimental desenvolvido nesta Dissertação

RESULTADOS

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA SEMENTE DE CRAMBE: TGA E IR

A amostra de semente de crambe foi analisada por TGA e IR a fim de caracterizar os principais grupos funcionais presentes e prever as faixas de temperatura onde podem ocorrer as maiores perdas de massa por transformações térmicas. Através das absorções características pode-se ter uma idéia de quais compostos podem ser esperados na transformação desta matéria prima.

A **Figura 12** apresenta os gráficos correspondentes ao IR e ao TGA da amostra de crambe estudada neste trabalho. Nesta Figura estão assinaladas os grupos funcionais responsáveis pelas principais absorções encontradas no espectro (**Figura 12.a**) e também as perdas de massa mais representativas (**Figura 12.b**).

As principais absorções encontradas no espectro de IR referem-se a grupamentos OH, que podem ser devidos à água residual (apesar da semente ter sido liofilizada) e aos ácidos graxos e glicérides presentes no óleo. Além deste tem-se absorções características de cadeias hidrocarbônicas saturadas e insaturadas e carbonilas.

Na **Figura 12.b**, verifica-se a perda inicial (até ~100°C, correspondente a água e CO₂ adsorvido ~ 6 %), posteriormente tem-se uma perda de voláteis (cerca de 25 %) semi-voláteis (~44 %) e compostos menos voláteis (~7,5 %). Ao final tem-se neste processo somente cinza (18,2 %). O elevado teor de voláteis e semi-voláteis (~70 %) pode indicar o uso deste material para fonte de matérias primas em processos térmicos (pirólise, por exemplo). As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera inerte (N₂).

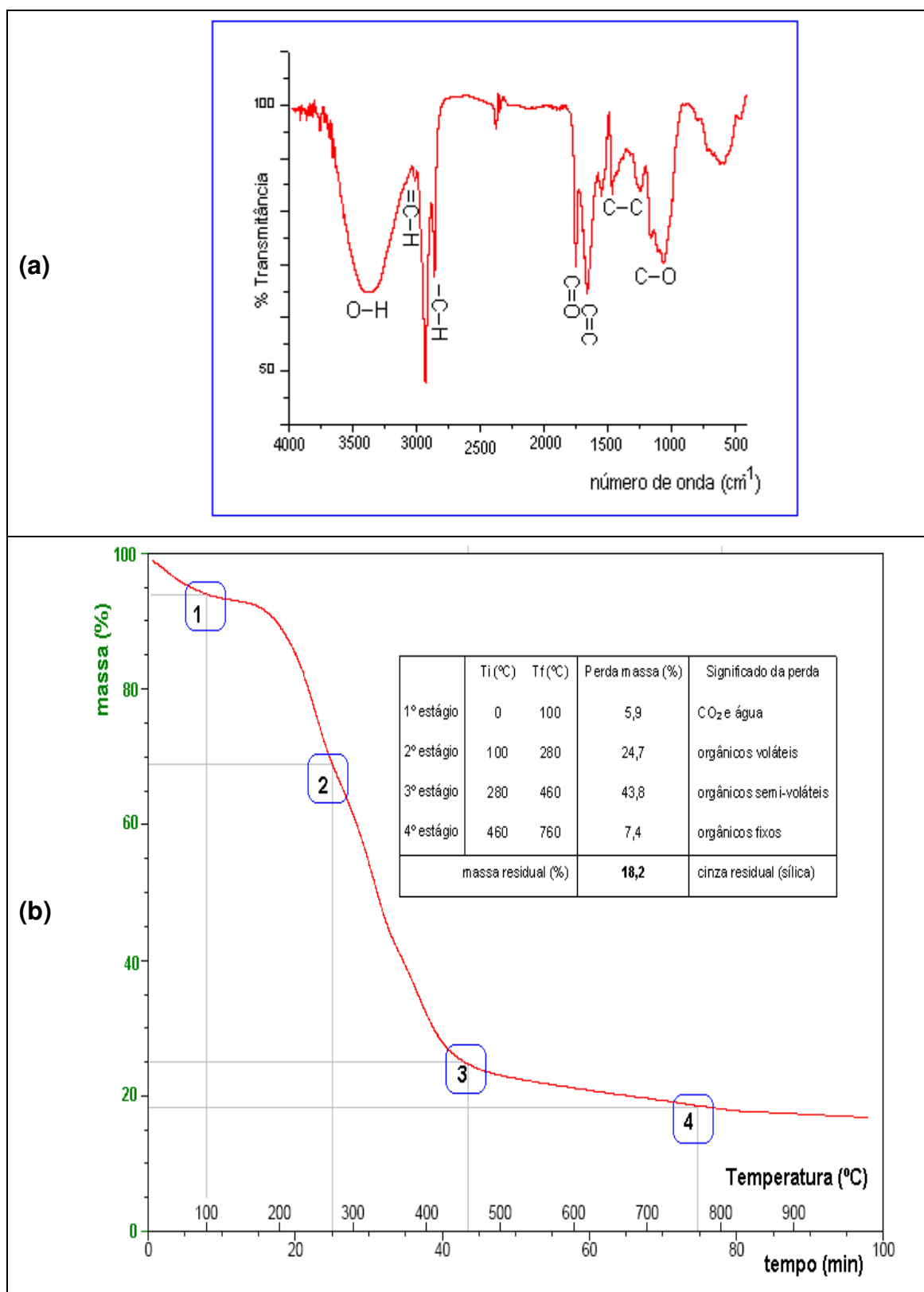


Figura 12: Análises preliminares da semente de crambe: (a) Espectro de IR e (b) Termograma obtido por TGA

4.2 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DE CRAMBE

4.2.1 Extração com Propano Pressurizado

O óleo de semente de crambe foi extraído com o solvente propano no estado subcrítico, ou seja, sob alta pressão, mas em temperaturas moderadas (entre 20 e 60 °C). Este processo é mais dependente da granulometria da semente moída, a qual foi de 32 mesh. No primeiro “teste experimental”, foram coletadas frações durante a extração em intervalos de tempo pré-estabelecidos (2, 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 minutos), foram testadas três temperaturas (20, 40 e 60 °C). As curvas cinéticas construídas para cada temperatura estão apresentadas na **Figura 13**, na qual se percebe que não há influência significativa da temperatura sobre o rendimento da extração. O experimento a 40 °C foi realizado em duplicata para verificar a robustez do método.

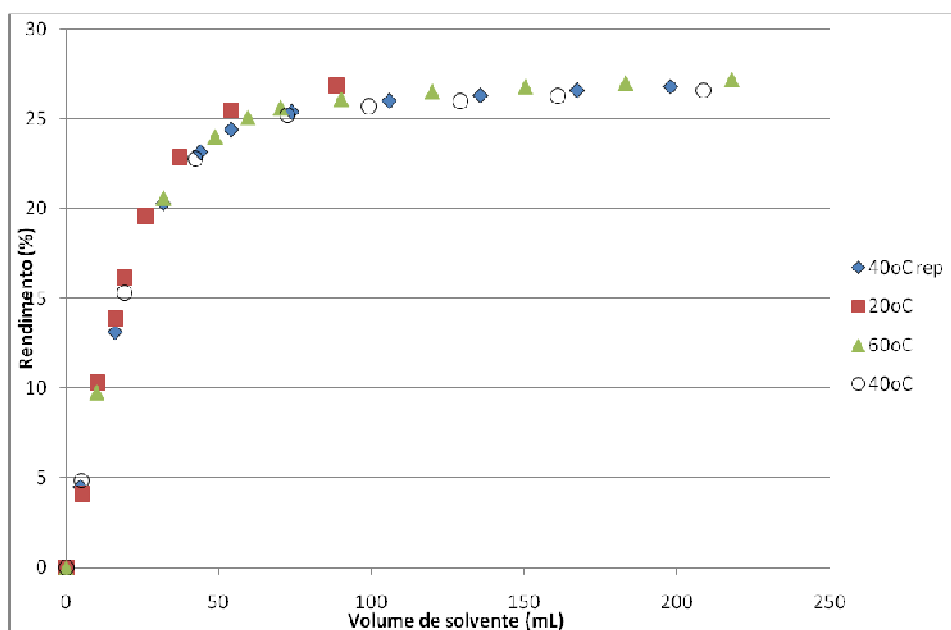


Figura 13: Curva cinética para a extração de óleo de semente de crambe com propano comprimido ($P= 150$ bar, vazão de propano= $2\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Como pode ser observado na Figura acima, a extração se dá em três etapas. A primeira é relacionada à extração por solubilidade, onde ocorre a uma taxa constante de extração (solubilidade do óleo no propano é constante) com rendimentos crescentes e alta velocidade de extração. Nesta etapa o

solvente arrasta uma maior quantidade de óleo. Na segunda etapa a velocidade de extração decresce, devido à cinética de difusão controlada, a qual o óleo superficial já foi extraído e o solvente precisa atingir os poros da matriz sólida para retirar o óleo residual. Na terceira etapa tem-se uma taxa de extração nula, onde o processo de difusão é realmente limitado, pois o solvente não consegue mais arrastar óleo, seja por ter sido quase totalmente consumido, seja por estar mais intrinsecamente ligado aos poros internos da matriz, impedindo a entrada do solvente.

Os rendimentos obtidos para os três experimentos foram: 26,8 % a 20 °C; 27,16 % a 60 °C e em média de 26,79 % \pm 0,014 a 40 °C. Não houve diferença significativa no rendimento devido ao propano pressurizado não ter uma variação de densidade com a mudança de temperatura nesta faixa, ao contrário do CO₂ supercrítico, que influenciaria mais significativamente na extração.

Através dos experimentos, pode-se verificar que aproximadamente 100 mL solvente é suficiente para extrair o óleo. Desta forma, foi realizado o segundo “teste experimental”, variando a vazão de solvente. A pressão permaneceu 150 bar e a temperatura escolhida foi de 40 °C, uma vez que esta não influenciou significativamente no rendimento. A **Figura 14** apresenta o gráfico com a variação do rendimento em óleo com a vazão de solvente usado.

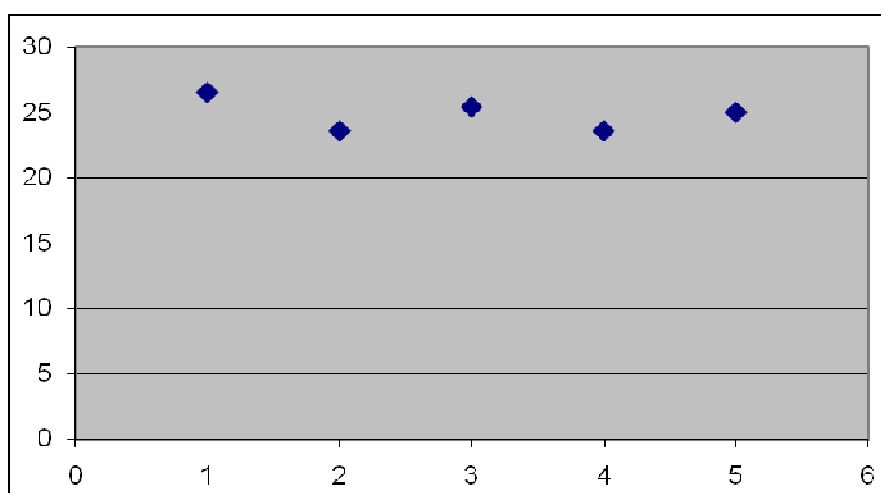


Figura 14: Influência da vazão de solvente na extração por fluido pressurizado de óleo de semente de crambe, usando-se a temperatura de extração de 40 °C e P=150 bar.

Conforme observado na **Figura 14**, também não há interferência significativa da vazão de solvente no rendimento da extração. Os rendimentos em óleo, conforme a variação da vazão de propano, foram: 26,52 %, 23,57 %, 25,40 %, 23,57 % e 25,0 % para vazões de propano de 1, 2, 3, 4 e 5 mL min⁻¹, com tempos de extração de 100, 50, 33, 25 e 20 minutos, respectivamente.

De acordo com essas extrações, foi escolhida a como melhor condição a com vazão de 5 mL min⁻¹ por 20 minutos, devido ao menor tempo de extração, assim se tornando mais vantajoso do que os métodos convencionais (soxhlet e prensagem), os quais demoram horas ou dias para a obtenção do óleo bruto. Além disso, o solvente propano não necessita de evaporação após a extração.

4.2.2 Comparação entre os Métodos de Extração Empregados

A **Tabela VII** apresenta os resultados em termos de rendimento em massa para os processos de extração do óleo aplicados a semente de crambe. Também nesta **Tabela** estão alguns parâmetros que permitem uma melhor comparação sobre eficiência e aplicabilidade de cada método escolhido, como tempo total de extração e razão entre a massa de semente (em g) e o volume (em mL) de solvente usado na extração.

Tabela VII: Comparação entre os rendimentos em massa, desvios padrão, quantidade de solvente empregada e tempo total para cada um dos processos de extração usados para obter o óleo de semente de crambe.

método	rendimento em massa (%)	desvio padrão (%)	razão semente/solvente	tempo total de extração
Soxhlet	27,93	6,23	1:15	5 horas
Prensagem	22,14	4,74	----	72 horas
Pressurizada	25,12	6,87	1:2,5	20 a 30min

Conforme demonstrado, não há grande diferença entre os rendimentos das respectivas extrações, diferenciando-as por outros fatores (tempo de extração, quantidade de solvente, etc.). A prensagem é mais vantajosa por não ter o uso de solvente, o que a torna mais barata e sem interferência de

solventes orgânicos no óleo. Porém, esse tipo de extração leva um tempo muito maior que o soxhlet, além de o rendimento ser um pouco menor. A extração com solvente a alta pressão apresenta rendimento semelhante, porém com um ganho muito grande em termos de tempo e gasto com solventes, o que pode torná-la competitiva, apesar de ainda ser um processo oneroso.

4.2.3 Análise do Óleo Obtido em cada Processo

4.2.3.1 Índice de Acidez do Óleo

Os índices de acidez do óleo de semente de crambe bruto, oriundo das respectivas extrações, encontrados foram de 8,5 mg KOH g⁻¹ para o óleo de prensagem, 9,0 mg KOH g⁻¹ para o óleo da extração com soxhlet e 12,0 para a extração com propano pressurizado. O óleo de crambe bruto apresenta um elevado índice de acidez, devido à presença de ácidos graxos livres, água, fosfolípídeos ou ceras, que são possíveis contaminantes, sendo necessária sua remoção para a viabilidade de produção de biodiesel. Desta forma, também se demonstra que existe a necessidade de um posterior refinamento do óleo para ser comercializado.

4.2.3.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A **Figura 15** apresenta os espectros de Infravermelho (IR) da semente de crambe e do óleo produzido pela prensagem da semente do crambe. Os espectros obtidos para os óleos obtidos nos demais processos (soxhlet e propano pressurizado) apresentaram-se muito semelhantes, por esta razão não são apresentados aqui.

Os espectros são muito semelhantes com uma diferença fundamental na banda relativa ao grupo CO e a vibração de OH típica de H₂O, presente no óleo. O teor de água residual neste processo é muito baixo, uma vez que ocorre um leve aquecimento durante a obtenção do óleo (pela pressão exercida), e não há solvente envolvido no processo, que poderia trazer alguma umidade ao óleo. O teor de ácidos livres, medido pelo índice de acidez, foi o

mais baixo dos três processos e ainda assim é insuficiente para formar uma banda considerável no espectro de infravermelho. Além disso, compostos como fenóis e ácidos mais leves devem ter ficado retidos na torta não contaminando o óleo.

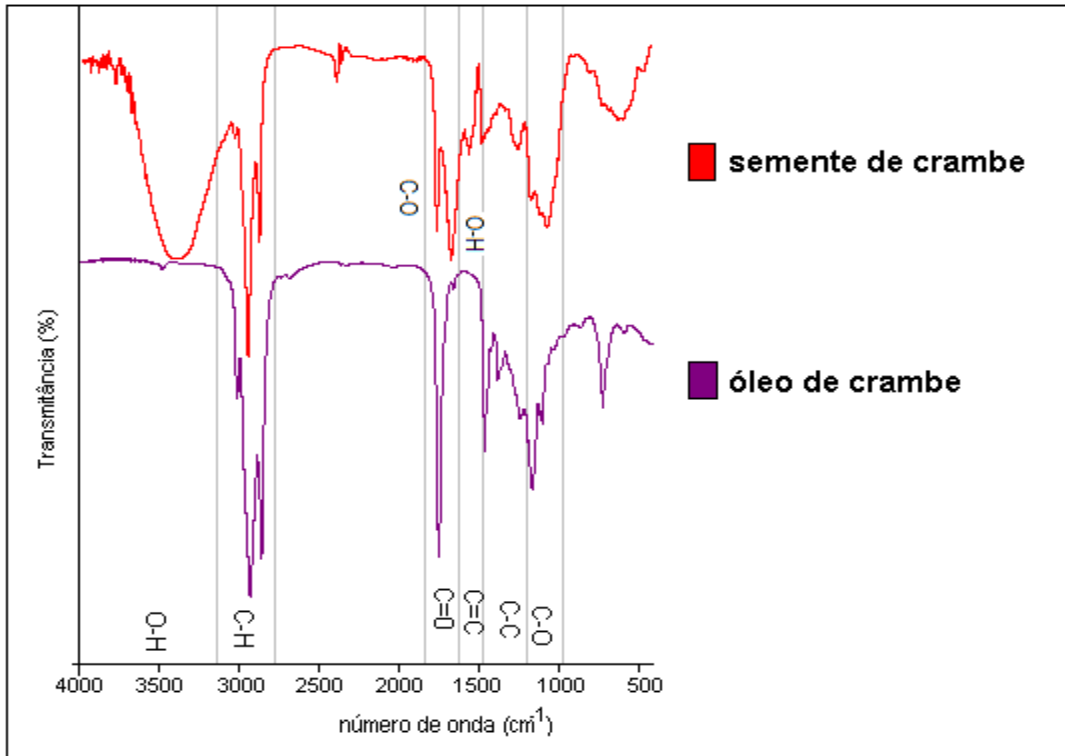


Figura 15: Espectros de IR para a semente de crambe e para o óleo da prensagem da semente de crambe

4.2.3.3 Análise do Óleo de Crambe por GC/MS

As amostras de óleo de semente de crambe, originadas das extrações foram posteriormente derivatizadas com BF_3 e metanol, para poderem ser analisadas em cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC/MS). Os cromatogramas do íon total obtidos estão apresentados na **Figura 16**, para as extrações por prensagem, soxhlet e propano pressurizado, respectivamente. Conforme os cromatogramas, pode-se ver a predominância de ácidos graxos (na forma de ésteres metílicos – FAME) no óleo. Também é possível observar que os cromatogramas referentes aos diferentes métodos de extração são muito semelhantes, demonstrando que a diferenciação dos métodos de extração e seus respectivos parâmetros

(temperatura, pressão, tempo, etc) não afeta significativamente a composição do óleo.

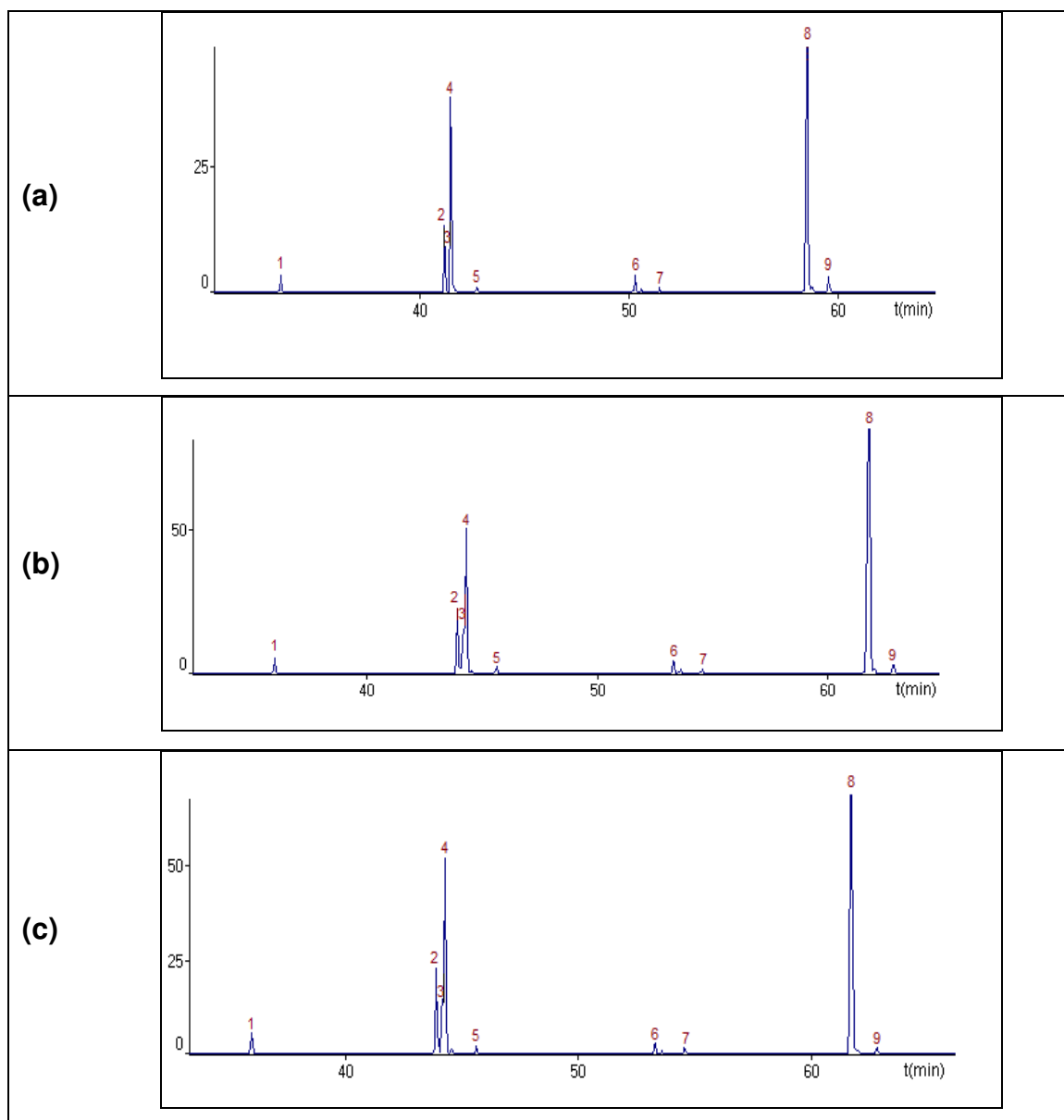


Figura 16: Cromatogramas do Íon Total (TIC) dos óleos de semente de crambe derivatizado com metanol/ BF_3 , obtidos por: (a) prensagem, (b) extração por soxhlet e (c) extração com propano pressurizado. Condições cromatográficas descritas no item 3.4.5.3

A identificação dos compostos presentes nos cromatogramas, de acordo com a numeração, está apresentada na **Tabela VIII**, que também apresenta a porcentagem em área de cada composto de acordo com o óleo. Os resultados obtidos também podem ser visualizados na **Figura 17**, onde se tem a porcentagem em área de cada composto para cada óleo de crambe analisado.

Tabela VIII: Compostos identificados na caracterização dos óleos de semente de crambe, derivatizados, extraídos por soxhlet, prensagem e propano pressurizado.

Pico	Composto	tr (min)	Propano Pressurizado (% em área)							(% em área)	
			20°C, 2mL/min	40°C, 2mL/min	60°C, 2mL/min	40°C, 1mL/min	40°C, 3mL/min	40°C, 4mL/min	40°C, 5mL/min	Prensa	Soxhlet
1	palmitato de metila (C16:0)	35,99	2,39	1,91	3,89	3,53	3,14	2,85	3,12	3,04	1,96
2	linoleato de metila (C18:2)	43,92	9,45	8,13	10,29	10,64	11,16	11,81	12,17	10,87	7,03
3	linolenato de metila (C18:3)	44,16	4,67	4,4	5,13	5,18	6,22	6,09	6,65	5,93	nd
4	oleato de metila (C18:1))	44,30	25,88	21,57	32,66	30,93	27,57	33,69	27,91	56,44	23,19
5	estearato de metila (C18:0)	45,69	0,85	0,86	0,82	0,72	1,48	0,93	1,06	0,91	1,24
6	eicosenoato de metila (C20:1)	53,34	1,66	2,04	1,16	0,89	1,84	1,17	2,3	1,86	1,12
7	araquidato de metila (C20:0)	54,59	0,43	0,63	0,39	0,41	0,49	0,28	0,67	0,52	nd
8	erucato de metila (C22:1)	61,77	53,71	59,04	45,07	47,49	47,25	42,68	45,79	47,83	63,78
9	behenato de metila (C22:0)	62,93	0,94	1,42	0,58	0,42	0,86	0,51	0,36	0,84	1,69

nd = não detectado

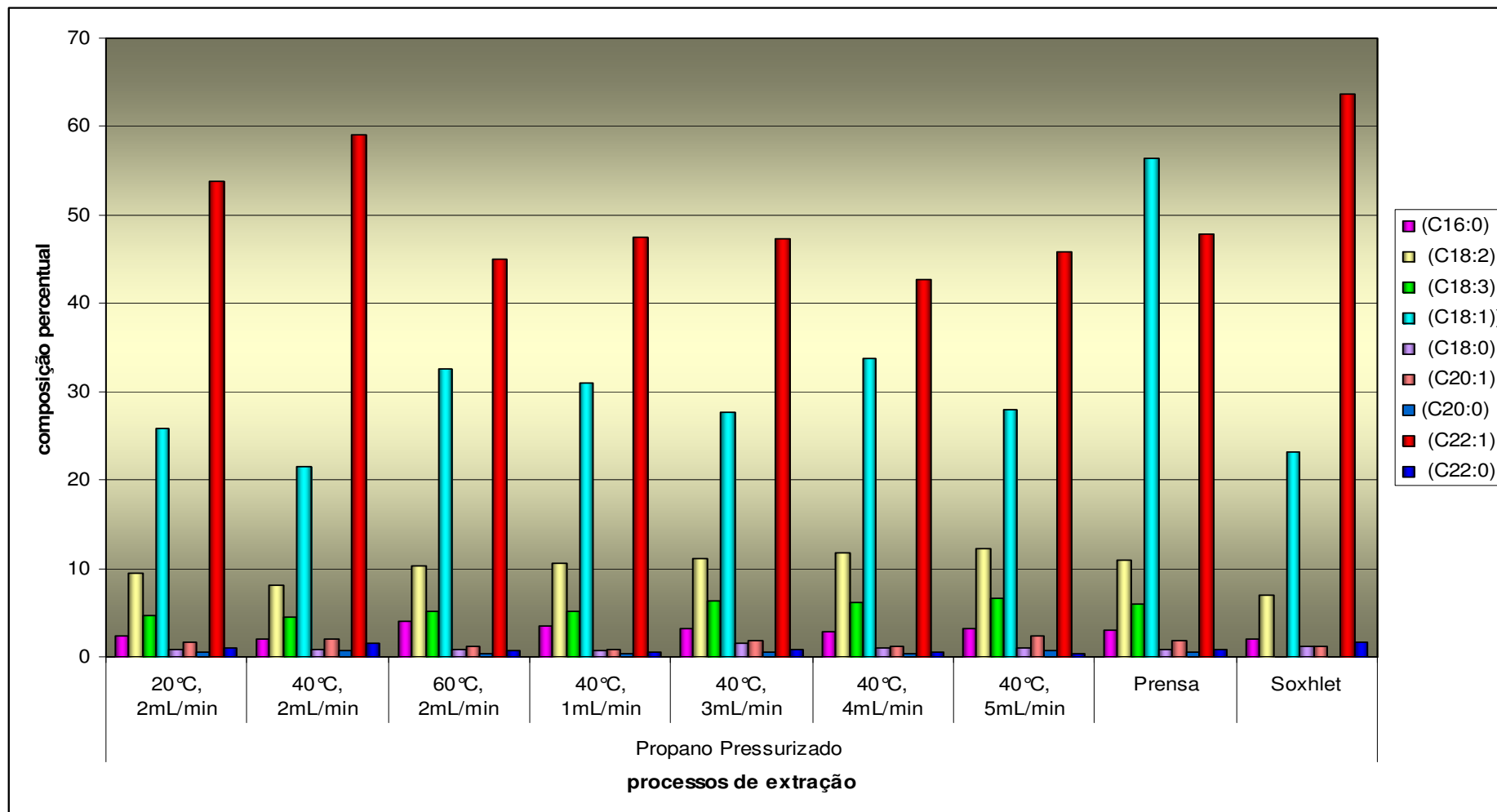


Figura 17: Distribuição das áreas percentuais para os principais compostos identificados nos óleos de semente de crambe estudados.

Como se pode observar, os compostos majoritários são o oleato de metila (C18:1) e principalmente o erucato de metila (C22:1), em concordância com a literatura (Silva *et al.*, 2009; Brás, 2011; Gomes Jr, 2010; Melo, 2010; Singh & Singh, 2010; He & Thompson, 2006; Fonseca *et al.*, 2011). O erucato de metila é o éster do ácido erúico, componente tóxico do óleo de crambe, que o torna não consumível como alimentação de seres humanos. Com isto comprova-se que é uma fonte de óleo que não compete com fontes alimentícias como óleo de soja, girassol, canola, entre outros, para a produção de bio combustíveis e outros produtos de uso industrial.

4.2.4 Caracterização da Torta Residual da Extração do Óleo

As tortas oriundas das extrações do óleo de crambe foram submetidos à análise termogravimétrica, com o propósito de verificar o comportamento relativo à perda de massa, bem como sua estabilidade térmica. Na **Figura 18(a)** estão representadas as curvas termogravimétricas (TGA) e na **Figura 18(b)** as suas derivadas (DTG), referentes a todas as análises, de modo a obter a comparação entre estas. Nestas Figura colocou-se também a curva relativa à semente de crambe para fins de comparação.

Verificou-se que as curvas são bastante semelhantes e, de forma lógica, as regiões de perda de massa ocorrem nas mesmas temperaturas observadas para a semente, resultando nos mesmos estágios verificados na **Figura 12.b**.

Conforme observado no termograma, as perdas de massa entre a semente de crambe e as tortas residuais das extrações são semelhantes, pois nas extrações a semente não sofre alterações bruscas de temperatura, assim não afetando significativamente seu comportamento térmico.

As perdas iniciais das tortas oriundas das extrações por soxhlet e propano pressurizado (~207, 31 °C), são devido à saída dos compostos orgânicos, removidos a uma menor temperatura do que a torta da prensagem e a semente de crambe bruta, que foi em 250,27 °C e 253,64 °C respectivamente, assim comprovando uma maior eficiência da extração por soxhlet e propano pressurizado, sendo que a torta da prensagem ainda contém óleo residual.

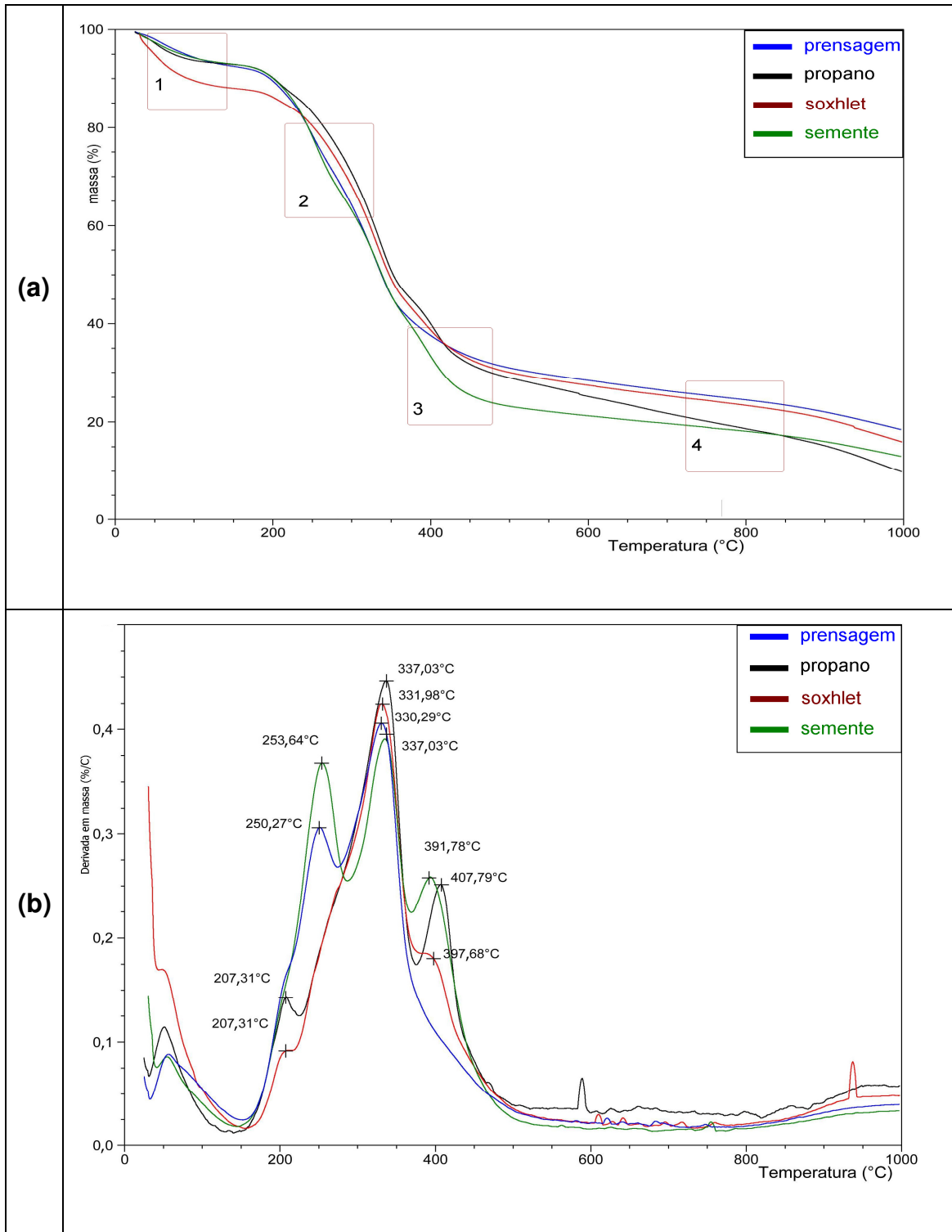


Figura 18: Curvas termogravimétricas da semente de crambe e das tortas residuais da obtenção do óleo, com as regiões de perda de massas registradas em função do tempo. (A) TGA e (b) DTG

As perdas em aproximadamente 330°C demonstram a curva de degradação de hemicelulose para a semente e as tortas. Não se consegue visualizar a curva de degradação da lignina claramente, devido à sobreposição

das curvas. Pode-se ver a curva de degradação de celulose para a semente de crambe, torta de propano pressurizado e soxhlet em 391,78 °C, 407,79 °C e 397,68 °C respectivamente, porém não é possível observá-la na torta da extração por prensagem. As principais diferenças ficam no teor de umidade inicial, que é maior na torta da extração com soxhlet, provavelmente devido à umidade do solvente uma vez que esta é a técnica que mais utiliza solvente, e na perda de massa nos estágios 3 e 4. A **Tabela IX** apresenta a média das principais perdas de massa registradas na **Figura 18**.

Tabela IX: Média das perdas de massa verificadas pela análise termogravimétrica da semente de crambe, das tortas oriundas das extrações e da cinza residual da pirólise.

estágio	Perda de massa (%)				Justificativa
	semente	prensagem	soxhlet	propano	
1	5,9	5,9	10,7	5,9	CO ₂ e água
2	24,7	21,8	15,1	15,7	Orgânicos voláteis
3	43,8	38,1	41,9	47,3	Orgânicos semi-voláteis
4	7,4	8,8	7,9	11,9	Orgânicos fixos
Resíduo	18,2	25,4	24,4	19,2	Cinza (sílica)

A perda de massa inicial, em torno de 100 °C, se deve à perda de água e CO₂. Na segunda perda de massa, começa a ocorrer a decomposição da matéria orgânica com a saída dos compostos mais voláteis. No terceiro estágio, continua a queima de compostos semi-voláteis, e somente em 460 °C os compostos orgânicos fixos são degradados. Entre esta temperatura e aproximadamente 760 °C tem-se a perda de uma pequena fração de compostos mais persistentes, restando somente a massa residual inorgânica, contendo carvão e cinzas. Portanto, a queima de biomassa pode ser toda feita em temperaturas inferiores a 760 °C.

Quanto à perda de massa nos últimos estágios, verifica-se que a torta resultante da extração com propano pressurizado foi completamente decomposta obtendo-se um resíduo com massa similar ao produzido quando da análise térmica da semente. As outras duas tortas produziram maior massa residual. Também se encontrou um maior teor de compostos semi-voláteis na

torta resultante da extração com propano pressurizado. Pode-se propor que o solvente pressurizado, devido a sua maior mobilidade nos interstícios da matriz orgânica liberou mais os seus poros facilitando a remoção dos analitos por simples aquecimento. Nas outras duas tortas, o processo de extração pode ter compactado mais a amostra dificultando a liberação da matéria orgânica mais persistente.

4.3 Produção de Ésteres Metílicos a partir do Óleo de Semente de Crambe

4.3.1 Análise de Ésteres Totais: GC/FID e GC/MS

A produção por catálise convencional não resultou em biodiesel, pois ocorreu uma baixa conversão em ésteres (entre 12 e 36 % de ésteres), sendo que uma parte da amostra ainda saponificou, tornando este método inviável para o óleo de crambe. Pela transesterificação supercrítica realizada sob pressão de 150 bar e nas temperaturas de 300 e 340 °C, o total de ésteres foi um pouco maior, porém não alcançou também a porcentagem de ésteres suficiente para se tornar biodiesel. Somente com a temperatura de 360 °C, obteve-se uma boa conversão em ésteres. Isto comprova o que é descrito na literatura, que a técnica de transesterificação supercrítica é mais tolerante à presença de água e ácidos graxos livres do que na transesterificação convencional, além da alta concentração de metanol favorecer o deslocamento da reação no sentido dos produtos, aumentando sua conversão. Desta forma, é mais tolerante a vários tipos de vegetais, inclusive para óleos de fritura e resíduos. Os rendimentos em ésteres totais (%) para cada experimento foram:

Experimento 1 (P=150 bar, T= 300 °C) = 40,20 % ésteres

Experimento 2 (P=150 bar, T= 340 °C) = 47,28 % ésteres

Experimento 3 (P=150 bar, T= 360 °C) = 81,38 % ésteres

O cromatograma (GC/FID) referente à determinação qualitativa dos ésteres totais (%) do biodiesel produzido por transesterificação supercrítica na temperatura de 360 °C pode ser visto na **Figura 19(a)**. Devido à amostra de FAME produzida por transesterificação supercrítica a 360 °C ter dado uma maior conversão, desta também foi feita uma análise via GC/MS para a caracterização individual dos ésteres, nas mesmas condições em que o óleo derivatizado do Crambe foi analisado. O Cromatograma obtido está apresentado na **Figura 19(b)** onde também se pode ver a identificação dos compostos e a composição percentual de cada éster identificado.

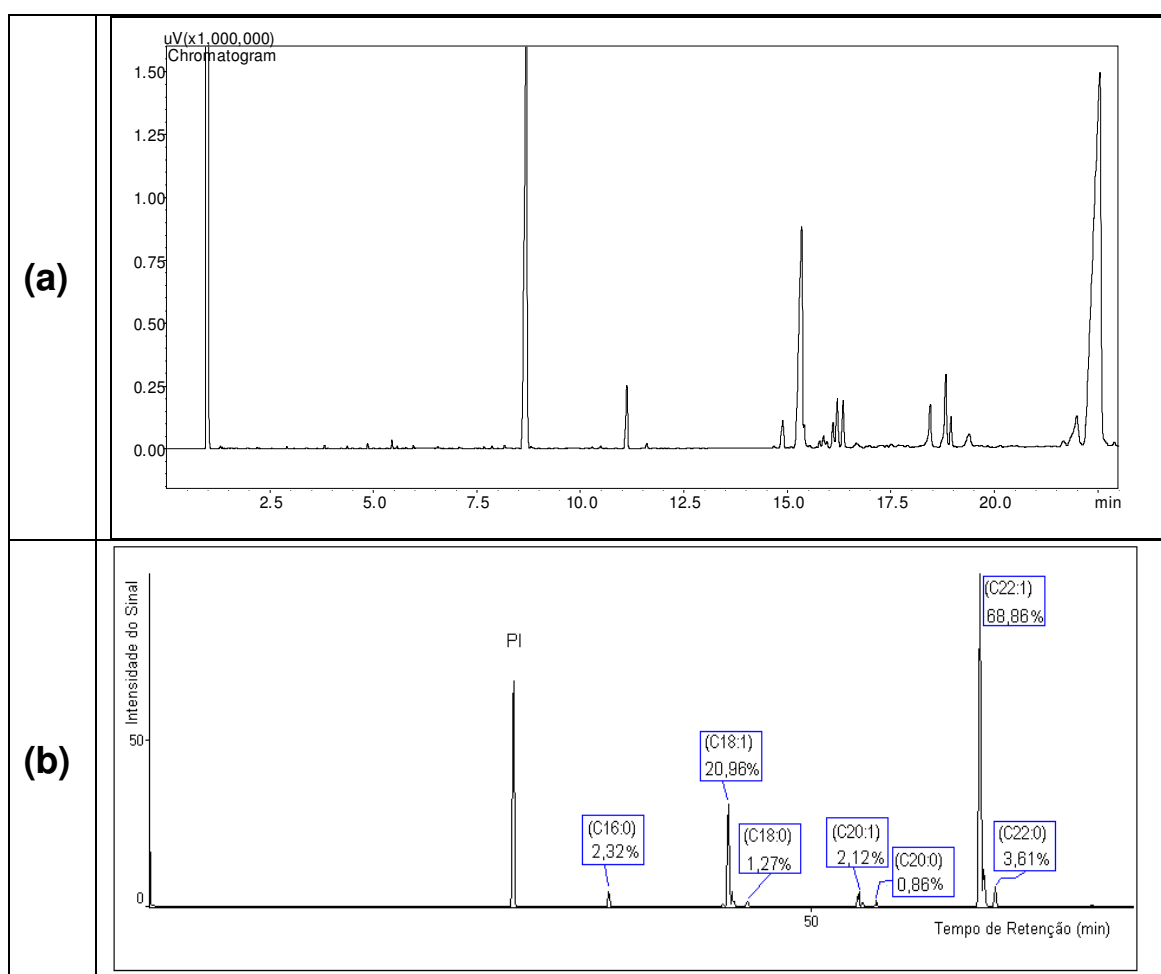


Figura 19: Cromatogramas do FAME produzido por transesterificação supercrítica, com a pressão de 150 bar, temperatura de 360 °C e vazão molar (óleo:metanol) de 1mL.min⁻¹. (a) GC/FID e (b) GC/MS. Condições cromatográficas descritas no item 3.5.4.2

4.3.3 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez do FAME resultante da transesterificação em duas etapas e da transesterificação supercrítica foi realizada de acordo com o *item 3.5.4.1*, sendo encontrados 0,26 e 0,83 mg KOH g⁻¹, para o FAME obtido por catálise mista e por transesterificação supercrítica, respectivamente. Observa-se que os índices de acidez estão dentro ou próximo da norma europeia EN 14214 e da norma padrão americana ASTM D6751.

4.4 PIRÓLISE DAS TORTAS RESIDUAIS DO CRAMBE

Os rendimentos em massa dos produtos originados da pirólise das tortas residuais da obtenção do óleo de crambe por extração por soxhlet, prensagem e propano pressurizado estão apresentados na **Tabela X**.

O bio óleo que apresentou melhor rendimento foi o da semente residual da extração de óleo de crambe por propano pressurizado, o qual apresentava uma granulometria uniforme, portanto com o aumento da sua área superficial otimizou-se o rendimento e o processo foi acelerado. Além disso, era o que apresentava menor umidade, sendo outro fator favorável para a melhora do rendimento.

Tabela X: Rendimentos em massa dos produtos originados da pirólise de semente residual do crambe.

amostra	massa	bio-óleo bruto			bio-óleo anidro			resíduo sólido			soma do	voláteis e			
	Inicial (g)	rend.%	média	dp	dp%	rend.%	média	dp	dp%	rend.%	média	dp	dp%	recuperado	perdas
Soxhlet 1	10,0015	13,95				9,46				23,03					
Soxhlet 2	10,0031	12,83	13,39	0,79	5,90	10,21	9,83	0,54	5,44	23,01	23,02	0,01	0,04	46,24	53,76
Prensa 1	10,0046	16,27				13,95				23,09					
Prensa 2	10,0047	14,96	15,62	0,93	5,93	12,35	13,15	1,13	8,60	22,82	22,95	0,19	0,82	51,72	48,28
Propano pressurizado1	10,0041	22,06				17,85				26,06					
Propano pressurizado2	10,0053	24,02	23,04	1,39	6,02	18,54	18,20	0,49	2,69	25,47	25,76	0,42	1,62	67,00	33,00

4.4.1 Caracterização do Bio Óleo

4.4.1.1 Análise Qualitativa e Semi Quantitativa por GC/MS

A **Figura 20** apresenta os cromatogramas dos bio-óleos das tortas residuais da extração por prensagem, soxhlet e propano pressurizado das sementes de crambe. A identificação e semi-quantificação dos picos está apresentada na **Tabela XI**. A identificação baseou-se na biblioteca do equipamento, considerando-se similaridades superiores a 90 %, e a quantificação foi realizada apenas pela comparação das áreas reativas percentuais dos compostos. Os gráficos apresentados nas **Figuras 21 e 22** permitem melhor visualização da distribuição de classes de compostos nos bio-óleos e também a comparação para os constituintes majoritários em cada amostra.

Os três bio-óleos apresentaram os fenóis como constituintes majoritários, como se pode ver na **Figura 21** (concentração variando de 37 % na torta residual da extração com soxhlet a 59,91 % para a torta da extração com propano pressurizado).

Entretanto, analisando-se individualmente os compostos majoritários (**Figura 22**), percebe-se que a principal diferença entre os bio-óleos está na presença de ácidos graxos e ésteres metílicos destes ácidos, em especial do erucato de metila. Este é o composto majoritário na torta resultante da prensagem (> 19 %) que também apresentou a maior concentração de oleato de metila (4,08 %). Isto é uma evidência de que o processo de prensagem não consegue eliminar completamente o óleo vegetal a partir da semente. A torta com menor teor destes ácidos foi a obtida com propano pressurizado, o que concorda com o maior rendimento encontrado em óleo. Pode-se dizer que tanto qualitativa com quantitativamente o processo pressurizado foi mais eficiente na obtenção do bio-óleo de crambe.

As demais diferenças entre os bio-óleos não foram significativas, podendo-se ainda citar que a ausência de do fenol (não alquilado) nas amostras de soxhlet e prensa deve-se, provavelmente, a falhas na evaporação do solvente do bio-óleo antes da análise cromatográfica.

Outra observação importante é a evidente co-eluição ocorrida em várias regiões dos cromatogramas, indicando que uma técnica cromatográfica mais eficiente talvez permita a identificação e quantificação de um número maior de compostos em cada bio-óleo estudado.

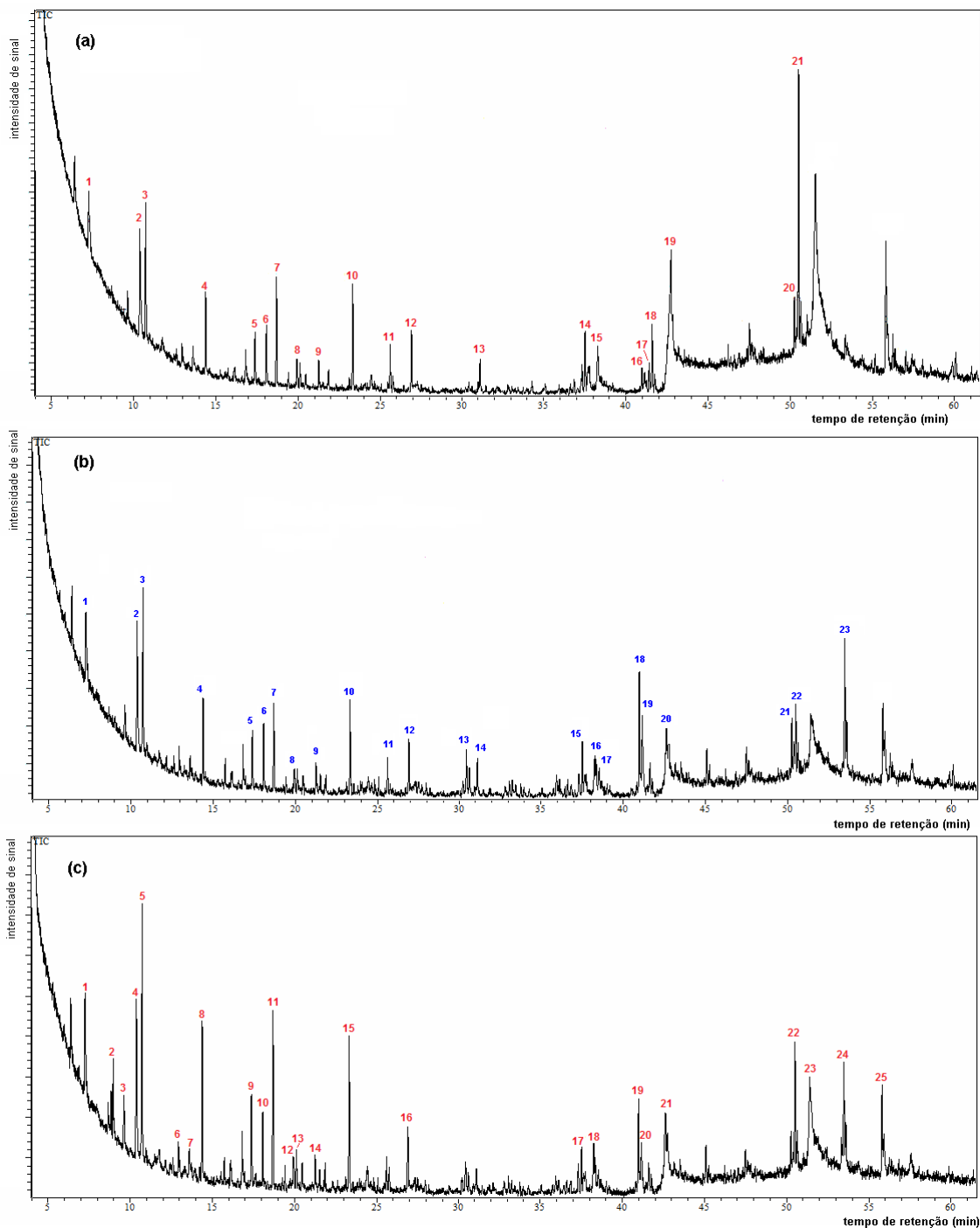


Figura 20: Cromatogramas do Íon Total (GC/MS) para as amostras de bio-óleos obtidos a partir da pirólise das tortas de crambe de (a) prensagem, (b) soxhlet e (c) propano pressurizado. *Condições Experimentais descrita no item 3.8.3.3.*

Tabela XI: Identificação e semi-quantificação dos constituintes dos bio-óleos cromatografados na **Figura 21**

nome	classe	prensagem			soxhlet			propano		
		pico	tR	area%	pico	tR	area%	pico	tR	area%
Fenol	Fenol			n.d.			n.d.	1	7,27	6,97
C1 Alil Butil Amina	Nitrog.	1	7,34	0,69			n.d.			n.d.
C3-Ciclohexenol	Álcool			n.d.			n.d.	2	8,97	3,92
C2 Metóxi Ciclohexeno	Éter			n.d.	1	9,62	2,48			n.d.
C1 Fenol	Fenol			n.d.			n.d.	3	9,62	2,19
C1 Fenol-	Fenol	2	10,38	8,36	2	10,38	10,78	4	10,38	12,06
Metóxi fenol	Fenol	3	10,73	10,46	3	10,73	9,80	5	10,73	11,81
C2 Fenol	Fenol			n.d.			n.d.	6	12,95	1,44
C1 Benzenometanol	Álcool			n.d.			n.d.	7	13,61	0,89
Trimetóxi Benzeno	Éter	4	14,38	5,20	4	14,38	4,89	8	14,38	7,88
C2 Metóxi fenol	Fenol	5	17,39	3,34	5	17,39	3,16	9	17,39	4,95
Indol	Nitrog.	6	18,08	3,81	6	18,086	4,45	10	18,03	3,55
Vinil Metóxi fenol	Fenol	7	18,69	6,75	7	18,69	5,45	11	18,70	9,31
Siringol (Dimetóxi Fenol)	Fenol	8	19,95	2,64	8	19,93	0,60	12	19,93	1,10
Eugenol (isômero 1)	Fenol			n.d.			n.d.	13	20,12	1,61
C1 Indol	Nitrog.	9	21,26	1,15	9	21,26	1,01			n.d.
Eugenol (isômero 2)	Fenol			n.d.			n.d.	14	21,86	1,16
Eugenol (isômero 3)	Fenol	10	23,34	7,23	10	23,33	5,75	15	23,33	7,32
Dihidróxi Metóxi Acetofenona	Cetona	11	25,61	2,56	11	25,61	2,17			n.d.
C1 Metóxi Benzaldeído	Aldeído	12	26,91	3,72	12	26,91	3,25	16	26,91	3,01
Octadecenol	Álcool			n.d.	13	30,46	2,56			n.d.
Fenóxi Fenol	Fenol	13	31,13	1,92	14	31,13	1,79			n.d.
Dodecanodiona	Cetona	14	37,52	4,68	15	37,52	3,58	17	37,52	2,65
Ácido Palmítico	Ácido	15	38,28	1,60	16	38,25	2,74	18	38,27	1,77
Nonadecenol	Álcool			n.d.	17	38,35	1,66			n.d.
Heptadeceno	Olefina	16	40,98	1,71	18	40,98	8,27	19	40,98	4,17
Linoleato de Metila	Éster	17	41,42	1,16			n.d.			n.d.
Octadeceno	Olefina			n.d.	19	41,17	5,50	20	41,16	2,58
Oleato de Metila	Éster	18	42,60	4,08	20	42,62	3,72	21	42,62	1,19
Eicosenal	Aldeído	19	42,75	5,83			n.d.			n.d.
Eicosenol	Álcool	20	50,26	3,25	21	50,26	3,88			n.d.
Eicosenoato de metila	Éster			n.d.	22	50,50	3,76	22	50,50	1,80
Erucato de Metila	Éster	21	50,52	19,88	23	53,48	8,74	23	50,64	6,69

tR = tempo de retenção (min)

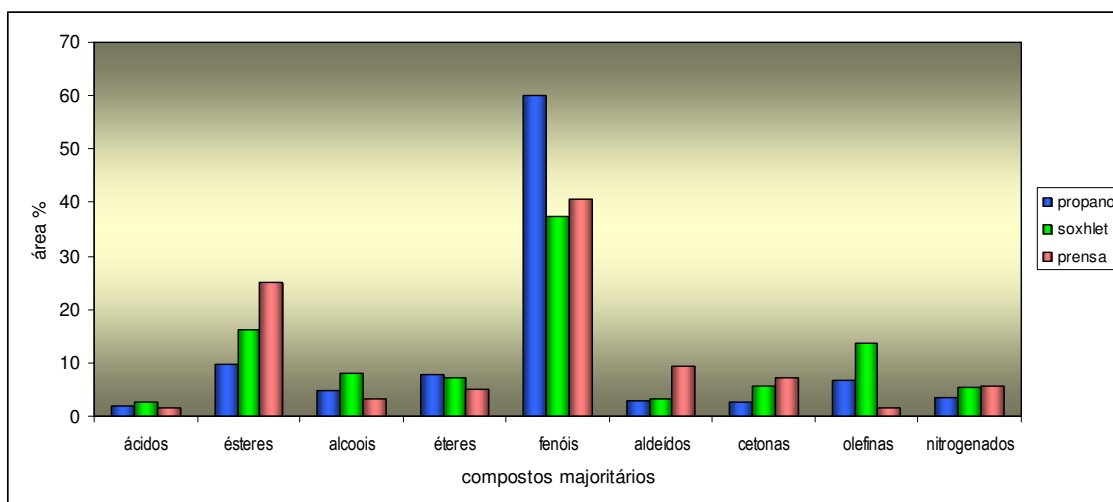


Figura 21: Distribuição comparativa das classes de compostos encontrados nos três bio-óleos analisados

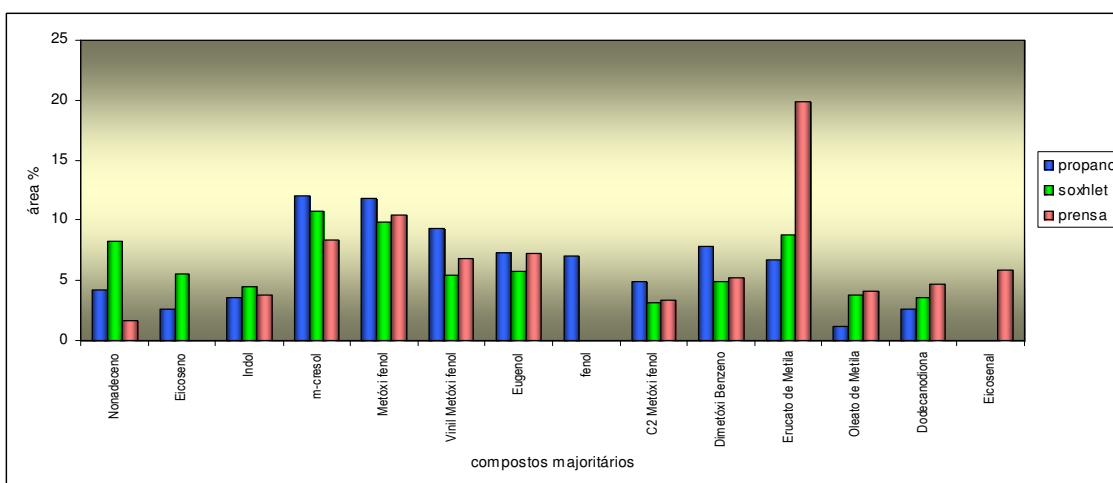


Figura 22: Distribuição comparativa dos compostos majoritários nos três bio-óleos analisados.

4.4.1.1 Análise Qualitativa e Semi Quantitativa por GC×GC/TOFMS

A **Tabela XII** apresenta a identificação e semi-quantificação das classes de compostos na análise por GC×GC/TOFMS. As **Figuras 23, 24 e 25** apresentam os diagramas bidimensionais e tridimensionais para os bio-óleos das três tortas analisadas. A **Figura 26** apresenta uma comparação gráfica das classes identificadas em cada bio-óleo, em termos qualitativos (número de compostos tentativamente identificados) e a **Figura 27** apresenta a mesma comparação, porém em termos semi-quantitativos (somatório das áreas percentuais ocupadas pelos compostos tentativamente identificados em cada

classe). A **Tabela XIV** apresenta os resultados semi-quantitativos para os constituintes individuais que foram detectados, em pelo menos um dos bio-óleos, em concentração superior a 0,5% em termos de % de área.

Tabela XII: Identificação e semi-quantificação das classes de compostos presentes nos bio-óleos cromatografados nas **Figura 24 a 26**

	prensa		soxhlet		propano (*)	
	área%	picos(#)	área%	picos	área%	picos
ácidos benzóicos	nd	nd	nd	nd	0,11	4
ácidos insaturados	21,56	5	4,36	6	9,06	6
ácidos saturados	1,98	4	1,30	7	2,71	16
total de ácidos	23,54	9	5,66	13	11,88	26
total de ésteres	10,54	13	1,61	10	2,89	15
ácidos e ésteres	34,09	22	7,28	23	14,77	41
total de álcoois	4,00	3	3,03	6	4,49	21
total de aldeídos	0,01	2	0,06	2	0,41	10
acetofenonas	4,58	7	1,48	7	0,91	11
cetonas cíclicas	nd	nd	2,23	8	2,07	13
cetonas alicíclicas	1,23	10	0,77	8	0,81	11
furanonas, indanonas, piranonas	0,25	4	0,11	4	0,80	10
total de cetonas	6,06	21	4,58	27	4,58	45
metóxi benzenos	1,40	5	1,46	8	1,02	6
benzofuranos	0,38	5	0,65	7	0,72	11
total de éteres	1,78	10	2,11	15	1,74	17
alquil fenóis	15,12	17	15,80	18	15,88	22
benzenodíois, naftóis, indanóis	1,21	7	0,83	4	3,57	10
metóxi fenóis	18,37	14	14,10	12	18,04	15
total de fenóis	34,70	38	30,74	34	37,49	47
alquil benzenos	2,22	13	13,41	28	6,99	33
indanos	0,18	2	0,27	6	0,26	8
indenos	0,77	3	1,16	6	1,13	7
naftalenos	0,24	4	0,55	5	0,63	8
total deHC aromáticos	3,41	22	15,38	45	9,02	56
total de hidrocarbonetos cíclicos	0,17	5	2,40	13	1,23	19
monoolefinas	3,13	15	12,14	27	5,16	14
diolefinas	1,10	12	7,11	20	3,44	23
triolefinas	nd	nd	nd	nd	0,21	2
total de olefínicos	4,24	27	19,25	47	8,81	16
hidrocarbonetos saturados	1,54	17	3,25	20	1,47	21
total de hidrocarbonetos	9,35	71	40,29	125	20,53	71
indóis	3,25	4	3,90	6	2,92	8
nitrilas	0,72	3	2,31	15	1,16	9
pirazinas	0,22	4	0,65	8	0,47	9
piridinas	2,12	17	3,61	24	3,27	34
pirróis	0,50	6	0,77	11	0,93	9
outros nitrogenados	3,09	6	0,63	8	2,55	24
total de nitrogenados	9,90	40	11,89	72	15,29	93
derivados de açúcares	0,10	1	0,03	1	0,70	2
total de compostos identificados		305		416		208

(*) extração com propano sob altas pressões; (#) número de picos que corresponde ao número de congêneres da mesma classe química identificados nos diagramas.

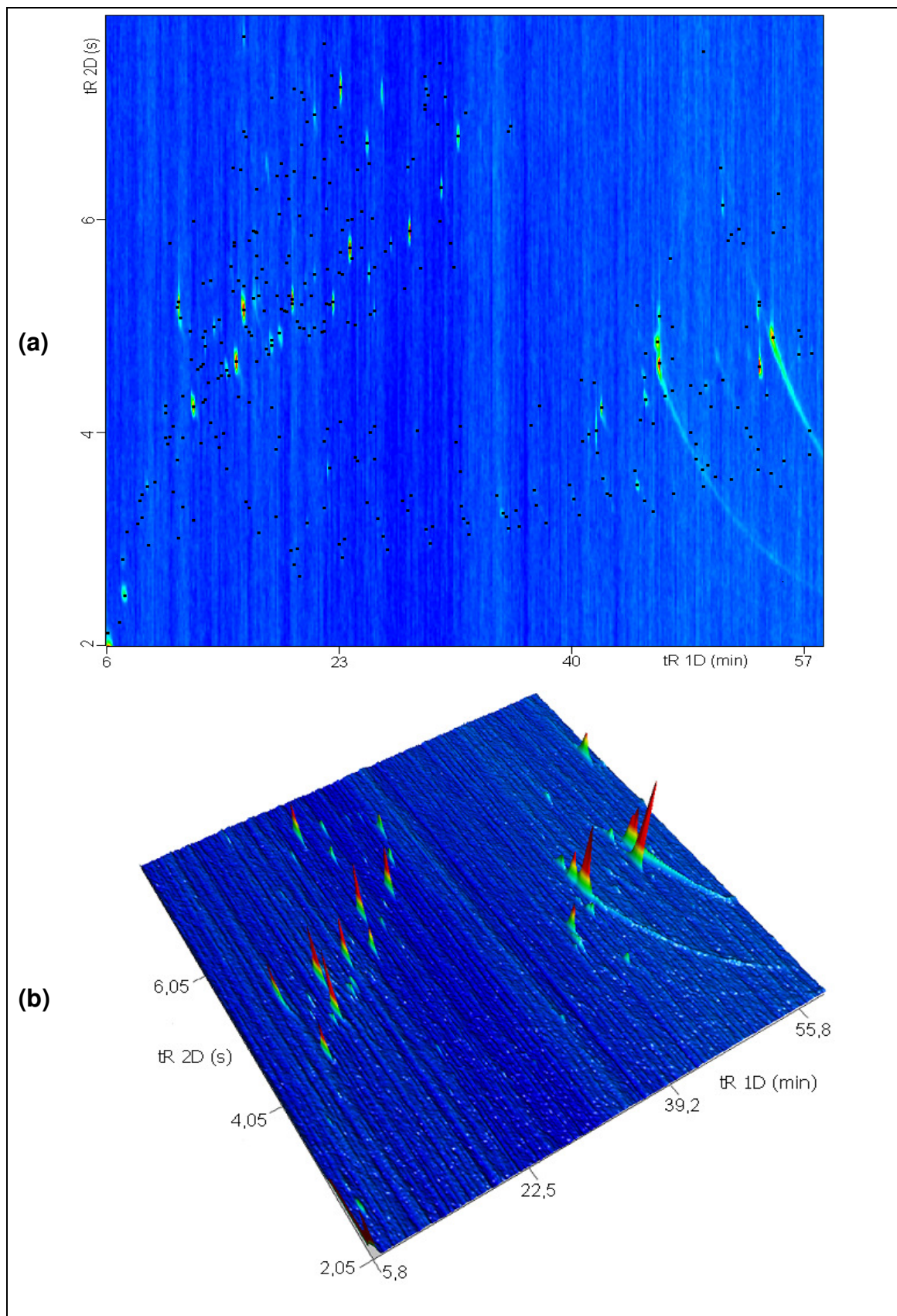


Figura 23: Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido por pirólise da torta residual da prensagem da semente de crambe. **(a)** Diagrama Bidimensional e **(b)** Diagrama Tridimensional. *Condições cromatográficas descritas no item 3.8.3.3*

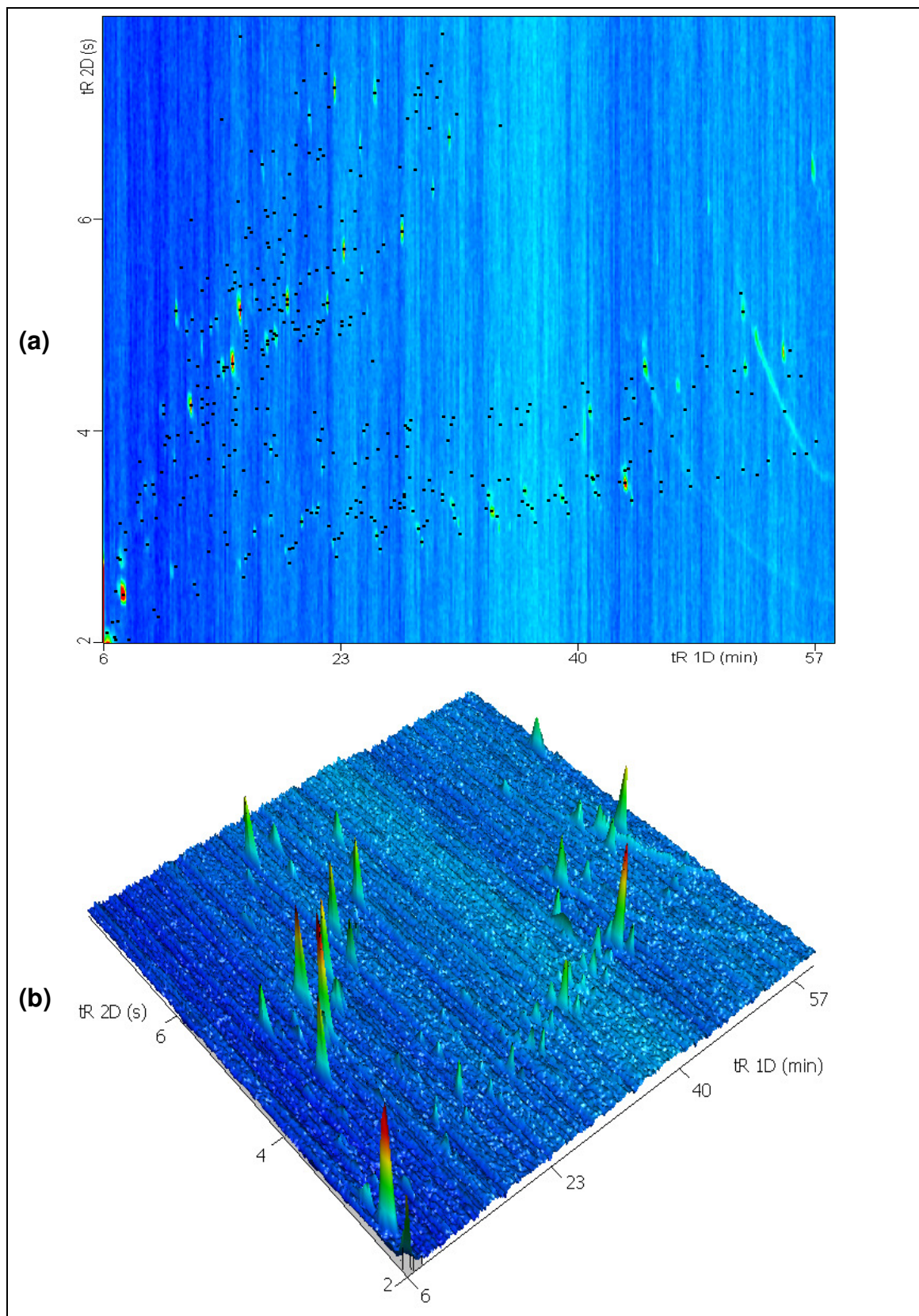


Figura 24: Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido por pirólise da torta residual da extração com soxhlet da semente de crambe. **(a)** Diagrama Bidimensional e **(b)** Diagrama Tridimensional. *Condições cromatográficas descritas no item 3.8.3.3*

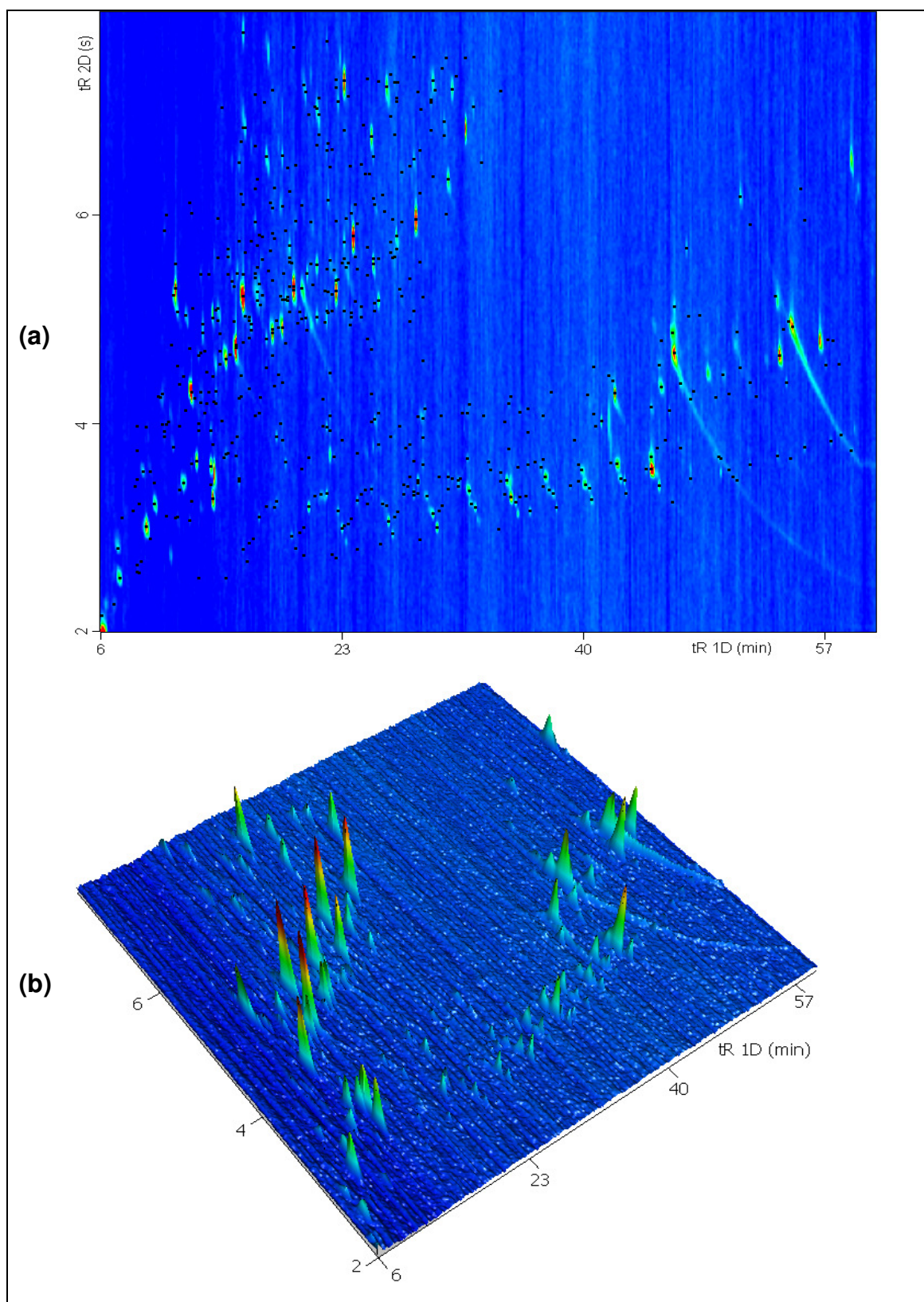


Figura 25: Diagramas obtidos por GCxGC/TOFMS para o bio-óleo obtido por pirólise da torta residual da extração com propano sob elevadas pressões da semente de crambe. **(a)** Diagrama Bidimensional e **(b)** Diagrama Tridimensional. *Condições cromatográficas descritas no item 3.8.3.3*

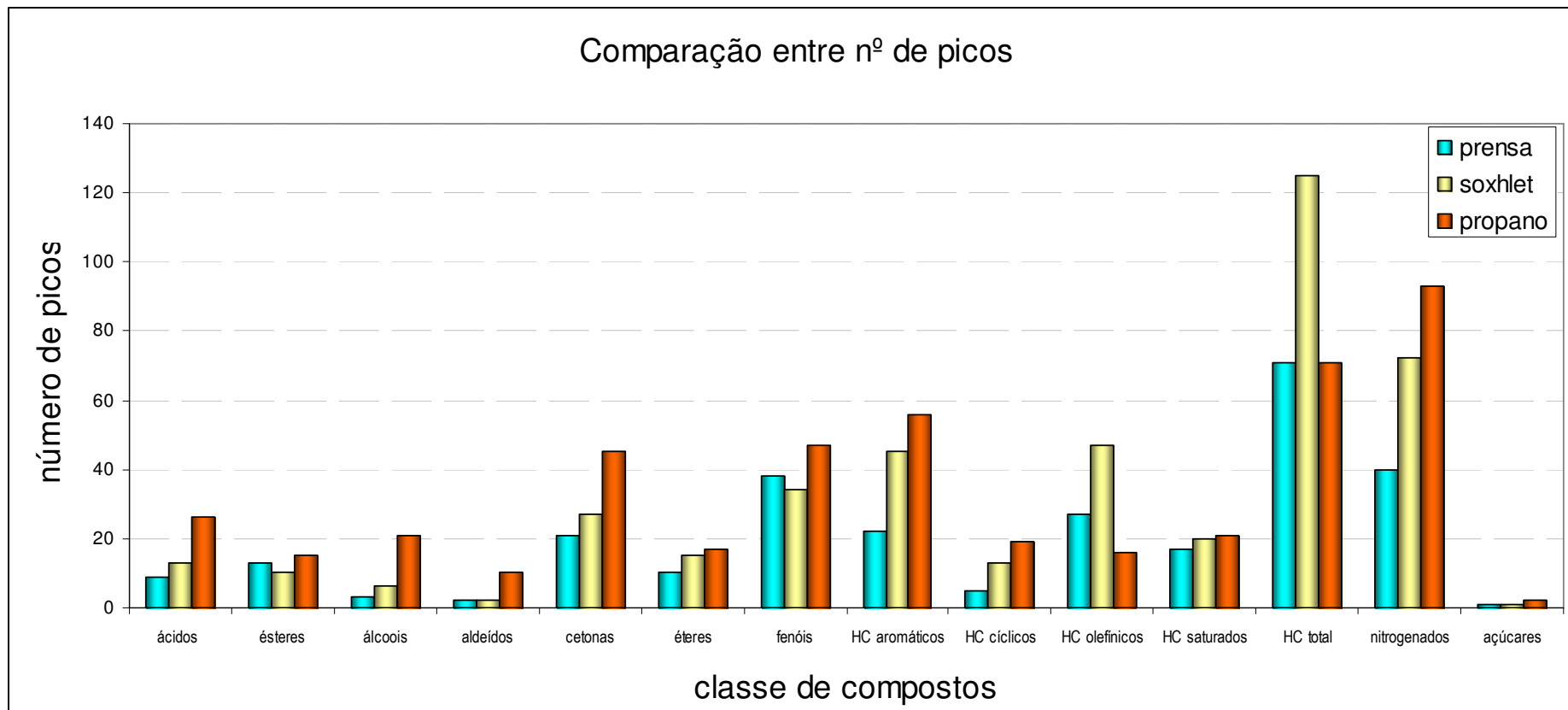


Figura 26: Distribuição comparativa qualitativa (número de picos) das classes de compostos totais nos três bio-óleos analisados

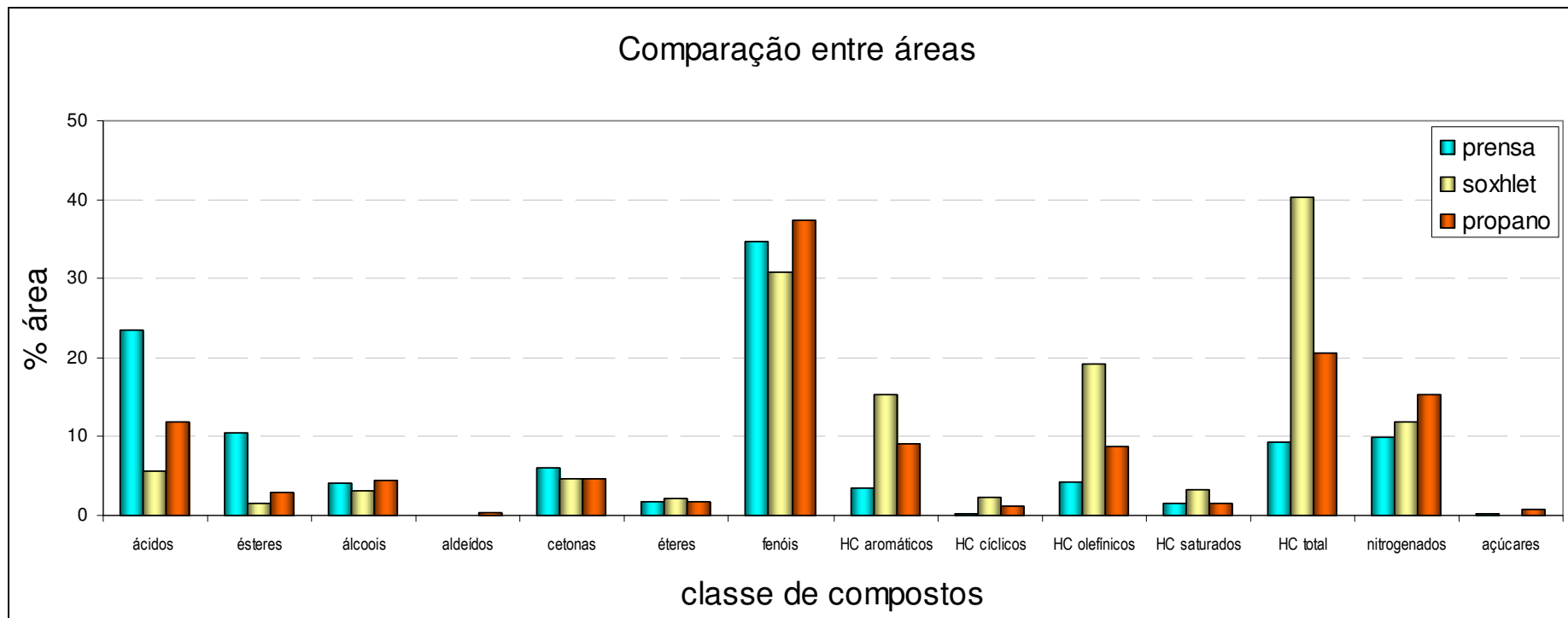


Figura 27: Distribuição comparativa semi quantitativa (% em área) das classes de compostos totais nos três bio-óleos analisados

Tabela XIII: Comparação entre as áreas percentuais para os compostos majoritários identificados nos três bio-óleos analisados por GC×GC/TOFMS

1D	2D	nome	Area %			classe
			prensa	soxhlet	propano	
41,43	4,32	Ácido Hexadecanóico (Palmítico)	1,96	0,63	1,34	ácido
45,57	4,74	Ácido Octadecenoico (Oleico)	9,30	3,00	3,03	ácido
45,57	5,18	Ácido Octadecatrienoico (Linolênico)	0,78	nd	nd	ácido
53,70	4,98	Ácido Docosenóico (Erúcido)	11,30	0,92	5,61	ácido
11,17	5,31	Hexadienol	3,62	1,94	2,22	alcool
31,17	6,87	Dimetóxi Acetofenona	1,26	1,05	0,01	cetona
44,63	4,40	Hexadecenoato de Metila	0,93	0,29	0,34	éster
52,77	4,71	Docosenoato de Metila (Erucato de metila)	4,11	0,69	1,60	éster
45,43	4,94	Octadecadienoato de Metila (Linoleaidato de metila)	4,11	0,71	2,65	éster
29,97	6,39	Trimetóxi Benzeno	0,97	0,61	0,47	éter
12,23	4,33	Fenol	3,53	3,76	3,18	fenol
14,63	4,67	orto cresol	0,92	1,19	1,14	fenol
15,30	4,76	para cresol	5,15	4,72	4,59	fenol
15,83	5,24	Metóxi Fenol	5,20	4,72	4,87	fenol
17,83	4,91	C2 Fenol (isômero 1)	0,84	1,05	1,10	fenol
18,37	5,02	C2 Fenol (isômero 2)	0,96	1,11	1,05	fenol
19,30	5,30	C2 Fenol (isômero 3)	2,64	2,44	3,14	fenol
19,30	5,34	C1 Metóxi Fenol	2,74	2,54	3,15	fenol
19,97	5,29	Benzenediol	0,82	0,73	2,01	fenol
22,23	5,31	C2 Metóxi Fenol	1,62	1,36	1,70	fenol
23,43	5,82	Metóxi Vinil Fenol	3,26	2,03	3,32	fenol
24,63	6,80	Dimetóxi Fenol	0,92	0,55	0,61	fenol
24,77	5,58	Iso Eugenol	0,49	0,34	0,61	fenol
27,70	5,98	Eugenol	2,90	1,90	2,64	fenol
7,30	2,56	Tolueno	1,48	10,24	0,80	HC
17,83	4,96	C1 Indeno	0,59	0,80	0,90	HC
33,97	3,50	Heptadecadieno	0,86	0,86	0,68	HC
34,23	3,35	Heptadeceno	1,63	1,63	0,88	HC
41,57	3,66	Octadecadieno	0,16	0,57	0,65	HC
43,97	3,60	Octadeceno	0,77	5,05	2,65	HC
16,50	5,35	Piridinol	1,04	0,03	0,68	nitrogenado
22,77	7,33	Indol	2,78	2,53	1,87	nitrogenado
25,70	7,28	C1 Indol-	nd	0,99	0,72	nitrogenado
7,03	2,89	Piridina	0,39	1,49	0,46	nitrogenado
15,30	4,80	C2 Anilina	nd	nd	3,60	nitrogenado

Através da análise destas **Figuras** e **Tabelas** pode-se observar que os bio-óleos têm grandes semelhanças e que as principais diferenças são quantitativas, ou seja, alguns compostos aparecem em altas concentrações em uma amostra (por exemplo os ácidos erúcido e oléico no bio-óleo de prensagem) e em pequenas concentrações nas outras. Como já havia sido verificado na análise monodimensional, esta foi a amostra onde o processo de extração do óleo vegetal a partir da semente de crambe foi menos eficiente.

Outros compostos também apresentaram seletividade diferenciada em relação aos bio-óleos analisados, como os hidrocarbonetos, majoritários no bio-óleo da pirólise da torta residual da extração com soxhlet.

Excetuando os ácidos e ésteres graxos, que não são componentes desejados no bio-óleo, uma vez que deveriam estar no óleo da semente crambe, a classe de compostos majoritários nos bio-óleos analisados foi a dos fenóis, indicando o uso potencial destas tortas residuais do processo de extração do óleo de crambe, como fonte de matéria prima para a indústria química e de fármacos.

A técnica de GC×GC/TOFMS, como esperado, abriu um leque maior de compostos identificados nos bio-óleos, mas de certa forma comprovou os dados já encontrados usando a técnica de GC/MS.

A **Tabela XIV** apresenta uma rápida comparação entre os dados obtidos com as duas técnicas analíticas, através da comparação entre o percentual em área das diferentes classes de compostos indetificadas em cada bio-óleo.

A **Tabela XV** apresenta a comparação entre as áreas encontradas para os compostos que foram identificados nos três bio-óleos usando as duas técnicas (GC/MS e por GC×GC/TOFMS).

Tabela XIV: Distribuição das classes de compostos nos três bio-óleos, determinados por GC/MS e por GCxGC/TOFMS

Classes	GC/MS			GCxGC/TOFMS		
	prensagem	soxhlet	propano	prensagem	soxhlet	propano
ácidos	1,60	2,74	1,77	23,54	5,66	11,88
ésteres	25,12	16,22	9,67	10,54	1,61	2,89
alcoois	3,25	8,11	4,81	4,00	3,03	4,49
éteres	5,20	7,37	7,88	1,78	2,11	1,74
fenóis	40,70	37,33	59,91	34,70	30,74	37,49
aldeídos	9,54	3,25	3,01	0,01	0,06	0,41
cetonas	7,24	5,75	2,65	6,06	4,58	4,58
hidrocarbonetos	1,71	13,77	6,75	9,35	40,29	20,53
nitrogenados	5,65	5,46	3,55	9,90	11,89	15,29
número total de compostos	21	23	23	305	416	208

Observando-se os dados desta **Tabela** percebe-se que vários compostos apresentaram áreas percentuais na cromatografia monodimensional superiores a 7% enquanto todos os compostos identificados na cromatografia bidimensional apresentaram áreas percentuais inferiores a 5,2 % (metóxi fenol no bio-óleo da torta de prensagem).

Este fato se deve possivelmente à determinação da área de picos que não haviam sido completamente separados na primeira dimensão. Um exemplo disto pode ser visualizado na **Tabela XV** para os compostos p-cresol e C2 anilina, identificados na torta proveniente do processo de extração com propano pressurizado (assinalados em azul naquela **Tabela** (tR 1D = 15,30 min e tR 2D = 4,76 e 4,80 s). As áreas neste caso são de 4,59 % para o fenol e 3,6 % para a anilina. Certamente a medida destes compostos na cromatografia monodimensional traz em si um erro inerente ao processo analítico.

Tabela XV: Compostos comuns identificados nos diferentes bio-óleos e usando as duas técnicas de análise, em relação ao percentual em área.

nome	classe	prensagem		soxhlet		propano	
		1D	2D	1D	2D	1D	2D
Ácido Palmítico	Ácido	1,6	1,96	2,74	0,63	1,77	1,34
Erucato de Metila	Éster	19,88	4,11	8,74	0,69	6,69	1,60
Trimetóxi Benzeno	Éter	5,2	0,97	4,89	0,61	7,88	0,47
Fenol	Fenol	n.d.	3,53	n.d.	3,76	6,97	3,18
orto cresol	Fenol	n.d.	0,92	n.d.	1,19	2,19	1,14
para cresol	Fenol	8,36	5,15	10,78	4,72	12,06	4,59
Metóxi fenol	Fenol	10,46	5,20	9,8	4,72	11,81	4,87
C2 Fenol	Fenol	n.d.	2,64	n.d.	2,44	1,44	3,14
C2 Metóxi fenol	Fenol	3,34	1,62	3,16	1,36	4,95	1,70
Vinil Metóxi fenol	Fenol	6,75	3,26	5,45	2,03	9,31	3,32
Dimetóxi Fenol (Siringol)	Fenol	2,64	0,92	0,6	0,55	1,1	0,61
Iso Eugenol	Fenol	n.d.	0,49	n.d.	0,34	2,77	0,61
Eugenol	Fenol	7,23	2,90	5,75	1,90	7,32	2,64
Heptadeceno	HC	1,71	1,63	8,27	1,63	4,17	0,88
Octadeceno	HC	n.d.	0,77	5,5	5,05	2,58	2,65
Indol	Nitrog.	3,81	2,78	4,45	2,53	3,55	1,87
C1 Indol	Nitrog.	1,15	nd	1,01	0,99	n.d.	0,72

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Não há diferença significativa entre os rendimentos das diferentes técnicas de extração do óleo de crambe, sendo as mesmas diferenciadas por outros fatores como o tempo de extração, uso de solvente, custo de análise e outros aspectos ambientais. A prensagem é mais vantajosa por não ter o uso de solvente, porém, esse tipo de extração leva um tempo muito maior que o soxhlet, além de ter menor eficiência na extração do óleo vegetal, pois a torta residual ainda apresenta quantidades apreciáveis dos constituintes majoritários do óleo (ácidos erúcido e oléico). A extração com solvente a alta pressão apresenta rendimento semelhante, porém com um ganho muito grande em termos de tempo e gasto com solventes, o que pode torná-la competitiva, apesar de ainda ser um processo caro.

As análises cromatográficas demonstraram que o perfil de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de crambe não varia conforme os métodos de extração ou suas condições.

Através da Análise Termogravimétrica pode-se conhecer o comportamento de degradação da semente de crambe, assim como dos resíduos gerados nas extrações. Entre 460 °C e 760 °C tem-se a perda de uma pequena fração de compostos mais persistentes, restando somente a massa residual inorgânica, contendo carvão e cinzas. Portanto, a queima de biomassa residual da obtenção do óleo pode ser realizada em temperaturas inferiores a 760 °C.

Através da análise por Infravermelho da semente de crambe e do óleo produzido pela prensagem da semente do crambe, pode-se observar que os espectros são muito semelhantes com uma diferença fundamental na banda relativa ao grupo CO e a vibração de OH típica de H₂O, presente no óleo.

A produção de biodiesel a partir do óleo bruto de crambe através da transesterificação convencional, devido ao alto índice de acidez e possíveis contaminantes, não foi viável, sendo necessário, possivelmente, o refinamento do óleo. Desta forma precisa-se de mais estudos para uma boa conversão em ésteres metílicos, com o objetivo da viabilidade como biodiesel.

Obteve-se uma melhor conversão em éteres metílicos dos ácidos graxos (FAME) através da transesterificação supercrítica, realizada à temperatura de

360°C. Isto comprova que a técnica de transesterificação supercrítica é mais tolerante à presença de água e ácidos graxos livres do que na transesterificação convencional, além da alta concentração de metanol favorecer o deslocamento da reação no sentido dos produtos, aumentando sua conversão.

O processo de pirólise aplicado às tortas residuais da extração do óleo da semente de crambe mostrou que é viável a utilização destes resíduos para a obtenção de bio-óleo, visando assim um total aproveitamento da matéria-prima, sendo vantajoso ambientalmente. Desta forma tem-se mais uma importante fonte de insumos, além de evitar a deposição deste material como rejeito agro-industrial poluente.

O bio-óleo de crambe é rico em fenóis, sendo interessante para outros fins industriais, bem como a aplicação em resinas fenólicas e sua composição independe da origem da torta residual, exceto quanto ao teor de óleo residual. Neste caso, a torta de prensagem apresentou um elevado teor de óleo residual que representa um desperdício deste óleo no caso de pirolisar a torta sem a retirada deste excesso de óleo vegetal.

Através da análise por GCXGC/TOFMS pôde-se identificar um maior número de compostos do bio-óleo de crambe, de diversos grupos, tais como: ácidos, ésteres, alcoóis, éteres, aldeídos, hidrocarbonetos (aromáticos, olefínicos e alifáticos), cetonas e nitrogenados.

A comparação entre a técnica monodimensional e a bidimensional confirmou a maior capacidade desta última, entretanto também confirmou que há uma boa concordância entre os compostos majoritários encontrados nas duas metodologias, o que permite que a análise rotineira deste material possa ser monitorada por GC/MS.

Entre os produtos gerados neste trabalho, o que obteve resultados mais promissores foi o bio-óleo, sendo que para produzir o biodiesel a partir do óleo bruto da semente de crambe fazem-se necessárias mais pesquisas.

SUGESTÕES

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho apresenta os primeiros resultados de um estudo mais detalhado da semente de Crambe como fonte de insumos químicos. Vários trabalhos poderão surgir a partir deste, tais como:

1 – Investigação da produção de biodiesel por processos alternativos: catálise enzimática, catálise heterogênea, produção de biodiesel com acetato de etila e metila;

2 – Otimização do processo de obtenção do óleo de crambe: - uso de solventes modificadores no processo de extração supercrítica; melhoria das condições de prensagem;

3 – Otimização no processo de pirólise: recolhimento mais eficiente dos produtos evitando perdas de voláteis e por adsorção nas paredes do equipamento;

4 – Determinação do poder calorífico do bio-óleo;

5 – Determinação do teor lignocelulósico da biomassa;

6 – Estudo analítico pormenorizado do óleo por GCxGC/TOFMS: usando diferentes conjuntos de colunas, índices de retenção e injeção de padrões.

REFERÊNCIAS

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, M.K.; Analysis of coffee: production and trade; *Supercritical processing group of Liquid Carbonic Industries Corporation*, Allentown, **1991**, p 1-30.
- Almeida, S.R.; Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2010**.
- ANP. Biodiesel Monthly Bulletin several issues . Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; **2009**.
- Araújo, G.S.; Carvalho, R.H.R.; de Sousa, E.M.B.D.; Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) bruto; 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, SP, **2009**.
- Baez, O.; “Crambe” A grande aposta das pesquisas em Mato Grosso do Sul; Pantanal News; **2007**. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticiasem-fococrambe-grande-aposta-pesquisas-mato-grosso-sul.htm> Acessado em Dezembro de 2011.
- Balat, M.; Balat, M.; Kirtay, E.; Balat, H.; Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems; *Energy Conversion and Management*, **2009**, 50, p 3147–3157.
- Balat, M.; Balat, H.; Progress in biodiesel processing; *Applied Energy*, **2010**, 87, p 1815–1835.
- Bell, J.M.; Nutrients and toxicants in rapeseed meal: a review; *Journal of Animal Science*, **1984**, 58, p 996–1010.
- Benelli, P.; Agregação de valor ao bagaço de laranja (*citrus sinensis* l. osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração (dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, **2010**.
- Bernardo-Gil, M.G.; Ribeiro, M.A.; Esquível, M.M.; Produção de extractos para a indústria alimentar: uso de fluidos supercríticos; *Boletim de biotecnologia*, **2002**. Disponível em: <http://deqb.ist.utl.pt/bio73pdf/fluidos%20supercriticos.pdf> Acessado em Dezembro de 2011.
- Berrios, M., Skelton, R.L.; Comparison of purification methods for biodiesel; *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 144, p 459-465.
- Bhale, P.V.; Deshpande, N.V.; Thombre, S.B.; Improving the low temperature properties of biodiesel fuel; *Renew Energy*, **2009**, 34, p 794–800.
- Bioware, gerando bons negócios em bioenergia. Disponível em [http://www.bioware.com.br/fotos/file/material%20informativo Bioware 2009 07_08.pdf](http://www.bioware.com.br/fotos/file/material%20informativo%20Bioware%2007_08.pdf) Acessado em Dezembro de 2011.
- Bondioli, P.; Folegatti, L.; Lazzeri, L.; Palmieri, S.; Native *Crambe abyssinica* oil and its derivatives as renewable lubricants: an approach to improve its

- quality by chemical and biotechnological processes; *Industrial Crops and Products*, **1998**, 7, p 231-238.
- Brás, P.; Caracterização nutricional de coprodutos da extração de óleo em grãos vegetais em dietas de ovinos (dissertação de Mestrado); Instituto de Zootecnia - IZ, Nova Odessa, SP, **2011**.
- Bridgwater, A.V.; Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass; *Chemical Engineering Journal*, **2003**, 91, p 87–102.
- Brum, A.A.S.; de Arruda, L.F.; Regitano-d'Arce, M.A.B.; Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal; *Química Nova*, **2009**, 32, 4, p 849-854.
- Canakci, M.; Van Gerpen, J.; A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks; *Annual International Meeting Sacramento Convention Center*, Sacramento, California, USA, **2001**, p 1 -29.
- Cao, W.; Han, H.; Zhang, J.; Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent; *Fuel*, **2005**, 84, p 347–351.
- Cardoso, A.L.; Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bio óleo e carvão (dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, **2004**.
- Castellanelli, C.A.; Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado, na cidade de Santa Maria – RS (dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, **2008**.
- Charoenchaitrakool, M.; Thienmethangkoon, J.; Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process; *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92, p 112–118.
- Chen, W.; Song, Q.; Liao, B.; Guo, Q.; Further Separation, Characterization, and Upgrading for Upper and Bottom Layers from Phase Separation of Biomass Pyrolysis Oils; *Energy & Fuels*, **2011**, 25, p 4655–4661.
- Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, S.P.; Fundamentos de cromatografia; Editora da UNICAMP, Campinas, SP, **2006**, p 452.
- Comim, S.R.R.; Madella, K.; Oliveira, J.V.; Ferreira, S.R.S.; Supercritical fluid extraction from dried banana peel (*Musa spp.*, genomic group AAB): Extraction yield, mathematical modeling, economical analysis and phase equilibria. *Journal of Supercritical Fluids*, **2010**, 54, p 30–37
- Connemann, J.; Fischer, J.; Biodiesel in Europe 1998: biodiesel processing technologies. International Liquid Biofuels Congress, Curitiba, PR, Brasil, **1998**. Disponível em: http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19980722_GEN-100.pdf Acessado em Janeiro de 2012.
- Corso, M.P.; Fagundes-Klein, M.R.; Silva, E.A.; Cardozo Filho, L.; Santos, J.N.; Freitas, L.S.; Dariva, C.; Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide; *The Journal of Supercritical Fluids*, **2010**, 22, p 56 - 61.

- Cortez, L.A.B.; Lora, E.S.; Biomassa para Energia; Editora da UNICAMP, Campinas, SP, **2006**.
- Couhert, C.; Commandre', J.; Salvador, S.; Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950 °C; *Biomass and Bioenergy*, **2009**, 33, p 316 – 326.
- Dabdoub, M.J.; Bronzel, J.L.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria; *Química Nova*, **2009**, 32, 3, p 776-792.
- Da Luz, L.P.; Estudo da viabilidade de uso da técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) no estudo de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) em sedimentos (tese de Doutorado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2010**.
- Da Silva, J.M.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Canizares, E.M.P.N.; Leal, K.A.: Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de agrotóxicos em sedimentos por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com micro detector de captura de elétrons; *Química Nova*, **2010**, 33, 3, p 591-597.
- De Almeida, M.B.B.; Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, **2008**.
- De Jesus, A.A.; Síntese de biodiesel em meio contínuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos (dissertação de Mestrado); Universidade Tiradentes - UNIT, Aracaju, SE, **2010**.
- De Oliva, A.C.E.; Qualidade de sementes de crambe submetidas a métodos de secagem e períodos de armazenamento (Dissertação de Mestrado); Universidade Estadual Paulista – UNESP, Botucatu, SP, **2010**.
- De Souza, A.D.V.; Fávaro, S.P.; Ítavo, L.C.V.; Roscoe, R.; Caracterização química de sementes e tortas de pinhao-manso, nabo-forrageiro; *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **2009**, 44, 10, p 1328-1335.
- Degnan, A.J.; Von Elbe, J.H.; Hartel, R.W.; Extraction of annatto seed pigment by supercritical carbon dioxide; *Journal Food Science*, **1991**, 56, 6, p 1655-1659.
- Demirbas, A.; Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol; *Energy Conversion and Management*, **2002**, 43, p 2349–2356.
- Demirbas, A.; Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods; *Progress in Energy and Combustion Science*, **2005**, 31, p 466-487.
- Demirbas, M.F.; Balat, M.; Balat, H.; Potential contribution of biomass to the sustainable energy development; *Energy Conversion and Management*, **2009a**, 50, p 1746–1760.

- Demirbas, A.; Progress and recent trends in biodiesel fuels; *Energy Conversion and Management*, **2009b**, 50, p 14–34.
- Demirbas, M.F.; Balat, M.; Balat, H.; Biowastes-to-biofuels; *Energy Conversion and Management*, **2011a**, 52, p 1815–1828.
- Demirbas, A.; Competitive liquid biofuels from biomass; *Applied Energy*, **2011b**, 88, p 17–28.
- Desai, B.B.; Seeds handbook: biology, production processing and storage; New York: Marcel Dekker, 2 ed, **2004**, p 787.
- Diaz-Reinoso, B.; Moure, A.; Dominguez, D.; Parajo, J.C.; Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2006**, 54, p 2441–2469.
- Dolack, P.; Crambe, Industrial Rapeseed, and Tung Provide Valuable Oils; *Industrial Uses*, **1996**, p 17–23; Disponível em: <http://www.ers.usda.gov/publications/ius6/ius6c.pdf> Acessado em Novembro de 2011.
- Duke J.; Handbook of energy crops; IENICA, **2002**; Disponível em: <http://www.ienica.netcropsdatabase.htm> Acessado em Novembro de 2011.
- El Diwani, G.; Attia, N.K.; Hawash, S.I.; Development and evaluation of biodiesel fuel and by-products from jatropha oil; *International Journal of Environmental Science Technology*, **2009**, 6, p 219–24.
- Encinar, J.M.; González, J.F.; Rodríguez-Reinares, A.; Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization; *Fuel Processing Technology*, **2007**, 88, p 513-522.
- Faccini, C.S.; Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2008**.
- Falasca, S.L.; Flores, N.; Lamas, M.C.; Carballo, S.M.; Anschau, A.; Crambe abyssinica: An almost unknown crop with a promissory future to produce biodiesel in Argentina; *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, p 5808 – 5812.
- Fonseca, F.C.; Brotto, M.C.; Vechiatto, W.W.D.; Costa, B.J.; Adão, D.C.; Zagonel, G.F.; Moreira, M.A.C.; Laurindo, J.C.; Suchek, E.M.; Biodiesel sazonal: a problemática do controle de qualidade; *VI Congresso Internacional de Bioenergia*, Curitiba, PR, **2011**.
- Freitas, L.S.; de Oliveira, J.V.; Dariva, C.; Jacques, R.A.; Caramão, E.B.; Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2008**, 56, 8, p 2558-2564.
- Freitas, L.S.; Desenvolvimento de procedimentos de extração de óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos (tese de Doutorado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2007**.

- Galvão, L.P.F.C.; Avaliação Termoanalítica da Eficiência de Antioxidantes na Estabilidade Oxidativa do Biodiesel de Mamona (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, **2007**.
- Georges, F.; Caracterização da palha da cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2011**.
- Gerpen, J.V.; Biodiesel processing and production; *Fuel Processing Technology*, **2005**, 86, p 1097–1107.
- Goldemberg, J.; Biomassa e energia; *Química Nova*, **2009**, 32, 3, p 582-587.
- Gomes Jr, S.B.; Avaliação técnica e econômica da aplicação de óleo vegetal de crambe como isolante elétrico em comparação com óleo de soja (trabalho de conclusão de Mestrado Profissional); Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba, PR, **2010**.
- Gomes, M.S.; Produção de bio óleo através do processo termoquímico de pirólise (trabalho de conclusão de curso); Faculdade de Tecnologia de Araçatuba - FAAP, Araçatuba, SP, **2010**.
- Goyal, H.B.; Seal, D.; Saxena, R.C.; Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2008**, 12, p 504–517.
- Grashchikov, A.E.; Experimental investigations of Crambe abyssinica Hochst; *Botanical Journal USSR*, **1959**, 44, p 536–43.
- Gui, M.M.; Lee, K.T.; Bhatia, S.; Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. Waste edible oil as biodiesel feedstock; *Energy*, **2008**, 33, p 1646–53.
- He, B.B.; Thompson, J.C.; Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Production from Multiple Feedstocks; *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, **2006**, 22, 2, p 261-265.
- He, H.; Tao, W.; Zhu, S.; Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process; *Energy Fuels*, **2007**, 86, p 442-447.
- Hedrick, J.L.; Mulcahey, L.J.; Taylor, L.T.; Fundamental Review: Supercritical Fluid Extraction; *Mikrochimica Acta*, **1992**, 108, 115-132.
- Hierro, M.T.G.; Temas Avanzados em Análisis Químicas; Edinford S.A., Madrid, **1994**.
- Huang, G.; Chen, F.; Wei, D.; Zhang, X.; Chen, G.; Biodiesel production by microalgal biotechnology; *Applied Energy*, **2010**, 87, p 38–46.
- Issariyakul, P.; Kulkarni, M.G.; Meher, L.C.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil; *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 140, p 77–85.
- Jacques, R.A.; Caracterização química da erva mate *Illex paraguariensis*: aplicação de diferentes processos de extração e influência das condições de plantio sobre a composição química (tese de Doutorado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2005**.

- Kartika, I.A.; Pontalier, P.Y.; Rigal, L.; Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: screw configuration and operating condition effects; *Bioresource Technology*, **2006**, 97, p 2302–2310.
- Kerrola, K.; Literature review: isolation of essential oils and flavor compounds by dense carbon dioxide; *Food Reviews International*, **1995**, 11, 4, p 547-573.
- Kima, K.H.; Eom, I.Y.; Lee, S.M.; Choi, D.; Yeo, H.; Choi, I.; Choi, J.W.; Investigation of physicochemical properties of biooils produced from yellow poplar wood (*Liriodendron tulipifera*) at various temperatures and residence times; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 92, p 2–9.
- King, J. W.; Extração utilizando fluido no estado supercrítico; *Cosmetics & Toiletries*, **1992**, 4, p 34-38.
- King, J.W.; List, G.R.; Supercritical fluid technology in oil and lipid chemistry; *Journal of American oil Chemistry Society*, **1996**, p 435.
- Kloss, P.; Jeffery, E.; Wallig, M.; Tumbleson, M.; Parsons, C.; Efficacy of feeding glucosinolate-extracted Crambe meal to broiler chicks; *Poultry Science*, **1994**, 73, p 1542–1551.
- Kucek, K.T.; Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino (dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Paraná - UFP, Curitiba, PR, **2004**.
- Kusdiana, D.; Saka, S.; Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment; *Bioresource Technology*, **2004**, 91, p 289–95.
- Kusdiana, D.; Saka, S.; Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol; *Fuel*, **2001**, 80, p 225-231.
- Lameira, C.P.; Coelho, G.L.V.; Mothé, C.G.; Extração de lipídeos da amêndoa de castanha de caju com CO₂ supercrítico; *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **1997**, 17, 4, p 405-407.
- Lanças, F.M.; Cromatografia em fase gasosa; Ed. Acta, São Carlos, SP, Brasil, **1993**, p. 254.
- Lanças, F.M.; Extração com fluido supercrítico: Quo vadis? *Revista Analytica*, **2002**. Disponível em: http://www.revistaanalytica.com.br/ed_antiores02Art%20Extracao%20Fluido.pdf Acessado em Janeiro de 2012.
- Lazzeri, L.; De Mattei, F.; Bucelli, F.; Palmieri, S.; Crambe oil – a potential new hydraulic oil and quenchant; *Industrial Lubrication and Tribology*, **1997**, 49, 2, p 71-77.
- Leduc, S.; Natarajan, K.; Dotzauer, E.; McCallum, I.; Obersteiner, M.; Optimizing biodiesel production in India; *Applied Energy*, **2009**, 86, p 125–131.
- Leo, L.; Rescio, L.; Ciurlia, I.; Zacheo, G.; Supercritical carbon dioxide extraction of oil and α -tocopherol from almond seeds; *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2005**, 85, p 2167–2174.

- Machado, M.F.; Brasil, A.N.; Oliveira, L. S.; Nunes, D. L.; Estudo do crambe (*Crambe abyssinica*) como fonte de óleo para produção de biodiesel; ENERBIO, **2007**. Disponível em: http://www.enerbio.ind.br/wp-content/uploads/2011/05/Artigo_Crambe_RBTB.pdf Acessado em janeiro de 2012.
- Madras, G.; Kolluru, C.; Kumar, R.; Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids; *Fuel*, **2004**, 83, p 2029-2033.
- Manique, M.C.; Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura (dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2011**.
- Mansaray, K.G.; Ghaly, A.E.; Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis; *Biomass and Bioenergy*, **1999**, 17, p 19-31.
- Martins, A.F.; Diniz, J.; Stahl, J.A.; Cardoso, A.L.; Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto; *Química Nova*, **2007**, 30, 4, p 873-878.
- Mastebroek, H.D.; Wallenburg, S.C.; Van Soest, L.J.M.; Variation for agronomic characteristics in Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst. ex Fries); *Industrial Crops and Products*, **1994**, 2, p 129–136.
- Maul, A.A.; Fluidos Supercríticos; *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*; **1996**. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio11/fluidos.pdf> Acessado em Novembro de 2011.
- Maul, A. A.; Wasicky, R.; Bacchi, E. M.; Extração Por Fluido Supercritico; *Revista Brasileira de Farmacognosia*, **1998**, 5, 2, p 185-200.
- McHugh, M. A.; Krukonis, V. J.; Supercritical Fluid Extraction; 2 ed, Butterworth Heinemann, Boston, Estados Unidos, **1994**.
- Meakin, S.; Mackey, J.; Crambe (*Abyssinian Mustard*); Springdale Crop Synergues Ltda, Rudston, Inglaterra, **2005**. Disponível em: <http://www.ienica.net/crops/crambe.pdf> Acessado em novembro de 2011.
- Melo, M.A.M.F.; Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel (dissertação de Mestrado); Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, PB, **2010**.
- Mezzomo, N. Óleo de amêndoa de pêsego: avaliação da técnica de extração, da qualidade dos extratos e parâmetros para ampliação de escala (dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC; Florianópolis, SC, **2008**.
- Miranda, I.C.; Araújo, C.R.; Mothé, C.G.; Utilização da biomassa para fins energéticos e inserção da matriz energética mundial: panorama atual e perspectiva futura; *Revista Analítica*, **2010**, 26, 4, p 98-111.
- Ministério de Minas e Energia – MME; Energias Renováveis no Brasil. Disponível em: <http://www.mme.gov.br> Acessado em Janeiro de **2012**

- Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H.; Pyrolysis of woodbiomass for bio-oil: a critical review; *Energy & Fuels*, **2006**, 20, p 848–89.
- Moraes, M.S.A.; Zini, C.A.; Gomes, C.B.; Bortoluzzi, J.H.; Von Mühlen, C.; Caramão, E.B.; Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino; *Química Nova*, **2011**, 34, 7, p 1188-1192.
- Mullen, C.A.; Boateng, A.A.; Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops; *Energy & Fuels*, **2008**, 22, p 2104–2109.
- Neiva Jr, A.P.; Van Cleef, E.H.C.B.; Pardo, R.M.P.; Silva Filho, J.C.; Castro Neto, P.; Fraga, A.C.; Subprodutos agroindustriais do biodiesel na alimentação de ruminantes; *Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, 2, **2007**.
- Nimet, G.; da Silva, E.A.; Palu, F.; Dariva, C; Freitas, L.S.; Medina Neto, A.; Cardozo Filho, L.; Extraction of sunflower (*Heliantus annuus L.*) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling; *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 168, p 262–268.
- Nogueira, L.A.H.; Does biodiesel make sense? *Energy*, **2011**, 36, p 3659-3666.
- Önal, E.P.; Uzun, B.B.; Pütün, A.E.; Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production; *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92, p 879–885.
- Onorevoli, B.; Purificação de biodiesel utilizando cinzas de casca de arroz (CCA) (Trabalho de Conclusão de Curso); Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, **2009**.
- Pandey, A.; Handbook of plant-based biofuels; CRC Press, **2008**.
- Papathanasiou, G.A.; Lessman, K.J.; Nyquist, W.E.; Evaluation of eleven introductions of Crambe, *Crambe abyssinica* Hochst; *Agronomy Journal*, **1966**, 58, 6, p 587–589.
- Passos, C.P.; Silva, R.M.; Silva, F.A.; Coimbra, M.A.; Silva C.M.; Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera L.*) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity; *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 160, p 634–640.
- Pederssetti, M.M.; Análise dos efeitos da temperatura e pressão na extração supercrítica do óleo essencial de canola com dióxido de carbono supercrítico e n-propano pressurizado (dissertação de Mestrado); Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, PR, **2008**.
- Pedroso, M.P.; de Godoy, L.A.F.; Fidélis, C.H.V.; Ferreira, E.C.; Poppi, R.J.; Augusto, F.; Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC); *Química Nova*, **2009**, 32, 2, p 421-430.
- Pereira C.S.S.; Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo do pinhão-manso (*Jatropha curcas L*) (dissertação de Mestrado); Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Seropédica, RJ, **2009**.

- Pighinelli, A.L.M.T.; Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica (dissertação de Mestrado); Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP, **2007**.
- Pitol, C.; Tecnologia e Produção: Milho Safrinha e Culturas de Inverno; Fundação MS, Maracajú, MS, **2008**. Disponível em: www.fundacaoms.org.br/request.php?51 Acessado em outubro de 2011.
- Pitol, C.; Broch, D. L.; Roscoe, R. Tecnologia e produção: crambe; Fundação MS, Maracajú, MS, **2010**. Disponível em: <http://www.fundacaoms.org.br/page.php?123> Acessado em outubro de 2011.
- Plein, G. S.; Favaro, S. P.; de Souza, A. D. V.; de Souza, C. F. T.; Ciconini, G.; dos Santos, G. P.; Miyahira, M. A. M.; Roescoe, R.; Caracterização da Fração Lipídica em Sementes de Crambe Armazenadas com e sem Casca; *IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas*, João Pessoa, PB, **2010**. Disponível em: <http://www.cbmamona.com.br/pdfs/OLE-17.pdf> Acessada em janeiro de 2012.
- Predojevic, Z.J.; The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps; *Fuel*, **2008**, 87, p 3522-3528.
- Qi, D.H.; Chen, H.; Geng, L.M.; Bian, Y.Z.H.; Ren X.C.H.; Performance and combustion characteristics of biodiesel–diesel–methanol blend fuelled engine; *Applied Energy*, **2010**, 87, p 1679–1686.
- Qiang, L.; Wen-Zhi, L.; Xi-Feng, Z.; Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils; *Energy Conversion and Management*, **2009**, 50, p 1376–1383.
- Ranzi, E.; Cuoci, A.; Faravelli, T.; Frassoldati, A.; Migliavacca, G.; Pierucci, S.; Sommariva, S.; Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis; *Energy & Fuels*, **2008**, 22, p 4292–4300.
- Rashid, U.; Anwar, F.; Production of biodiesel through optimized alkalinecatalyzed transesterification of rapeseed oil; *Fuel*, **2008**, 87, p 265–273.
- Refaat, A.A.; Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties; *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2009**, 6, p 677–694.
- Regitano-d'Arce, M.A.B.; Grãos e óleos vegetais: matérias primas, **2008**. Disponível em: <http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/materiasoleaginosas.pdf> Acessado em dezembro de 2011.
- Reverchon, E.; Review: Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products; *The Journal of Supercritical Fluids*, **1997**, 10, 1, p 1-37.
- Riegel, I.; Moura, A.B.D.; Morisso, F.D.P.; Mello, F.S.; Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil; *Revista Árvore*, **2008**, 32, 3, p 533-543.

- Rocha, J.D.; Pérez, J.M.M.; Cortez, L.A.B.; Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa; Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool”, Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Itajubá, MG, **2004**. Disponível em: <http://www.comcienciaverde.com.br/pdf/geracao-de-residuos/aspectos-teoricos-e-praticos-do-processo-de-pirolise-de-biomassa.pdf> Acessado em janeiro de 2012.
- Rodrigues, M.R.; Caramão, E.B.; dos Santos, J.G.; Dariva, C.; Oliveira, J.V.; The effects of temperature and pressure on the characteristics of the extracts from high-pressure CO₂ extraction of *Majorana hortensis Moench*; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2003**, 51, 2, p 453-456.
- Sahena, F.; Zaidul, I.S.M.; Jinap, S.; Karim, A.A.; Abbas, K.A.; Norulaini, N.A.N.; Omar, A.K.M.; Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review; *Journal of Food Engineering*, **2009**, 95, p 240–253.
- Sahoo, P.K.M.; Das, L.; Combustion analysis of Jatropha, Karanja and Polanga based biodiesel as fuel in a diesel engine; *Fuel*, **2009**, 88, p 994–999.
- Salgın, U.; Korkmaz, H.; A green separation process for recovery of healthy oil from pumpkin seed; *Journal of Supercritical Fluids*, **2011**, 58, p 239–248.
- Sánchez, C.G.; Tecnologia da Gaseificação (cap. 5); Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, São Paulo, SP, **2002**; Disponível em: <ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/IM338/tecGascap5.pdf>, Acessado em março de 2012
- Santos, W.L.; Produção não catalítica de biodiesel etílico em meio supercrítico contínuo com e sem co-solvente (dissertação de Mestrado); Universidade Tiradentes - UNIT, Aracaju, SE, **2009**.
- Santos, F.; Curvelo, A.A.S.; Utilização de Ligninas em Resinas Fenólicas 1. Preparação de Novolacas a Partir de Lignossulfonatos; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1999**, 49-58. Disponível em: <http://www.revistapolimeros.org.br/PDF/v9n1a03.pdf> Acessado em dezembro de 2011.
- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; Transesterification of vegetable oils: a review; *Journal Brazilian Chemists Society*, **1998**, 9, 1, p 199-210.
- Silva, P.R.; Montanher, A.F.; Adão, D.C.; Zagonel, G.F.; Alves, L.Z.; Dambiski, L.; Adad, L.B.; Vechiatto, W. W.D.; Suchek, E.M.; Costa, B.J.; Jasper, S.P.; Caracterização físico-química de óleo e biodiesel metílico de crame; *III Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel (RBTB)*, Brasília, DF, **2009**.
- Silvério, F.O.; Barbosa, L.C.A.; A pirólise como técnica analítica; *Química Nova*, **2008**, 31, 6, p 1543-1552.
- Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos; Ed. LTC, 7ª edição, **2007**, p 70.
- Singh, S.P.; Singh, D.; Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review; *Renewable and sustainable energy reviews*, **2010**, 14, p 200 – 216.

- Singh, J.; Bargale, P.C.; Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression; *Journal of Food Engineering*, **2000**, 43, p 75-82.
- Sovová, H.; Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂: I. Modelling of extraction curves; *Chemical Engineering Science*, **1994**, 49, p 409-14.
- Sparks, D.; Hernandez, R.; Zappi, M.; Blackwell, D.; Fleming, T.; Extraction of Rice bran oil using supercritical carbon dioxide and propane; *Journal of American oil Chemistry Society*, **2006**, 83, p 885–891.
- Tiwari, A., K.; Kumar, A.; Raheman, H.; Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process; *Biomass and Bioenergy*, **2007**, 31, p 569–575.
- Topallar, H.; Gecgel, U.; Kinetics and thermodynamics of oil extraction from sunflower seeds in the presence of aqueous acidic hexane solutions; *Turkish Journal of Chemistry*, **2000**; 24, p 247–253.
- Trzeciak, M.B.; Das Neves, M.B.; Vinholes, P.S.; Villela, F.A.; Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel; *Informativo ABRATES*, **2008**, 18, p 30-38.
- Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, Y.M.; Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions; *Bioresource Technology*, **2007**, 98, p 22–28.
- Tsai, W.T.; Lee, M.K.; Chang, J.H.; Su, T.Y.; Chang, Y.M.; Characterization of bio-oil from induction-heating pyrolysis of food-processing sewage sludges using chromatographic analysis; *Bioresource Technology*, **2009**, 100, p 2650–2654.
- Uribe, J.A.R.; Perez, J.I.N.; Kaulil, H.C.; Rubio, G.R.; Alcocer, C.G.; Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO₂; *Journal of Supercritical Fluids*, **2011**, 56, p 174-178.
- Uzun, B.B.; Putun, A.E.; Putun, E.; Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions; *Bioresource Technology*, **2006**, 97, p 569–576.
- Van Cleef, E.H.C.B.; Tortas de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) e pinhão manso (*Jatropha curcas*): caracterização e utilização como aditivos na ensilagem de capim elefante (dissertação de Mestrado); Universidade Federal de Lavras - UFLA, Lavras, MG, **2008**.
- Vega, P.J.; Balaban, M.O.; Sims, C.A.; O’Keefe, S.F.; Cornell, J.A.; Supercritical carbon dioxide extraction efficiency for carotenes from carrots by RSM; *Journal of Food Science*, **1996**, 61, 4, p 757-759.
- Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC); *Química Nova*, **2006**, 29, 4, p 765-775.
- Von Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.; Nomenclatura na língua portuguesa em cromatografia multidimensional abrangente; *Química Nova*, **2007a**, 30, 3, p 682-687.

- Von Mühlen, C.; Caracterização química de compostos nitrogenados do petróleo brasileiro de óleos voláteis de plantas brasileiras usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (tese de Doutorado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, **2007b**.
- Wallig, M.A.; Kore, A.M.; Crawshaw, J.; Jeffery, E.H.; Separation of the toxic and glutathione-enhancing effects of the naturally occurring nitrile cyanohydroxybutene; *Fundamental and Applied Toxicology*, **1992**, 19, p 598–606.
- Wang, Y.; Ou, S.; Liu, P.; Xue, F.; Tang, S.; Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; **2006**, 252, p 107–112.
- World Energy Assessment – WEA 2000; Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme: Overview 2004 update.
- Weiss, E.A.; Oilseed Crops; Chapter 10 - Crambe, niger and jojoba. Tropical agriculture series; Longman Group Ltd; **1983**, p 463–485.
- White, G.A.; Higgins, J.J.; Culture of crambe: a new industrial oilseed crop; Agricultural Research Service, United States Department of Agriculture - USDA, **1966**.
- Wu, H.; Shi, J.; Xue, S.; Kakuda, Y.; Wang, D.; Jiang, Y.; Ye, X.; Li, Y.; Subramanian, J.; Essential oil extracted from peach (*Prunus persica*) kernel and its physicochemical and antioxidant properties; *Food Science and Technology*, **2011**, 44, p 2032-2039.
- Yaman, S.; Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks; *Energy Conversion and Management*, **2004**, 45, p 651-671.
- Yaniv, Z.; Shabelsky, E.; Schafferman, D.; Granot, I.; Kipnis, T.; Oil and fatty acid changes in *Sinapis* and *Crambe* seeds during germination and early development; *Industrial Crops and Products*, **1998**, 9, p 1–8
- Yee, K.F.; Tan, K.T.; Abdullah, A.Z.; Lee K.T.; Life cycle assessment of palm biodiesel: revealing facts and benefits for sustainability; *Applied Energy*, **2009**, 86, p 189–196.
- Yin, J.Z.; Xiao, M.; Wang, A.Q.; Xiu, Z.L.; Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol; *Energy Conversion and Management*, **2008**, 49, p 3512–3516.
- Yusuf, N.N.A.N.; Kamarudin, S.K.; Yaakub, Z.; Overview on the current trends in biodiesel production; *Energy Conversion and Management*, **2011**, 52, p 2741–2751.
- Zhang, Y.; Dube, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M.; Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment; *Bioresource Technology*, **2003a**, 89, p 1–16.

- Zhang, Y.; Dube, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M.; Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis; *Bioresource Technology*, **2003b**, 90, p 229–240.
- Zimmermann HG.; Une nouvelle plante oléagineuse de printemps *Crambe abyssinica* Hochst; *Oleagineux*, **1962**, 17, 6, p 527–530.
- Zullaikah, S.; Lai, C.; Vali, S.R.; Ju, Y.; A two-step acid-catalyzed process for production of biodiesel from rice bran oil; *Bioresource Technology*; **2005**, 96, p 1889–1896.



ANEXOS

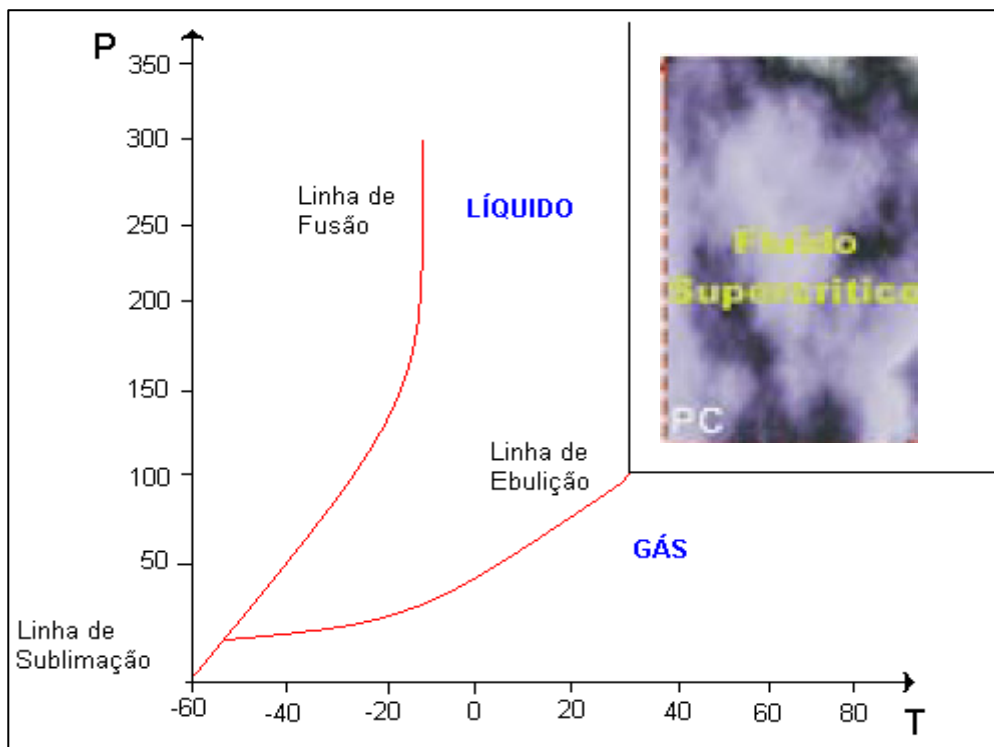
ANEXO I

Principais propriedades dos solventes mais utilizados na extração supercrítica (Freitas, 2007).

fluidos	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	P_c (atm)	ρ_c (g/cm^3)
CO_2	31	72,85	0,469
NH_3	133	111,54	0,236
água	374	217,17	0,323
N_2O	36	71,50	0,452
metano	- 82	45, 41	0,169
etano	32	48, 17	0,203
propano	97	41,85	0,217
pentano	197	33,26	0,237
etileno	9	49,65	0,218
tolueno	319	40,57	0,292
metanol	240	79,86	0,272
etanol	241	60,61	0,276
acetona	235	46,39	0,279
éter etílico	194	35,93	0,265

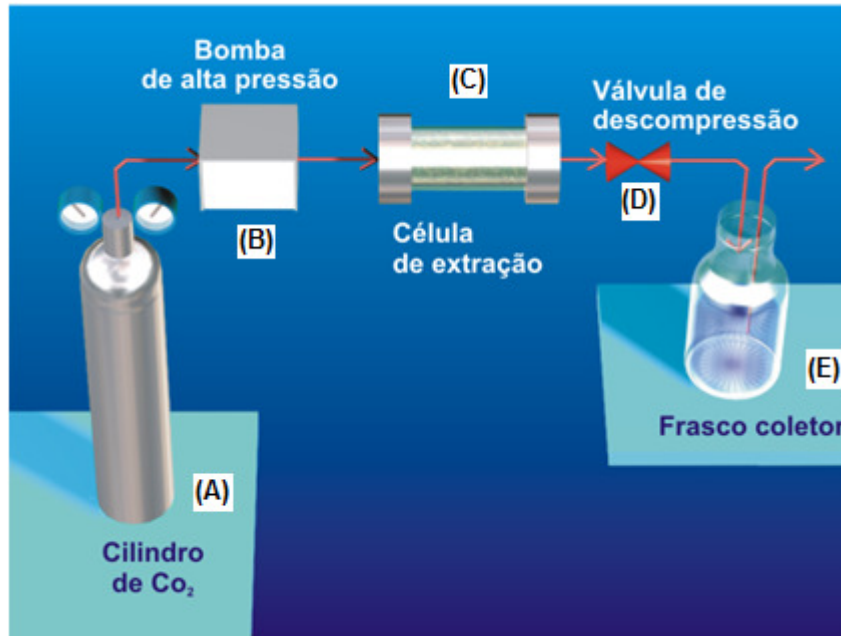
T_c = temperatura crítica; P_c = pressão crítica; ρ_c = densidade crítica [64]

Diagrama de fases de uma substância pura evidenciando o estado supercrítico. (Lanças, 2002)



ANEXO II

Instrumental para SFE (Extração com Fluido Supercrítico)



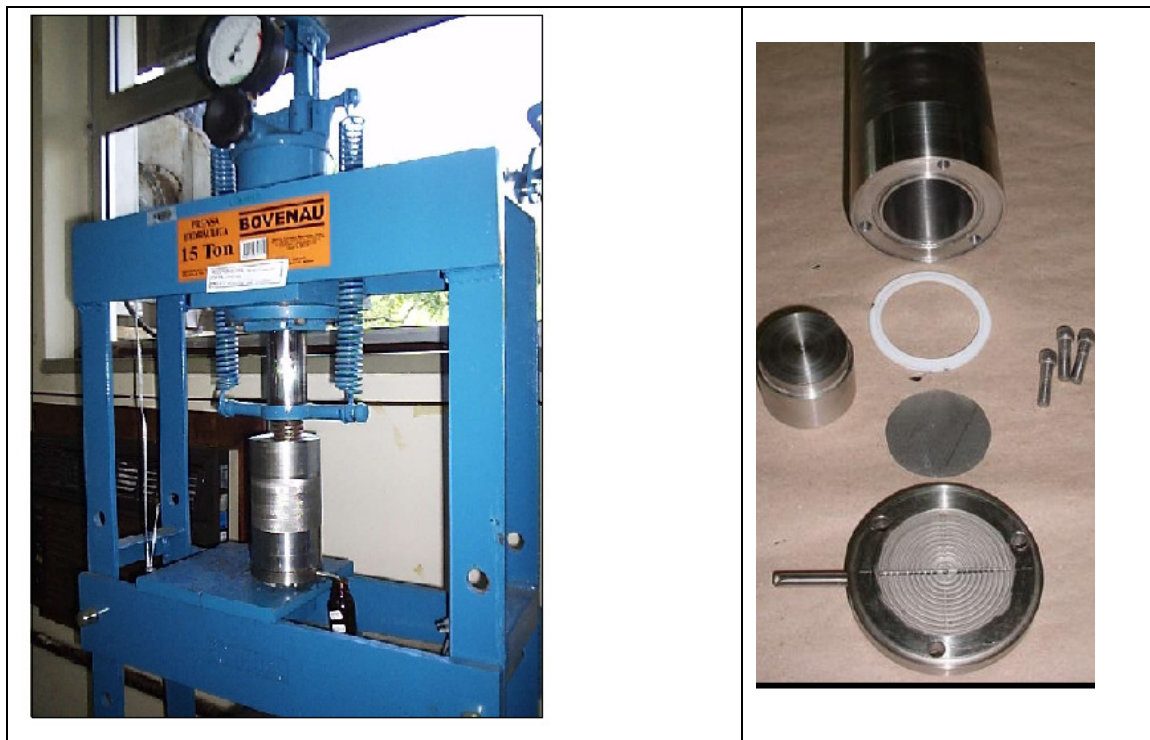
(A) Fonte de CO₂ (ou propano) por cilindros sifonados; (B) Bomba de alta pressão (para a pressão de operação); (C) Cella de extração; (D) Restritor de pressão; (E) Coletor; (F) Sistemas controladores de temperatura e pressão



Equipamento utilizado para a extração por fluido supercrítico neste trabalho

ANEXO III

Instrumental para Extração por Prensagem



(a) Prensa utilizada na extração do óleo de semente de crambe e **(b)** Detalhe da célula extratora.