

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL – MESTRADO

NELMA MARIA SPINATO BALBINOT

**PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL ATIVADO E
COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A PARTIR DE CO-
PRODUTOS DA CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL
DE GIRASSOL**

Santa Cruz do Sul, setembro de 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

NELMA MARIA SPINATO BALBINOT

**PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL ATIVADO E
COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A PARTIR DE CO-
PRODUTOS DA CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL
DE GIRASSOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado, Área de Concentração em Reciclagem, Tratamento e Disposição de Resíduos Sólidos, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dra. Adriane Lawisch
Rodriguez

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Rosana de Cássia
de Souza Schneider

Santa Cruz do Sul, setembro de 2007

NELMA MARIA SPINATO BALBINOT

**PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL ATIVADO E
COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A PARTIR DE CO-
PRODUTOS DA CADEIA PRODUTIVA DO BODIESEL DE
GIRASSOL**

Esta Dissertação foi submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Dr. Irajá Nascimento

Universidade de Caxias do Sul - UCS

Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Dra. Rosana de Cássia de Souza Schneider

Universidade de Santa Cruz do Sul - UNISC

Co-orientadora

Dra. Adriane Lawisch Rodríguez

Orientadora

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e paz de que tanto precisei no decorrer deste curso.

À Prof^a Adriane Lawisch Rodríguez, pelo incentivo, confiança e profissionalismo demonstrados em sua orientação, o que resultou em um crescimento profissional e pessoal.

À Prof^a Rosana de Cássia de S. Schneider, pela co-orientação, profissionalismo, paciência e carinho fundamentais na construção deste trabalho e de minha formação.

Aos bolsistas - Luciano Lara, Renata Bergonski e Fabrício Kappel -, pelo apoio e dedicação nas tarefas práticas desenvolvidas.

A todos os colegas, professores e funcionários pela amizade e ensinamentos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

*A natureza é o único livro que oferece
um conteúdo valioso em todas as suas
folhas.*

Johann Goethe

RESUMO

O aproveitamento de co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel de girassol foi estudado visando à produção de carvão vegetal ativo e compósitos termoplásticos. O carvão foi produzido em forno de 600 e 700 °C por 20 e 30 min, tendo, como matéria-prima, tortas de girassol da variedade Aguará, obtida em laboratório, e de girassol industrial. O carvão ativado foi preparado pelos métodos de ativação física por pirólise a 110 °C por 24 h e ativação química com KOH a 50% (m/v) a 700 °C por 2 min. Avaliou-se o carvão ativado produzido por adsorção do azul de metileno em solução aquosa e por adsorção de iodo. As curvas de adsorção do azul de metileno obtidas permitiram constatar que, entre as condições testadas, obteve-se um carvão ativo com mais mesoporosidade desenvolvida através da ativação física, com a queima a 700 °C por 20 min para a torta de girassol obtida em laboratório, enquanto que, para a adsorção do iodo, criou-se abundante microporosidade com a queima a 600 °C por 30 min. Já para a torta de girassol industrial, os melhores resultados de adsorção do azul de metileno e do iodo foram obtidos com a casca a 600 e 700 °C por 20 e 30 min. Com a ativação química, todas as amostras obtiveram aumento da atividade, isto é, maior área de superfície específica. Os carvões ativados produzidos são, portanto, comparáveis aos comerciais. Os compósitos termoplásticos foram processados em matriz de polietileno de baixa densidade linear (PELBD), virgem ou pós consumo. As amostras foram formuladas com 10% de fração mássica da fase dispersa (torta) e a caracterização do material foi realizada pelos ensaios mecânicos de tração e de dureza Shore D e pelo ensaio físico de densidade. Os resultados demonstraram melhores propriedades para os compósitos termoplásticos com torta de girassol da variedade Charrua, obtida em laboratório, moída e com farelo de girassol industrial.

Palavras-chave: Carvão; Compósitos; Termoplásticos; Torta; Girassol

ABSTRACT

The use of co-products of the sunflower biodiesel productive chain has been studied aiming at the production of active charcoal and thermoplastic composites. Charcoal was produced in an oven at 600 and 700 °C for 20 and 30 minutes, having, as raw material, sunflower cakes of Aguará species, got in laboratory, and at sunflower industry. Activated carbon has been prepared by physical activated methods by pyrolysis at 110 °C for 24 hours and chemical activation with KOH at 50% (m/v) at 700 °C for 2 minutes. The activated carbon produced has been assessed by adsorption of blue of methylene in aqueous solution and for iodine adsorption. The adsorption curves of blue of methylene got, have allowed to verify that, among the tested conditions, an activated carbon with more mesoporosity has been got, being developed by physical activation, with the burning at 700 °C for 20 minutes to sunflower cake got in laboratory, while to iodine adsorption, abundant microporosity was created with the burning at 600 °C for 30 minutes. Already to industrial sunflower cake, the best adsorption results of blue of methylene and iodine have been got with hull at 600 and 700 °C for 20 and 30 minutes. With chemical activation, all samples have got activity increase, i. e, larger specific surface area. Activated carbons produced are, therefore, comparable to commercial ones. Thermoplastic composites have been processed in polyethylene matrices of virgin low linear density (PELBD) or post-consumption. Samples have been formulated with 10% mass fraction of scarce phase (cake) and material characterization has been achieved by mechanical testing of traction and of Shore D hardness and by physical testing of density. The results have demonstrated better properties to thermoplastic composites with sunflower cake of Charrua species, got in laboratory, ground and industrial sunflower bran.

Key words: Coal; Composites; Thermoplastics; Cake; Sunflower

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 -	Torta das sementes de oleaginosas obtidas por prensagem.....	34
Figura 2 -	Fluxograma da metodologia com os ensaios realizados	35
Figura 3 -	Prensa para a extração de óleo e produção de torta.....	36
Figura 4 -	Tratamento por solvente da torta de Girassol das cultivares Charrua e Aguará.	37
Figura 5 -	Casca , farelo e farelo com casca de girassol respectivamente, vindo da indústria	38
Figura 6 -	Extrator Soxhlet utilizado na extração de óleo residual.	39
Figura 7 -	Sistema de peneiras para determinação da distribuição granulométrica das amostras.....	41
Figura 8 -	Sistema de digestão e destilação Kjeldhal para determinação do teor de proteínas totais nas amostras.....	42
Figura 9 -	Teor de óleo de amostras de torta de amendoim, mamona, girassol e linhaça.	52
Figura 10 -	Teor de fibras e de umidade das tortas de amendoim, mamona, girassol e linhaça.	53
Figura 11 -	Teor de cinzas das amostras de torta de amendoim, mamona, girassol e linhaça.	54
Figura 12 -	Comparação do teor de proteínas das amostras de torta de amendoim, mamona, girassol e linhaça.....	54
Figura 13 -	Teor de óleo residual na casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.	57
Figura 14 -	Teor de fibras na casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.	58

Figura 15 - Teor de umidade na casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial	59
Figura 16 - Teor de cinzas da torta de semente de girassol moída e tratada com DCM (TGMT), moída e não tratada com DCM (TGMNT) e não moída e tratada com DCM (TGNMT).....	60
Figura 17 - Teor de cinzas de casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.	60
Figura 18 - Teor de proteínas de casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.	61
Figura 19 - Granulometria da torta de girassol (TGMNT e TGNMNT) obtida no laboratório.....	62
Figura 20 - Granulometria de casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.	62
Figura 21 - Granulometria do carvão obtido da torta de girassol moída e não moída da variedade Charrua obtida em laboratório.....	64
Figura 22 - Curvas de adsorção do azul de metileno em carvão vegetal ativado produzido a partir da TGM, TGNM, CAG e CAP com queima a 600 °C	65
Figura 23 - Curvas de adsorção do azul de metileno em carvão vegetal ativado produzido a partir da TGM, TGNM, CAG e CAP com queima a 700 °C.	66
Figura 24 - Curvas de adsorção do carvão produzido no ensaio TGM-700-20. .	67
Figura 25 - Índice de iodo do carvão obtido a partir da torta de girassol produzida em laboratório.	69
Figura 26 - Curvas de adsorção de azul de metileno do carvão produzido no ensaio de 600 °C	70
Figura 27 - Curvas de adsorção de azul de metileno do carvão produzido no ensaio de 700 °C	71
Figura 28 - Índice de iodo do carvão vegetal obtido a partir de farelo de girassol industrial	72

Figura 29 -	Curvas de adsorção do carvão tratado com hidróxido de potássio produzido no ensaio de 700 °C.....	73
Figura 30 -	Curvas de adsorção do carvão tratado com hidróxido de potássio produzido no ensaio de 600 °C.....	74
Figura 31 -	Gráfico da adsorção de azul de metileno para amostras de carvão obtidas nas mesmas condições e ativadas por processo físico e por processo químico.	75
Figura 32 -	Índice de lodo do carvão antes e após tratamento com KOH.	75
Figura 33 -	Placas de amostras de compósitos de PELBD/TGNMT, PELBD/TGMT e polietileno puro (PELBD), respectivamente.	76
Figura 34 -	Corpo de prova de PELBD/TGNMT para o ensaio mecânico de tração.	77
Figura 35 -	Resultados do ensaio de tração - módulo de elasticidade.	78
Figura 36 -	Resultados dos ensaios de tração – módulo de elasticidade.....	78
Figura 37 -	Resultados de tensão máxima das amostras.....	79
Figura 38 -	Resultados de tensão máxima com farelo, farelo com casca e casca de girassol industrial.	80
Figura 39 -	Resultados de dureza superficial com torta de girassol obtida no laboratório.....	80
Figura 40 -	Resultados de dureza com farelo, farelo com casca e casca de girassol industrial	81
Figura 41 -	Resultados do ensaio de densidade com torta de girassol obtida no laboratório.....	82
Figura 42 -	Resultados do ensaio de densidade com farelo, farelo com casca e casca de girassol industrial.....	82

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Codificação das amostras a serem avaliadas.	43
Tabela 2 - Formulação e codificação das amostras processadas com torta de girassol.	47
Tabela 3 - Formulação e codificação das amostras processadas com girassol industrial.	48
Tabela 4 - Teor de óleo residual da torta de girassol obtida em laboratório.....	56
Tabela 5 - Teor de fibras da torta de girassol obtida em laboratório	58
Tabela 6 - Teor de umidade da torta de girassol obtida em laboratório.	59

LISTA DE ABREVIATURAS

AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ASTM	American Society for Testing and Materials
DCM	Diclorometano
PE	Polietileno
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
1.1 As oleaginosas	18
1.1.1 <i>Mamona</i>	18
1.1.2 <i>Linhaça</i>	19
1.1.3 <i>Amendoim</i>	20
1.1.4 <i>Girassol</i>	20
1.2 Produção de óleo e torta ou farelo.....	22
1.2.1 <i>Aproveitamento de resíduos</i>	24
1.3 Materiais compósitos	25
1.4 Carvão ativado.....	27
1.4.1 <i>Preparação e caracterização de carvão ativado</i>	28
2 MATERIAIS E MÉTODOS	33
2.1 Reagentes e soluções	33
2.2 Equipamentos.....	33
2.3 Estudo preliminar de tortas de oleaginosas.....	33
2.4 Produção de torta	35
2.5 Extração de óleo.....	36
2.6 Farelo e casca de girassol industrial.....	38
2.7 Caracterização das tortas, farelos e cascas	38
2.7.1 <i>Determinação do óleo residual</i>	39
2.7.2 <i>Determinação da umidade</i>	39
2.7.3 <i>Determinação de fibras</i>	40
2.7.4 <i>Determinação do teor de cinzas</i>	40
2.7.5 <i>Granulometria</i>	41
2.7.6 <i>Determinação de proteínas</i>	42
2.8 Produção de carvão da torta, farelo e casca de girassol	43
2.8.1 <i>Curvas de Adsorção</i>	44

	14
2.8.2	<i>Determinação do índice de iodo do carvão.....</i> 444
2.8.3	<i>Ativação química do carvão obtido</i> 45
2.9	Obtenção dos Compósitos.....46
2.9.1	<i>Avaliação das propriedades dos compósitos.....</i> 48
2.9.1.1	Ensaio de Tração
2.9.1.2	Ensaio de Densidade
2.9.1.3	Ensaio de Dureza.....50
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO51
3.1	Caracterização das amostras51
3.1.1	<i>Teor de óleo residual, fibras, umidade, cinzas e proteínas da torta de.....</i> 51
	<i>oleaginosas</i> 51
3.1.2	<i>Caracterização da torta de girassol para produção de materiais.....</i> 55
3.1.2.1	Teor de óleo residual da torta de girassol obtida em laboratório.....55
3.1.2.2	Teor de óleo residual de farelo de girassol industrial
3.1.2.3	Teor de fibras da torta e dos farelos de girassol industrial
3.1.2.4	Teor de cinzas da torta de girassol obtida em laboratório e de
	girassol industrial.....60
3.1.2.5	Teor de proteínas dos farelos de girassol
3.1.2.6	Granulometria.....61
3.2	Produção de carvão vegetal ativado.....63
3.2.1	<i>Ensaio de adsorção do azul de metileno em carvão ativado produzido com</i> <i>torta de girassol obtida em laboratório.....</i> 64
3.2.1.1	Adsorção do azul de metileno
3.2.1.2	Índice de iodo
3.2.2	<i>Ensaio de adsorção do azul de metileno da amostra de farelo, casca e farelo</i> <i>com casca de girassol industrial.....</i> 70
3.2.2.1	Adsorção do azul de metileno
3.2.3	<i>Ativação química do carvão vegetal produzido com farelo, farelo com casca e</i> <i>casca de semente de girassol</i> 73
3.3	Produção de Compósitos termoplásticos.....76
3.3.1	<i>Propriedades mecânicas dos compósitos termoplásticos.....</i> 77

	15
<i>3.3.2 Propriedade física dos compósitos termoplásticos</i>	81
CONCLUSÕES	83
TRABALHOS FUTUROS	85
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	86
REFERÊNCIAS.....	87

INTRODUÇÃO

Desde o início das revoluções agrícola e industrial, o mundo tem sofrido com muitos e graves problemas ambientais. O aumento da geração de energia provocado pelo desenvolvimento social e econômico trouxe como consequência, o esgotamento de recursos não renováveis com alto teor de carbono, como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural, cuja preparação e transformação produzem resíduos poluentes. A necessidade de diminuir os níveis de gases, principalmente do CO₂, na atmosfera, tornou-se uma motivação importante para as pesquisas sobre combustíveis alternativos.

Dentro de uma proposta de sustentabilidade, procuram-se novas fontes alternativas de energia limpa e renovável, como por exemplo, as de origem biológica com o objetivo de preservar o meio ambiente, não poluir, atuar positivamente no ciclo do carbono e ainda contribuir para a criação de milhares de novos empregos na agricultura familiar.

Neste contexto, o biodiesel - combustível líquido obtido de diferentes oleaginosas através da prensagem das sementes - surgiu como uma tentativa para substituir, total ou parcialmente, o óleo diesel derivado do petróleo, contribuindo como uma saída para o impasse entre as necessidades de crescimento econômico e proteção ambiental.

O Brasil - por suas características geográficas com grandes extensões territoriais e clima propício para a atividade agrícola - pode contribuir para uma crescente e diversificada produção de óleos vegetais; no entanto, é preciso investimento e uma gestão competente e responsável, pois, com a produção descuidada de biocombustível, pode ocorrer o esgotamento do solo, concentração de renda e aumento nas emissões de poluentes atmosféricos, entre outros problemas.

No processo de extração do óleo das sementes de oleaginosas, gera-se uma série de co-produtos (torta, farelo e outros) que, na sua maioria, são utilizados na alimentação animal. Com o desenvolvimento da produção do biodiesel, a capacidade produtiva desses co-produtos aumentará muito, fato que exigirá novas utilizações para eles.

Portanto, o objetivo deste trabalho é propor alternativas para utilizar os co-produtos, gerados na extração de óleo, tanto para a produção de carvão ativado e formulação de compósitos com o intuito de agregar valor e gerar fontes de renda importantes, como para contribuir para a redução da poluição ambiental.

Desta forma, o desenvolvimento deste trabalho contempla a fundamentação, parte experimental e resultados, centrados na produção de carvão ativado e de compósitos termoplásticos a partir da torta ou farelo de girassol que, entre as oleaginosas analisadas, apresentou melhores resultados.

No primeiro capítulo, faz-se a fundamentação teórica com uma abordagem dos aspectos relacionados a este trabalho, desde a matéria-prima aos métodos utilizados.

A parte experimental está descrita no segundo capítulo, detalhando os procedimentos de análise da torta ou farelo e de produção e caracterização dos carvões e dos compósitos obtidos.

No terceiro capítulo, apresentam-se os resultados e discussões, com as principais constatações relativas ao aproveitamento da torta ou farelo de girassol. Os resultados estão apresentados em três partes: a primeira é relativa ao estudo preliminar com as tortas das oleaginosas de mamona, linhaça, amendoim e girassol; na segunda parte, descreve-se a produção de carvão vegetal da torta e farelo de girassol e, na terceira parte, focaliza-se a obtenção de compósitos de torta e farelo de girassol com polietileno (PE) pós consumo.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As oleaginosas são responsáveis por produzir uma das matérias primas renováveis mais importantes para a indústria química: os óleos. Como resíduo da extração do óleo, obtém-se, em grande quantidade, a torta - o tema de interesse deste trabalho.

1.1 As oleaginosas

Considerando que o biodiesel e outros produtos oleoquímicos podem ser produzidos de diferentes óleos vegetais, optou-se, inicialmente, por escolher, devido à disponibilidade local e por serem fontes potenciais em óleo, quatro oleaginosas para o desenvolvimento do presente trabalho: mamona, girassol, amendoim e linhaça.

1.1.1 Mamona

A mamona é conhecida como *Ricinus communis L.*; também é chamada de mamoneira, rícino, carrapateira, baforeira e baga. É uma planta que se apresenta na forma de arbusto de estatura variável, é rústica, necessita de pouco pesticida e se adapta bem a regiões semi-áridas (Freitas e Fredo, 2005).

Segundo Pina et al. (2005), o óleo, que pode corresponder a aproximadamente 50% do total da semente, é responsável por grande parte das

aplicações da mamona, como na fabricação de corantes, vernizes, diversos plásticos, desinfetantes, germicidas e outros.

De acordo com Severino (2005), a torta de mamona, resultante do esmagamento das sementes desta oleaginosa, é o principal subproduto da extração do óleo. Constitui-se um importante suplemento protéico que pode corresponder a 55% do peso das sementes, dependendo do teor de óleo da semente e do método de extração utilizado.

A torta de mamona também tem outras aplicações: é um excelente adubo em virtude da elevada porcentagem de nitrogênio; é usada como alimento animal o que só é possível depois da retirada de toxinas muito ativas, como a ricina (uma fração alergênica em sua estrutura) e alcalóides tóxicos como a ricinina (Pina et al., 2005; Schneider, 2003; Ferraz, 2000).

Em virtude do desenvolvimento da produção de biodiesel, das importantes aplicações do óleo de mamona e de sua adaptação climática, a cultura da mamona é uma excelente alternativa como geradora de emprego e renda, no Brasil, inclusive no Rio Grande do Sul.

1.1.2 Linhaça

Da família das lináceas, a semente da linhaça (*Linum usitatissimum L.*) é um alimento originário da planta do linho (herbácea anual) que pode atingir de 0,8 a 1 m de altura. A semente de linhaça é pequena, de cor dourada ou marrom. Como relata Carter (1993), é considerada um excelente suplemento alimentar por ser rica em proteínas (21%), gorduras (41%), fibras (28%), vitaminas e sais minerais. Possui vários usos sendo empregada também como matéria prima para a produção de óleo e farelo (Regost et al, 2003; Hasan et al, 1997).

Liversidge et al. (1997), realizaram estudos de descoloração de efluente quanto a corante azul básico 41, a partir da adsorção, na torta de linhaça, do corante contido em solução aquosa. Esta é uma alternativa para uso de resíduos sólidos vegetais que não exige transformações químicas e nem tratamentos sofisticados.

1.1.3 Amendoim

Originário da América do Sul, o amendoim (*Arachis hypogaea*. L.) é de grande importância econômica e segundo Santos (1996), está se expandindo no Brasil e no mundo. É uma cultura resistente à seca, de ciclo curto, que se adapta desde climas equatoriais até os temperados.

As sementes de amendoim apresentam uma grande quantidade de óleo (45 a 50%) constituindo-se em uma importante fonte de óleo comestível (Peres et al, 2005). Dependendo da qualidade da semente e do método de extração do óleo, obtém-se, como subproduto, a torta, que pode conter aproximadamente 40% de proteína.

Por apresentar alto valor nutricional, a torta ou farelo de amendoim podem ser utilizados como suplemento alimentar humano e animal - sendo transformada em farelo quando destinada à alimentação animal (Dereje e Udén, 2005). Ainda, o farelo pode ser usado como fertilizante dependendo do teor de nitrogênio que ele contém (Santos, 1996).

Conforme Peres et al. (2005), para se obter um bom rendimento e um amendoim de qualidade, deve-se ter o cuidado para que, durante o seu desenvolvimento e armazenamento, a temperatura seja constante e um pouco elevada, pois a presença do fungo *Aspergillus flavus*, em condições de umidade, produz aflatoxinas que além de atacarem as vagens, são tóxicas para os seres humanos. Segundo Peres et al. (2005), atualmente, há técnicas que permitem controlar a produção destas microtoxinas. Estas práticas favorecem o aumento do cultivo do amendoim no Brasil.

1.1.4 Girassol

O girassol (*Helianthus annuus* L.) - de porte imponente, robusta e resistente - é uma planta anual da família das Compostas, chamada margarida. Dela pode-se aproveitar as sementes, flores e até os ramos. Tem grande adaptabilidade climática,

desenvolvendo-se em regiões de clima seco, frio e quente. O girassol possui um ciclo precoce (120 dias) e sua capacidade de adaptação faz com que possa ser cultivado em duas safras anuais. Contém aproximadamente de 18 a 20% de proteína e 36 a 40% de óleo em sua composição.

De acordo com Rouilly et al. (2006), a torta de óleo de girassol, que é o resíduo da extração de seu óleo, contém aproximadamente 40% de fibras lignocelulósicas proveniente da casca das sementes e aproximadamente 35% de proteína, muito utilizada como ração animal.

Devido às particularidades agrônômicas, o girassol tem grande potencial para produção de biodiesel. No entanto, a presença de vários nutrientes em sua composição o classifica como um excelente óleo para a alimentação humana (deixando os alimentos ricos e saudáveis) o que dificulta o seu emprego para a produção de energia (Oliveira, 2004).

No Brasil, a cultura do girassol encontra amplas condições de desenvolvimento devido à aptidão climática e que vai desde o norte até o sul do país.

Ramos (1995) encontrou, para as condições de Goiás, boas produções de aquênios, enquanto Daros e Ronzelli (1993) e Rizzardi e Milgiorança (1993), respectivamente no Paraná e no Rio Grande do Sul, verificaram variações significativas no rendimento de aquênios em semeaduras realizadas entre setembro e novembro, sendo as maiores produções obtidas na semeadura de setembro. Estas constatações da quantidade de aquênios podem estar ligadas à formação de maior quantidade de massa foliar e, conseqüentemente, mais resíduos vegetais gerados após a colheita. Dos aquênios também obtém-se um resíduo vegetal que pode ser avaliado para o aproveitamento pois, apresenta-se bastante poroso e pode ser separado com facilidade após a retirada das sementes para a extração de óleo.

No Rio Grande do Sul, Santa Catarina e na Argentina foi constatado aumento de massa foliar dependendo da época de plantio; conseqüentemente, maior quantidade de resíduos são gerados na etapa pós colheita, sendo determinantes para o teor de óleo da semente e para o aproveitamento da torta na alimentação animal (Sangoi e Kruse, 1993; Cholaky, 1985, Bange, 1996; Merriem e Milan, 1992 ; Ungaro et al, 1992).

Lançam-se novas cultivares de girassol à medida que as exigências de clima e solo são alcançadas. No entanto, ainda se observa que a produção de resíduos vegetais, a partir de uma oleaginosa como o girassol, pode ser minimizada quando os tratos culturais são adequados. Por outro lado, são necessárias iniciativas para aumentar o valor agregado à cultura, aproveitando outras partes da planta, além das sementes.

Estes resíduos de folhas e caule, bem como de massa não aproveitada dos aquênios, podem ser coletados, secos, triturados e utilizados em diversos processos adsortivos de produção de energia ou outros.

1.2 Produção de óleo e torta ou farelo

O método de extração utilizado depende muito do teor de óleo inicial no material cru a ser analisado, como afirma Snape et al. (1996). Se o teor de óleo encontra-se acima de 20%, o melhor método de extração é por prensagem mecânica, a frio ou a quente, e, se o teor de óleo encontrado for abaixo de 20%, a extração exige a adição de solventes; da mesma forma, se deve proceder para a extração de óleo residual na torta, após a extração por prensagem.

Segundo Moretto (1998), a prensagem é a extração de óleo por um método mecânico de pressão. A torta obtida contém alto teor de óleo e é submetida à ação de um solvente. O mais comumente utilizado é o hexano, com ponto de ebulição em torno de 70 °C, a fim de dissolver o óleo residual da torta e não atuar sobre outros componentes da amostra. Este processo é seguido de uma etapa de recuperação do solvente.

O mesmo autor também comenta que a extração de óleo pode ser realizada com solvente sem prensagem, quando é necessário triturar e laminar o material para facilitar a penetração deste solvente.

Outros solventes ainda podem ser utilizados, dando-se destaque ao etanol, que é de fonte renovável baixo custo e menos inflamável que o hexano (Snape et al., 1996 e Moretto, 1998).

Um outro método de extração foi relatado por Dominguez et al. (1996), no qual utiliza sementes de girassol tratadas com enzimas antes da extração. Através de tratamentos mecânicos e térmicos, consegue-se obter o óleo e com o prévio tratamento enzimático, a extração poderá ser favorecida. Isto se deve ao fato de o óleo ser encontrado dentro das células da planta; portanto, se as paredes da célula forem degradadas, aumentará a permeabilidade do óleo facilitando a extração. Neste caso, a torta ou farelo, obtidos podem apresentar uma constituição diferenciada da torta obtida do processo de prensagem.

Conforme Oliveira (2003), o processo mecânico de extração do óleo, de girassol, produz uma torta com, em média, 18% de gordura na matéria seca. Este processo é de menor eficiência do que aqueles que usam prensagem a quente e solventes químicos do qual resulta o farelo com baixa quantidade de óleo.

Outros métodos, mais sofisticados, podem utilizar fluidos supercríticos ou líquidos pressurizados (Taylor et al.,1997; Reverchon et al.,2001).

O óleo de girassol obtido das sementes pela extração por prensagem ou por solvente é de cor amarelo-claro quase não tem cheiro e suporta as mais baixas temperaturas sem que se congele. Caracteriza-se por ter uma alta concentração de ácidos graxos insaturados, principalmente ácido linoléico e oléico, e por ter baixo teor de ácidos graxos saturados. As modificações na qualidade do óleo de girassol podem ser atingidas através da alteração na proporção relativa dos ácidos graxos oléico e linoléico, que constituem geralmente cerca de 90% do total de ácidos graxos presentes no óleo de girassol. Essa característica garante, ao óleo, propriedades altamente reguladoras nas doenças cardíacas e, por isso, sua principal utilização se encontra na alimentação humana.

A composição do óleo de girassol que permanece na torta ou farelo também é relevante, pois, quanto maior o teor de ácidos graxos insaturados, maior é a possibilidade de ocorrência de rancidez oxidativa.

1.2.1 Aproveitamento de resíduos

Na extração do óleo das sementes de oleaginosas é produzido o resíduo torta que se tritura ou peletizada e contendo baixo resíduo em óleo, recebe o nome de farelo – este é o principal objetivo deste estudo. Em geral, a torta, dependendo da cultura e do processo, pode apresentar elevado teor de proteínas e fibras constituindo-se em um excelente fertilizante e suplemento protéico.

Segundo Andjelkovic et al. (2005), os óleos vegetais produzidos a cada ano, geralmente, são usados para alimentação humana e animal, sendo os resíduos aproveitados para produzir sabão, lubrificantes, revestimentos e tintas.

Alcaide et al. (2003) afirmam que torta de azeitona, complementada com uréia ou grãos triturados de girassol, pode constituir em um suplemento alimentar para cabras e carneiros. Nesse sentido, Sampelayo et al. (1998) avaliou, em seus estudos, o uso de torta de girassol na segunda lactação de cabras com o objetivo de aumentar a proteína do leite para a produção de queijo.

Conforme Yorgun et al. (2001), o óleo extraído da torta de girassol pode ser usado como combustível e como alimento. A torta de girassol é um alimento com características nutricionais intermediárias entre o grão e o farelo e o seu uso, na alimentação de suínos nas fases de crescimento e terminal, teve bons resultados (Costa et al., 2005).

Estudos realizados por Suja et al. (2004) demonstraram também que o extrato de torta de gergelim pode ser um substituto de antioxidantes sintéticos para proteger óleos vegetais.

As aplicações encontradas nestas literaturas e em outras, também recentes, tratam do uso da torta ou farelo para alimentação animal e, em poucos casos, em usos que possam ser direcionados ao consumo humano. Mais raros são os usos da torta para a produção de materiais, com a finalidade de substituir, total ou parcialmente, derivados poliméricos do petróleo.

Ressalta-se que, pelo alto teor de fibras que a torta ou farelo contém, estes materiais apresentam uma aplicação potencial como adsorventes, sendo avaliados para a produção de carvão ou compósitos.

Diferentes autores tratam da produção de carvão ou compósitos a partir de outros resíduos sólidos vegetais que têm algumas características semelhantes às da torta e farelo – tema que é desenvolvido a seguir.

1.3 Materiais compósitos

Conforme a norma da ASTM D3878-95, os compósitos consistem na combinação de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, em que um dos constituintes é uma fase contínua, denominada matriz, reforçada por uma fase descontínua, que pode estar na forma de fibras, partículas ou flocos.

De acordo com Andjelkovic et al. (2005), Güner et al (2006), Bonelli et al. (2005), Ishizaki et al. (2006) e Rowell et al. (1996), nos últimos anos com a preocupação em proteger o meio ambiente, surgiram muitas pesquisas objetivando desenvolver novos materiais a partir de fontes renováveis.

Segundo Mohanty et al. (2005), os compósitos de fibras naturais têm o potencial de substituir os plásticos reforçados com fibras de vidro em muitas aplicações, sendo uma das principais na indústria de automóveis, em que o emprego de fibras naturais reduz a massa dos componentes e diminui a energia necessária para a produção. Relatam também que, na decomposição dos compósitos de fibras naturais, se mantém o balanço do CO₂ no meio ambiente global.

Andjelkovic et al. (2005) afirmam que a substituição de fibras sintéticas por fibras vegetais como reforçadores em termoplásticos, produzindo compósitos, tem se destacado pelo fato de se poderem produzir materiais de baixo custo, mais leves, facilmente recicláveis, biodegradáveis, não abrasivos com boas propriedades mecânicas e térmicas, comparáveis às dos polímeros obtidos a partir do petróleo. Esse procedimento contribui também para a redução da poluição ambiental e consumo de energia, bem como à geração de empregos.

Para Rowell et al. (1996) e Ishizaki et al. (2006) o inconveniente do uso de fibras vegetais está relacionado com a baixa temperatura do processo, em torno de 200 °C, que pode ser mais elevada por curtos períodos de tempo, devido à possibilidade

de degradação da lignocelulose e hemicelulose ou emissões voláteis que poderão afetar as propriedades dos compósitos. Portanto, o tipo de termoplástico usado como matriz com fibras vegetais é limitado. Conforme Ishizaki et al. (2006), o termoplástico mais usado como matriz polimérica é o polipropileno, por apresentar baixa densidade, alta rigidez, propriedades mecânicas adequadas, baixa temperatura de processamento, baixo custo e grande disponibilidade, podendo competir com outros plásticos de custo mais elevado.

Segundo Rowell et al. (1996) e Wambua et al. (2003), um inconveniente é a elevada absorção da umidade pelas fibras vegetais que pode resultar no inchamento das mesmas e em baixas propriedades mecânicas. Porém, através de um sinergismo fibra-matriz e de uma modificação química de alguns grupos hidroxila presentes na fibra, é possível reduzir a quantidade de água absorvida pelo compósito. Também as propriedades das fibras vegetais, como a instabilidade dimensional que depende das condições de crescimento e densidade, são altamente variáveis, comentam Wambua et al. (2003).

Os óleos vegetais, geralmente se apresentam com diferentes graus de insaturação. De acordo com Andjelkovic et al. (2005), a presença de vários aglutinantes (C=C) faz com que os óleos sejam ideais para a obtenção e preparação de importantes materiais poliméricos.

As propriedades mecânicas dos compósitos dependem de alguns fatores como tipo, volume, orientação e dispersão da fibra na matriz polimérica, bem como da afinidade química entre matriz e fibra (Bonelli et al., 2005).

Wambua et al. (2003) produziram compósitos com fibras naturais (sisal, cânhamo, juta e fibra de coco) e compararam as suas propriedades mecânicas com às dos compósitos com fibras de vidro. Os compósitos com fibra de coco apresentaram os menores valores das propriedades mecânicas quando comparados aos outros compósitos com fibras naturais; porém, com resistência ao impacto superior ao da juta. Entretanto, para Ishizaki et al. (2006), compósitos de fibras de coco verde com matriz de polipropileno forneceram um melhor desempenho quanto à flexão.

Bonelli et al. (2005) obtiveram compósitos de polímeros reciclados a partir de embalagens de óleo lubrificante, com fibras de piaçava *in natura* tratada e não

tratada. Com relação aos ensaios de resistência, os melhores resultados foram obtidos com a fibra submetida a tratamento superficial com solução metanólica do agente de acoplamento, silano e com a incorporação de 15% de fibra.

Em um outro estudo, a produção de filmes termo-moldados de proteínas isoladas da torta de óleo de girassol através do método alcalino, foi desenvolvida por Orliac et al. (2003). Vários polialcoóis foram testados para verificar a potencialidade de formação de filmes e se eram compatíveis com a proteína. Segundo o autor, o glicerol e o trietilenoglicol foram os plastificantes mais eficazes destas proteínas, resultando em filmes com propriedades mecânicas de alta qualidade, com uma resistência ao cisalhamento e um bom nível de impermeabilidade do vapor d'água.

Os compósitos de fibras naturais podem ser empregados de maneira diversificada, dependendo da natureza da matriz e do reforço. Devido à baixa densidade, isolamento térmico e acústico, flexibilidade e outras propriedades, os materiais compósitos podem ser utilizados nos setores de aeronáutica, naval, automobilístico, na indústria elétrica-eletrônica, eletrodomésticos, na construção civil, bem como na medicina e outros (Wambua et al., 2003).

Mohanty et al. (2005) afirmam que os compósitos de fibras naturais apresentam pouca resistência à umidade e ao fogo, como também pouca durabilidade, mas a vantagem é de que, devido ao baixo peso, apresentam força e rigidez superior aos compósitos reforçados com fibra de vidro.

1.4 Carvão ativado

Hayashi et al. (2002) e Adinata et al. (2005) definem carvão ativado como um material poroso com grande área de superfície específica, apresentando, então, uma elevada capacidade de adsorção.

Para Durán-Valle et al. (2005), a textura do carvão ativado depende muito da matéria-prima e do método de preparação.

Conforme Girgis et al. (2002), há características importantes a serem consideradas na seleção da matéria-prima: custo, disponibilidade, a matéria mineral selecionada e o teor de enxofre.

Segundo Corcho-Corral et al. (2005) e Durán-Valle et al. (2005), o carvão ativado tem sido usado para purificação e remoção por adsorção, de substâncias químicas nas fases líquidas e gasosas e na eliminação de corantes em efluentes, como relatam Bernardo et al. (1997) e Ichcho et al. (2005).

Para Hayashi et al. (2002), o carvão ativado é também usado como um catalisador ou um suporte a catalisadores. Coutinho et al. (2000) ampliam esse entendimento, relatando que o carvão ativado pode ser utilizado em vários ramos, como na indústria de alimentos e farmacêutica.

Porém, muitas de suas aplicações estão relacionadas com o meio ambiente ocasionando um aumento da procura de carvão ativado. Por esta razão e pelo elevado custo do carvão comercial, novos e vários materiais estão sendo constantemente testados e estudados para produzir carvão ativado, comentam Durán-Valle et al. (2005). Exemplos comuns de matérias-primas são os materiais de origem botânica (cascas e caroços de frutas, sementes de nozes, bagaço de cana, madeira), matéria carbonífera (lignina, turfa) e outros subprodutos agrícolas, pois apresentam baixo custo, são renováveis e abundantes e podem ser aplicados na remoção de compostos orgânicos de efluentes, como afirmam Hayashi et al. (2002) e Hameed et al. (2006), que esperam do carvão ativado um desempenho bastante significativo no combate à poluição.

1.4.1 Preparação e caracterização de carvão ativado

De acordo com a literatura há, basicamente, dois métodos que são aplicados na preparação do carvão ativado: a ativação física e a ativação química. Para Su et al. (2003), o que difere um método do outro é o agente de ativação: se é sólido ou líquido.

Segundo Hayashi et al. (2002) e Tsai et al. (1997), a ativação física envolve carbonização da matéria prima a alta temperatura, 800 a 1100 °C. Conforme Tsai et al. (1997), nesta temperatura, os poros são desenvolvidos pela eliminação da matéria volátil, seguida de ativação com vapor ou CO₂, fase em que o carbono é removido. Já na ativação química, a matéria prima é carbonizada a baixa

temperatura, na presença de um agente ativador - geralmente $ZnCl_2$ e H_3PO_4 - onde as fases de carbonização e ativação ocorrem simultaneamente e os poros são desenvolvidos pelas reações de desidratação e reações oxidantes das substâncias químicas. O carvão obtido pode estar na forma pulverizada, granular ou fibrosa (Girgis et al., 2002).

A preparação de carvão ativado a partir de resíduos de café, com o objetivo de verificar a capacidade de adsorção do formaldeído, foi relatado por Boonamnuayvitaya et al. (2005). Para este estudo, os autores usaram, como agentes ativantes, $ZnCl_2$, N_2 , CO_2 e vapor de água.

Destacam os autores que os agentes químicos amplamente usados na ativação química são $ZnCl_2$ e H_3PO_4 . Entretanto, o H_3PO_4 é preferido, pois o $ZnCl_2$ causa maiores problemas de contaminação ambiental. Ainda, segundo estes autores, recentemente têm sido usados os compostos KOH e NaOH para preparar carvão ativado com alta área de superfície específica. No entanto, ressaltam que são substâncias corrosivas e de grande custos econômicos. Deste modo, é desejado o emprego de substâncias químicas menos agressivas ao meio ambiente como, por exemplo, o K_2CO_3 .

Andinata et al. (2005) obtiveram bons resultados na produção de carvão ativado com cascas de coqueiro, através de ativação química com o K_2CO_3 , na temperatura de carbonização, que variou de 600 a 1000 °C em um tempo de 2 h, e uma proporção de impregnação K_2CO_3 / cascas de coqueiro de 1.0 (W/W). Depois de carbonizada, a amostra foi refrigerada em fluxo de N_2 , várias vezes lavada com água quente e, após, com água fria destilada para remover resíduos químicos. Os autores analisaram a área de superfície usando adsorção de CO_2 a 0 °C e concluíram que o K_2CO_3 foi eficaz na temperatura abaixo de 800 °C.

Cascas de amendoim seco em pó também foram usadas como precursores para obtenção de carvão ativado, como relatam Girgis et al. (2002). Neste caso, as amostras foram obtidas pela carbonização a 700 °C ou 900 °C; por pirólise com vapor a 600 °C e por impregnação com $ZnCl_2$ a 750 °C, KOH a 500 °C e 700 °C e H_3PO_4 a 500 °C. A preparação destes adsorventes de carbono foi efetuada em um container cilíndrico de aço (100 x 110 mm), colocado dentro de um Forno Mufla VULCAN™ 3-55 NAY, programável para o tratamento térmico. Na impregnação com

H₃PO₄ a 500 °C criou-se abundante microporosidade e máxima área de superfície. Devido a esses benefícios, esta etapa de ativação foi considerada a mais apropriada e adequada para desenvolver um processo de produção de carvão ativado.

Ainda cita-se outro processo relatado por Bernardo et al. (1997): preparou-se carvão ativado de bagaço de cana para descolorir efluente de melaço. As amostras foram carbonizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio a 300 °C e ativadas com vapor a 800 °C por 0,5 h, 1 h e 15 min e por 2 h. Os carvões foram caracterizados por adsorção em solução de malanoidina sintética, índice de iodo e pela medida da área de superfície específica. Concluíram que o tempo de ativação ótimo é de 1 h e 15 min sendo os carvões ativados produzidos comparáveis aos comerciais.

Segundo Wei et al. (2003), cascas de coco foram utilizadas para preparar carvão ativado sem o uso de agentes ativantes. Primeiramente, eles colocaram 30 g de cascas de coco em um reator vertical, em atmosfera de nitrogênio a 350 °C, por um determinado tempo. Após um rápido resfriamento, a amostra foi carbonizada em um reator horizontal, em atmosfera de nitrogênio a 850 °C por 1 h; em seguida, foi resfriada e novamente aquecida à vácuo por 8h a 120 °C. Os autores afirmam que, devido à excelente estrutura natural e ao baixo índice de cinzas, as cascas de coco constituem-se em uma boa matéria-prima para a preparação de carvão ativado.

De acordo com Shalaby et al. (2006), três tipos de caroço de damasco, com diferentes quantidades de enxofre, foram escolhidos para investigar o efeito do enxofre na produção de carvão. Os caroços de damasco foram separados da fruta e secados ao ar por duas semanas; após, foram esmagados e peneirados. A temperatura de ativação foi, em média, de 650 a 850 °C, por um tempo de 1 a 4 h; o comportamento de carbonização foi investigado através de análise gravimétrica. Os resultados revelaram uma uniformidade na estrutura porosa do carbono ativado e uma alta área de superfície na amostra que contém baixo teor de enxofre e que foi obtida nas condições de ativação de 800 °C, em um tempo de 4 h.

Como se constata, na literatura, a preparação de carvão ativado por ativação química com H₃PO₄ (Corcho-Corral et al., 2005; Ichcho et al., 2005), KOH (Lozano-Castelló et al., 2002), K₂CO₃ (Hayashi et al., 2002) e outros, é mais vantajosa que a ativação física porque os agentes químicos inibem a formação de alcatrão e diminuem a formação de produtos voláteis através da desidrogenação. Entretanto, a

qualidade do produto obtida depende do precursor e das condições de preparação: tempo, temperatura de tratamento e concentração do agente ativante.

A fim de avaliar o potencial de adsorção do carbono ativado no azul de metileno, Hameed et al. (2006) utilizaram, como precursor do carvão, o bambu - produto abundante e barato. Os materiais crus foram carbonizados a 700 °C, em atmosfera de nitrogênio, por 1 h. Uma quantidade do material produzido foi adicionada em uma solução de KOH (1:1). A mistura foi então desidratada em um forno a 105 °C, durante à noite, e carbonizada a 850 °C, por 2 h, em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, o fluxo de gás foi mudado para CO₂ e a ativação continuou por mais 2 h. Para remover prováveis produtos químicos restantes, o produto ativado obtido foi refrigerado em atmosfera de nitrogênio e água deionizada. Após, a mostra foi transferida para um béquer com solução de ácido clorídrico e agitada por 1 h.

Para Hameed et al. (2006), Senthilkumaar et al. (2005), Qada et al. (2006) e Önal (2006), um dos maiores problemas ambientais da indústria têxtil é a coloração do efluente, que contém vários compostos orgânicos e substâncias tóxicas prejudiciais aos seres aquáticos e humanos. O azul de metileno é um dos corantes mais usados nos tingimentos de seus produtos. Este composto orgânico é prejudicial aos olhos dos seres humanos e animais, causa sérios problemas quando inalado e, devido à sua estrutura química, resiste bem à exposição ao sol e à água. Portanto, é necessário o tratamento do efluente que contém tal corante devido ao seu impacto ambiental. Os autores afirmam também, que o pH das soluções aquosas para a remoção do azul de metileno tem um papel fundamental no processo de adsorção, variando geralmente entre 5 e 10. A adsorção é o principal meio de remoção destes agentes poluidores das águas.

No estudo realizado por Hameed et al. (2006), o carvão ativado obtido do bambu foi adicionado às soluções do azul de metileno por 48 h. As concentrações da tintura na solução sobrenadante, antes e após à adsorção, foi determinada através de espectroscopia na região do ultravioleta, a 668 nm. O valor da capacidade máxima de adsorção obtido foi comparado com os valores para o carvão ativado comercial e os autores constataram que o carvão ativado do bambu é eficaz na

remoção do azul de metileno em soluções aquosas e que pode ser usado em larga escala.

Outro estudo a destacar é o de Senthilkumaar et al. (2005), que investigaram o carvão ativado obtido de fibra de juta para a remoção do azul de metileno em soluções aquosas. Para preparar o carvão ativado, os autores usaram ácido fosfórico como agente ativante, por um tempo de 12 h, em um forno de ar quente. Já Qada et al. (2006) usaram vapor como agente ativante, por um tempo de 6 h e uma temperatura de 1000 °C, para preparar carvão ativado, que foi investigado para a remoção do azul de metileno em soluções aquosas, cuja adsorção ocorreu em pH 11.

Cita-se ainda Önal (2006) que preparou carvão ativado com sobras de damasco usando ativação química com $ZnCl_2$, na temperatura de 500 °C, em atmosfera de nitrogênio, por 1 h. O carvão obtido foi analisado para a remoção, por adsorção, de três corantes - o azul de metileno, verde de malaquita e violeta cristal - verificando-se o tempo de contato e a temperatura.

Nos processos descritos anteriormente em que se usa o azul de metileno, a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio é adquirida usando o modelo isotérmico de Langmuir (eq 1).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o^b} + \frac{1}{Q_o} C_e \quad (1)$$

Onde

C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato ($mg L^{-1}$)

q_e = quantidade de adsorbado por unidade de massa de adsorbente

Q_o = Constante de Langmuir com relação a capacidade de adsorção

b = razão de adsorção

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e soluções

Neste estudo, para as análises e tratamento do carvão ativado obtido foram utilizados: hexano, diclorometano, ácido sulfúrico concentrado, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, etanol, éter etílico, ácido bórico, azul de metileno, tiosulfato de sódio penta hidratado, carbonato de sódio anidro, dicromato de potássio, ácido clorídrico concentrado e iodeto de potássio. Estes solventes e reagentes foram utilizados com grau analítico ou equivalente. A solução de Wijs e a mistura catalítica para análise de proteínas foram adquiridas da Merck.

2.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram: prensa hidráulica, estufa Quimis; balança de umidade Metler 200; sistema de peneiras para a distribuição da granulometria Quimis; destilador Kjeldhal; forno mufla Brasimet Modelo K1300; máquina universal de ensaios EMIC DL 10000; balança analítica Denver; durômetro Shore GSD-702 Teclock Politest e espectrômetro na região do ultravioleta/visível GBC.

2.3 Estudo preliminar de tortas de oleaginosas

Para avaliar a possibilidade de obtenção de carvão ativado e de compósitos a partir do resíduo do processo de extração de óleo das oleaginosas, fez-se

necessário caracterizar, inicialmente, este material de partida – as tortas de diferentes oleaginosas

No início do desenvolvimento deste trabalho, optou-se pelo estudo de quatro oleaginosas – mamona, girassol, amendoim e linhaça - e, com elas, foram realizadas as respectivas caracterizações através de ensaios de determinação do teor de óleo, teor de umidade, teor de fibras, teor de cinzas e de proteínas, conforme métodos oficiais de análise de cereais da Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1990).

A Figura 1 mostra as tortas obtidas em laboratório conforme recebidas. As tortas de mamona, girassol, amendoim e de linhaça foram obtidas por prensagem a frio (descrito no item 2.5).



Figura 1 - Torta das sementes de oleaginosas obtidas por prensagem

A Figura 2 apresenta o fluxograma do trabalho, a metodologia usada para obtenção de carvão ativado e compósitos termoplásticos.

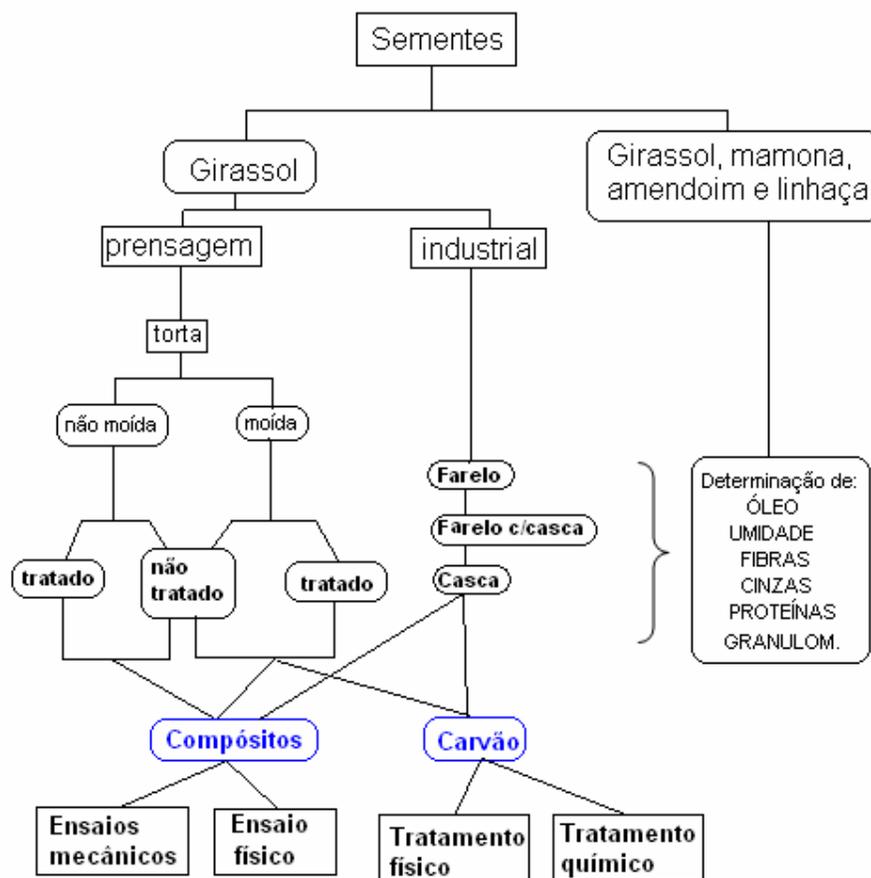


Figura 2 - Fluxograma da metodologia com os ensaios realizados

2.4 Produção de torta

A partir da caracterização das quatro oleaginosas, optou-se por continuar desenvolvendo este trabalho somente com torta de girassol. A escolha da oleaginosa foi feita devido à maior disponibilidade local, por ser uma cultura que está em amplo desenvolvimento, de baixo custo e por apresentar alto teor de fibras e menor teor de proteínas. Primeiramente, foi realizada a extração do óleo de duas variedades de semente de girassol - *Charrua e Aguará* -, cultivadas no Vale do Rio Pardo, na Estação Experimental da Associação dos Fumicultores do Brasil (Afubra). A torta de girassol assim obtida foi analisada quanto à granulometria e quanto ao

teor de óleo, fibras, umidade, cinzas e proteínas, conforme os métodos descritos a seguir.

2.5 Extração de óleo

As tortas das sementes foram obtidas em uma prensa hidráulica, retratada na Figura 3, com capacidade para prensagem de 100 g de grãos. Inicialmente, realizou-se a extração do óleo das sementes de girassol, mamona, linhaça e amendoim, com aumento gradual de pressão até 4000 psi por 1 h.



Figura 3 - Prensa para a extração de óleo e produção de torta

Na segunda etapa, a extração foi realizada apenas com as sementes de girassol. Foram separados 600 g de sementes de girassol de cada uma das variedades - Charrua e Aguará - que foram moídas em moinho de facas e a peneira de maior granulometria. Destas duas amostras obtidas, retirou-se 300 g de cada uma e fez-se, separadamente, o tratamento com diclorometano (DCM) para a retirada parcial do óleo residual. Neste processo, foi adicionado o DCM com cuidado para que a torta ficasse embebida no líquido. Homogeneizou-se o meio com agitação mecânica por 15 min, como pode ser visto na Figura 4. Então, fez-se a filtração em funil de Büchner e o filtrado foi submetido a um processo de secagem a

50 °C por 10 horas, até massa constante. Foram denominadas: torta de girassol moída e tratada (TGMT).



Figura 4 - Tratamento por solvente da torta de Girassol das cultivares Charrua e Aguará.

Uma outra parte da torta de girassol, não moída, das duas variedades utilizadas neste trabalho, foi separada. Estas duas quantidades foram tratadas, separadamente, com DCM, conforme descrição anterior, e então denominadas, torta de girassol não moída e tratada (TGNMT).

Em seguida, todas as amostras foram embaladas separadamente, em sacos de polietileno, e armazenadas até o momento das análises.

Obeve-se assim, a seguinte identificação:

Torta de Girassol Charrua: TG

- Moída Tratada -TGMT
- Moída Não Tratada -TGMNT
- Não Moída Tratada -TGNMT
- Não Moída Não Tratada -TGNMNT

Torta de Girassol Aguará: TG

- Moída Tratada -TGMT
- Moída Não Tratada -TGMNT
- Não Moída Tratada -TGNMT
- Não Moída Não Tratada -TGNMNT

Com a torta de girassol obtida neste estudo, foram produzidos carvão ativado e compósitos.

2.6 Farelo e casca de girassol industrial

A fim de obter uma caracterização do co-produto da extração de óleo da oleaginosa escolhida para desenvolver este estudo, foram analisadas também, amostras vindas da indústria, portanto, obtidas com diferente método de extração. A Figura 5 mostra as amostras de casca, farelo e farelo com casca.



Figura 5 - Casca , farelo e farelo com casca de girassol respectivamente, vindo da indústria

Neste segmento, caracterizam-se o farelo, casca e farelo com casca da indústria de óleos Giovelli de Guarani das Missões – RS, sendo os ensaios determinados através do teor de óleo, teor de fibras, teor de umidade, teor de cinzas, teor de proteínas e granulometria.

Com os farelos e cascas de girassol industrial obtidos neste estudo foram produzidos carvão ativado e compósitos.

2.7 Caracterização das tortas, farelos e cascas

Nesta etapa, as amostras selecionadas e separadas foram caracterizadas quanto ao teor de óleo, teor de umidade, teor de fibras, teor de cinzas e teor de proteínas. Para a torta de girassol obtida em laboratório não tratada e para o farelo e casca industrial foi determinada também a granulometria.

2.7.1 Determinação do óleo residual

Um método para determinar o teor de óleo consiste na lixiviação do óleo contido no material em estudo através de ciclos de contato com um determinado solvente, no caso, o *n*-hexano. Desse modo, as tortas das oleaginosas analisadas, os farelos e cascas foram submetidos, em triplicata, à extração por solvente em batelada, empregando-se uma montagem de laboratório com Extrator Soxhlet, conforme Figura 6. Utilizou-se uma massa entre 3 e 5 g das amostras e cada uma foi introduzida no extrator e extraída com 250 mL de *n*-hexano contido em um balão de 500 mL, por um período de seis horas, sob ebulição do solvente.



Figura 6 - Extrator Soxhlet utilizado na extração de óleo residual.

Após o término da extração, o solvente foi rotaevaporado na velocidade de 120 rpm a 70 °C. O resíduo obtido foi para a estufa em temperatura de 90 °C, até massa constante, para eliminar todo o excedente de solvente. Em seguida, foi guardado em dessecador até adquirir temperatura ambiente e, então, pesado.

2.7.2 Determinação da umidade

Para esta análise, aproximadamente 3 g de cada amostra foram colocadas, separadamente, em uma balança de umidade Metler MB 200, por 1 hora, em

temperatura de 110 °C. O valor de umidade obtido refere-se ao percentual em relação à massa de amostra.

2.7.3 Determinação de fibras

Para a determinação de fibras, foi empregado o método de Weeder (Cechi, 2003). Inicialmente, pesou-se cada amostra, separadamente, sobre um papel filtro tarado. Nesta análise, a quantidade de cada amostra não foi superior a um grama. Colocou-se uma das amostras em um erlenmeyer de 500 mL e adicionou-se 50 mL de ácido sulfúrico 0,6 mol L⁻¹. Adaptou-se um tubo de refluxo e deixou-se ferver por 30 min. Após esfriar por 5 a 6 min, acrescentou-se 25 mL de hidróxido de sódio 1,5 mol L⁻¹. Ferveu-se por mais 30 min e deixou-se esfriar novamente por aproximadamente 20 min e, então, filtrou-se no papel filtro que foi tarado anteriormente.

Terminada a filtração, lavou-se com água destilada o papel filtro e as fibras até reação neutra do líquido. A seguir, o filtrado foi lavado com 5 mL de álcool etílico, repetindo-se três vezes a operação. A mesma operação anterior foi repetida com éter etílico. Após, colocou-se o papel filtro em um vidro de relógio e deixou-se secar em estufa, (103 °C a 105 °C), até massa constante. Esfriou-se em dessecador e pesou-se. Com a massa de fibras obtida da amostra inicial é calculado o percentual em fibras.

2.7.4 Determinação do teor de cinzas

Para esta análise, cadinhos de porcelana lavados e identificados foram colocados na estufa por duas horas a 110 °C, para eliminar possíveis resíduos. Após, foram levados ao dessecador até chegarem à temperatura ambiente. Então foram pesados e os respectivos valores anotados (M₁). Em seguida, pesou-se aproximadamente 200 mg de cada amostra (m). Posteriormente, os cadinhos com as amostras foram para o forno mufla a uma temperatura de 550 °C até massa

constante. Após os cadinhos esfriarem no dessecador, obteve-se a massa dos mesmos com as cinzas (M_2). A massa das amostras que resultaram da incineração na mufla foi considerada cinza e o teor de cinzas remanescentes após a queima foi dado em percentual. O teste foi realizado em duplicata (Cecchi, 2003).

2.7.5 Granulometria

Como a área superficial está relacionada ao tamanho da partícula do material de partida, foi utilizado um sistema de peneiras Marconi: seis peneiras foram selecionadas, conforme uma avaliação preliminar que demonstrou em que faixa as partículas estariam incluídas. Uma determinada quantidade de amostra foi colocada em cada uma das peneiras selecionadas e devidamente pesadas. Após, foram colocadas no agitador em ordem crescente e deixou-se vibrar por 15 minutos. As peneiras foram, então, pesadas com as amostras que ficaram nelas retidas, conforme Figura 7.



Figura 7 - Sistema de peneiras para determinação da distribuição granulométrica das amostras.

2.7.6 Determinação de proteínas

A determinação do teor de proteínas foi realizada pelo método de Kjeldahl para a quantificação de nitrogênio total, conforme a AOAC (1991). Pesou-se entre 0,25 e 1,0 g de amostra que foi colocada nos tubos de digestão Kjeldhal, conforme Figura 8. Adicionaram-se 2,0 g de mistura catalítica e 8 mL de H_2SO_4 concentrado, sendo os tubos levados ao bloco digestor (previamente programado) com a parte superior fechada com um funil para evitar a evaporação do ácido. Então iniciou-se o processo de digestão. Após o término da digestão, foi feita a destilação, onde se juntou, ao tubo de digestão, 100 mL de água deionizada, transferindo-se o seu conteúdo para o balão do destilador. Para recolher o destilado, colocou-se um erlenmeyer contendo 25 mL de indicador de ácido bórico 4%, 5 gotas de indicador misto e 10 mL de água deionizada, no qual foi fixada a amônia produzida. No balão do destilado em que a amostra se encontrava, acrescentou-se 25 mL de NaOH a 40% e iniciou-se a destilação.

Quando se obteve em torno de 150 mL de destilado, o conteúdo foi titulado com H_2SO_4 0,2 mol L^{-1} para se obter o teor de nitrogênio. A partir do teor de nitrogênio, fez-se a conversão em teor de proteína bruta com base na massa seca da amostra.



Figura 8 - Sistema de digestão e destilação Kjeldhal para determinação do teor de proteínas totais nas amostras.

2.8 Produção de carvão da torta, farelo e casca de girassol

O carvão produzido a partir das tortas de girassol (TG) da variedade Aguará com tratamento, moída (TGM) e não moída (TGNM), farelo (F), farelo com casca (FC) e casca (C) de semente de girassol, foi obtido em forno a 600 e 700 °C. Para este ensaio, foi utilizado 60 g de cada amostra, distribuídas uniformemente na superfície interna de um recipiente de aço inoxidável (10 x 27 cm). O recipiente com o material foi aquecido em um forno mufla Brasimet Modelo K1300 por tempos de 20 e 30 min como mostra a Tabela 1. A codificação das amostras apresentadas na Tabela 1 indica a matéria prima (F- farelo, FC-Farelo com casca, C-casca e TG-Torta de girassol), a temperatura (600 e 700 °C) e o tempo de queima (20 e 30 min). O forno foi cuidadosamente fechado para reduzir a entrada de oxigênio evitando-se, assim, a combustão do carvão. O mesmo procedimento foi realizado com as amostras de girassol obtidas da indústria, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Codificação das amostras a serem avaliadas.

FARELO	FARELO C/CASCA	CASCA	TORTA GIRASSOL MOÍDA	TORTA GIRASSOL NÃO MOÍDA
F-600-20	FC-600-20	C-600-20	TGM-600-20	TGNM-600-20
F-600-30	FC-600-30	C-600-30	TGM-600-30	TGNM-600-30
F-700-20	FC-700-20	C-700-20	TGM-700-20	TGNM-700-20
F-700-30	FC-700-30	C-700-30	TGM-700-30	TGNM-700-30

*A simbologia da torta foi modificada a partir da sua utilização para produção de carvão, porque as tortas utilizadas foram tratadas com DCM, não havendo necessidade de discriminar NT e T.

Terminado o processo de carbonização, cada uma das amostras foi transferida rapidamente para um béquer e levadas ao dessecador até temperatura ambiente. Após serem medidas as massas de carvão obtidas, as amostras foram lavadas com água bidestilada e deionizada e ativadas em estufa a 110 °C por 24 h, em recipiente com elevada área superficial, para favorecer a secagem. Em seguida, foram colocadas em um dessecador para esfriarem e novamente, serem medidas as massas. O carvão obtido foi, então, mantido em um recipiente fechado até o

momento dos ensaios de adsorção do azul de metileno e determinação do índice de iodo.

A condição de produção de carvão vegetal que apresentou melhores resultados de adsorção foi realizada em triplicata.

2.8.1 Curvas de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados com solução de azul de metileno (Nuclear) a 10 mg L^{-1} . O azul de metileno, que é um corante tiazínico, é um dos mais comumente usados para ensaios de adsorção. Para que o método de adsorção com este corante seja correto, é necessário utilizar concentrações de até 10 mg L^{-1} . Concentrações maiores podem formar dímeros de moléculas de corante (Schneider, 1995). As curvas de adsorção foram determinadas com relação à adsorção desse corante em amostras que variaram de 0,1 a 0,4 g de carvão.

Para este ensaio, preparou-se primeiramente o solução de azul de metileno (0,01 g de azul de metileno em 1 L de água) a ser utilizada. Após, adicionou-se 50mL de solução de azul de metileno em copos de Becker contendo 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g e 0,4 g de carvão ativado, respectivamente. Deixou-se os mesmos sob agitação magnética por 10 min. A quantidade de azul de metileno adsorvido nas amostras de carvão foi determinada pela medida da absorvância da solução antes e após o ensaio. A absorvância da solução de azul de metileno foi determinada em 610 nm utilizando-se como branco, a água destilada. Para fins de comparação, foram realizados ensaios de adsorção com o carvão vegetal comercial (Synth), granulado e em pó.

2.8.2 Determinação do índice de iodo do carvão

Para esta análise, utilizou-se o tiosulfato de sódio como titulante, preparado a partir de 24,9 g de tiosulfato de sódio penta hidratado e 0,2 g de carbonato de sódio anidro em um recipiente com 1 litro de água previamente fervida. Deixou-se

decantar esta mistura por 24 h e, então, padronizou-se a solução com dicromato de potássio.

A etapa da padronização foi realizada em triplicata. Adicionou-se 200 mg de dicromato de potássio, 25 mL de água deionizada, 5 mL de ácido clorídrico concentrado e 20 mL de solução de iodeto de potássio a 10 % em um erlenmeyer de 250 mL. O conteúdo do erlenmeyer foi agitado e após 5 min, diluído com 100 mL de água deionizada. As amostras foram tituladas com a solução de tiosulfato de sódio previamente preparada até a cor amarela inicial desaparecer parcialmente e, então, foram adicionados 2 mL de indicador de amido a 10% até o ponto de viragem da cor azul para rosada. Anotou-se o volume gasto e calculou-se a concentração da solução de tiosulfato de sódio.

Após a padronização, realizou-se o ensaio de índice de iodo, primeiramente com o branco. Para esta análise, adicionou-se, em um erlenmeyer de 250 mL, 25 mL de solução de Wijs, lacrou-se o erlenmeyer com um filme plástico e deixou-se a amostra descansando por uma hora no escuro. A seguir, foram adicionados ao branco 20 mL de solução de iodeto de potássio (KI) a 10% e 150 mL de água deionizada. A amostra foi titulada com solução de tiosulfato de sódio até desaparecer parcialmente a cor vermelha; após, adicionou-se 2 mL de indicador de amido a 10% até a solução ficar transparente e anotou-se o volume gasto.

Para as amostras de carvão, o ensaio de índice de iodo foi realizado com o procedimento descrito anteriormente na análise do branco. A massa de carvão utilizada foi de aproximadamente 0,2 g e, com o volume gasto do titulante, para cada amostra, calculou-se o índice de iodo.

2.8.3 Ativação química do carvão obtido

O tratamento do carvão obtido dos farelos de semente de girassol foi efetuado com hidróxido de potássio, conforme Tseng e Tseng (2006) . Para esta etapa, pesou-se 5 g de cada amostra de carvão e adicionou-se 40 mL de solução de KOH a 50% (m/v). As amostras foram mantidas sob agitação por 30 min. Após, foram

filtradas com lã de vidro e colocadas em uma estufa a 130 °C por 24 h. Em seguida, foram esfriadas em um dessecador.

Após esta etapa, as amostras foram colocadas em uma forma de aço inoxidável no forno mufla a 700 °C por 2 min; depois, foram lavadas.

Após lavagem com água deionizada, foi adicionada uma solução 0,5 mol L⁻¹ de HCl em quantidade suficiente para cobrir cada amostra. Logo após, as amostras foram agitadas por 1 h.

Terminada esta etapa, cada amostra foi filtrada e lavada com água deionizada quente até pH 5-6. Lavou-se, novamente, as amostras com água ultrapura e então foram levadas para a estufa à uma temperatura entre 110-120 °C por 24 h e esfriadas em um dessecador.

Com estas amostras também foram realizados os ensaios de adsorção do azul de metileno e determinação do índice de iodo descritos nos itens 2.6.1 e 2.6.2, respectivamente.

2.9 Obtenção dos Compósitos

Na obtenção dos compósitos (COMP) foram utilizados, como matriz termoplástica, o polietileno linear de baixa densidade virgem PELBD LL 118/21 da Braskem (PELBD V) e pós-consumo (PE PC).

A confecção das placas, por compressão a quente, foi realizada com 54 g de resina de PE e 6 g de reforço na forma de sanduíche, com a seguinte distribuição: 30 g de resina, 6 g de reforço e 24 g de resina, formando uma placa de 60 g, sendo a fração mássica do reforço (%Wr) de 10%.

No processo utilizou-se um molde de aço, na temperatura de 130 °C, com 15 min de pré-aquecimento do molde e uma carga constante de 3 ton, por 5 min.

Em uma primeira etapa de produção de compósitos, utilizou-se, na fase dispersa (reforço), a torta de girassol obtida em laboratório, da variedade Charrua, a qual foi colocada em estufa a 80 °C, em um tempo de 30 min, antes de ser utilizada.

Os compósitos foram formulados segundo proporções apresentadas na Tabela 2.

Na segunda etapa da produção de compósitos, utilizou-se na fase dispersa (reforço), amostras de resíduo sólido da extração de óleo de girassol realizado na indústria, fornecido pela Indústria de Óleos Giovelli de Guarani das Missões – RS.

As amostras foram identificadas por códigos que indicam:

F – farelo

C – casca

FC – farelo com casca

Os compósitos foram obtidos de acordo com as proporções indicadas na Tabela 3.

Tabela 2 - Formulação e codificação das amostras processadas com torta de girassol.

Código	Matriz (W%)		Fase Dispersa (W%)			
	Virgem	Pós-consumo	Moída		Não Moída	
			Tratada	Não Tratada	Tratada	Não Tratada
PELBD V	100					
PE BD PC		100				
COMP V TGMNT	90			10		
COMP PC TGMNT		90		10		
COMP V TGMT	90		10			
COMP PC TGMT		90	10			
COMP V TGNMNT	90					10
COMP PC TGNMNT		90				10
COMP V TGNMT	90				10	
COMP PC TGNMT		90			10	

Tabela 3 - Formulação e codificação das amostras processadas com girassol industrial.

Código	Matriz – PE (W%)		Fase Dispersa (W%)		
	Virgem	Pós-consumo	Farelo	Casca	Farelo com casca
PELBD V	100				
PE BD PC		100			
COMP V F	90		10		
COMP PC F		90	10		
COMP V C	90			10	
COMP PC C		90		10	
COMP V FC	90				10
COMP PC FC		90			10

2.9.1 Avaliação das propriedades dos compósitos

Os compósitos de torta, farelo e casca de girassol foram analisados quanto à ensaios mecânicos de tração e dureza e ensaio físico de densidade.

2.9.1.1 Ensaio de Tração

Quando um esforço externo atua sobre determinada área de um material, provoca uma resposta interna representada pela tensão. Portanto, o resultado do teste de tração é dado pelo levantamento da curva de tensão da tração pela deformação de um corpo, geralmente até ocorrer a sua fratura. O Módulo de Elasticidade, um dos valores obtidos a partir deste ensaio, fornece uma indicação da rigidez do material e depende das forças de ligação interatômicas.

O ensaio de tração dos compósitos foi executado em um aparelho chamado “Máquina Universal de Ensaio” (EMIC DL 10000) utilizando o programa Mtest 3.00.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e com a velocidade de tração de 50 mm/min. Este ensaio aconteceu segundo o procedimento descrito na norma American Society for Testing and Materials (ASTM)-D638.

Foram usados, no mínimo, cinco corpos de provas, com formato de halteres, para cada condição analisada. Em cada análise, o corpo de prova foi preso pelas suas extremidades nas garras de fixação do aparelho programado para realizar os ensaios de tração. Após, o corpo de prova foi alongado por um travessão móvel sendo a deformação confinada à região central mais estreita do corpo de prova. A magnitude da carga instantânea aplicada (medida por uma célula de carga) em função do alongamento (usando um extensômetro) foi registrado por um computador.

O tempo de execução do ensaio foi de apenas alguns minutos sendo que as características carga-deformação foram dependentes do tamanho da amostra.

2.9.1.2 Ensaio de Densidade

A medida de densidade foi realizada através do procedimento descrito na norma ASTM D618-96, em uma balança analítica para ensaio de densidade, da marca Denver. As amostras foram previamente identificadas e então foram separados três corpos de prova com área superficial de 0,5 cm².

Em seguida, após a balança estar estabilizada e zerada, o primeiro corpo de prova foi pesado. Concluída esta pesagem, um fio de arame na parte inferior da balança foi colocado dentro de um béquer contendo 250 mL de água deionizada; a seguir a balança foi zerada novamente e o corpo de prova, pesado anteriormente, foi preso neste fio e mergulhado na água deionizada. Dessa forma, obteve-se uma segunda pesagem. O cálculo da densidade foi realizado com base no princípio de Arquimedes.

2.9.1.3 Ensaio de Dureza

De acordo com Garcia et al. (2007), a dureza corresponde à resistência que um material apresenta à formação de um sinal ou uma pequena marca permanente, quando este material é pressionado por outro. Portanto, a medida da dureza do material está relacionada com a marca de impressão e com a carga constante que é aplicada em cada ensaio a fim de exercer uma pressão de reentrância, e depende da força de ligação dos átomos.

A análise de dureza foi realizada conforme procedimento descrito na norma técnica ASTM D 2240 com tempo de 4 s no equipamento Durômetro Shore GSD – 702 Teclock Politest.

Para o ensaio de dureza, primeiramente ajustou-se a ponta do durômetro a uma distância de aproximadamente 2 mm do corpo de prova a ser medido. Em seguida colocou-se o peso de 5 kg no pino que está na parte superior do conjunto e pré-ajustado o tempo. Em seguida, acionou-se a alavanca lentamente e automaticamente o temporizador começou a contar. Ao terminar o tempo que foi pré-ajustado, uma lâmpada do painel acendeu e fez-se a leitura de dureza no relógio de Shore D. Neste ensaio, foram medidos três a quatro pontos no corpo de prova e, posteriormente, realizou-se a média das leituras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das amostras

As amostras de torta de quatro oleaginosas (mamona, linhaça, amendoim e girassol) foram analisadas com o objetivo de verificar as potencialidades de uso destas tortas para a produção de materiais.

3.1.1 Teor de óleo residual, fibras, umidade, cinzas e proteínas da torta de oleaginosas

Na Figura 9 demonstram-se os resultados obtidos no ensaio da determinação de óleo (realizado em triplicata) da torta de oleaginosas mamona, linhaça, amendoim e girassol. Os resultados apontam alto teor de óleo residual de 21 a 28% do teor inicial, sendo que as tortas de girassol e de linhaça foram as que apresentaram o maior valor em relação às demais. Observa-se que o alto valor encontrado é devido ao processo de extração, prensagem artesanal, indicando que, apesar de o óleo obtido ser de qualidade, a sua extração poderia ser facilitada com o uso de um solvente ou através de um sistema mais adequado de prensagem. Quanto menor a quantidade de óleo contido na torta, melhor é a qualidade deste subproduto para uso na área de materiais, contribuindo para a produção de carvão e obtenção de compósitos poliméricos, facilitando a encapsulação da torta pelo polímero. Também se apresenta mais rico em fibras e proteínas.

Destaca-se que o girassol - que, pelas características já citadas, foi a oleaginosa utilizada para desenvolver este trabalho - apresentou a torta com elevado

teor de óleo. Entende-se como necessário melhorar o método de extração do óleo para que este não interfira nas alternativas de aplicações deste co-produto.

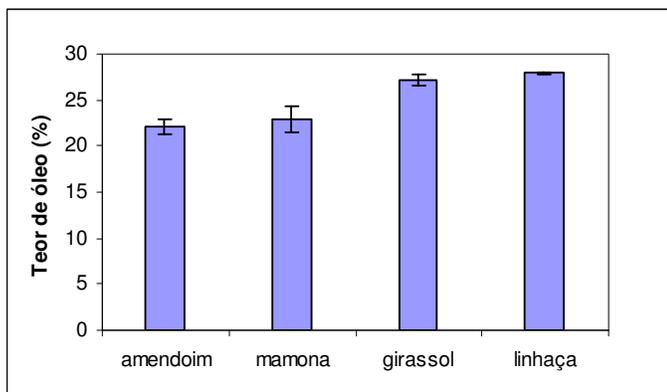


Figura 9 - Teor de óleo de amostras de torta de amendoim, mamona, girassol e linhaça.

Na Figura 10 são encontrados os resultados obtidos na determinação do teor de fibras e umidade. Os dados demonstram que se observa o teor de fibras elevado para o girassol e para a mamona, indicando que estas oleaginosas podem ser uma alternativa de aplicação tanto na produção de carvão ativado como para a obtenção de compósitos termoplásticos contribuindo nas propriedades mecânicas destes materiais.

Entretanto, um teor de umidade baixo presente na torta é um fator importante para se obter um bom produto e também para o seu armazenamento. Esta informação é relevante para o cálculo do teor de sólidos totais, que serão responsáveis pela produção de carvão vegetal. Conforme a Figura 10, as tortas de mamona e de linhaça obtidas em laboratório aparecem com maior teor de umidade. Destaca-se que esses índices não são considerados elevados nem para armazenamento, nem para uso imediato. Tortas com umidade maior que aproximadamente 12% devem ser submetidas a secagem antes de serem reaproveitadas ou armazenadas, pois podem comprometer a qualidade do produto.

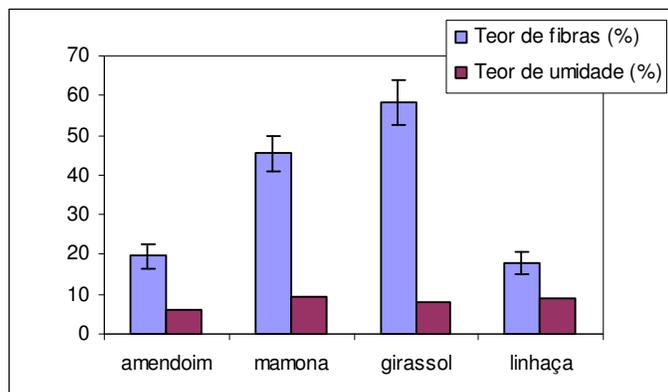


Figura 10 - Teor de fibras e de umidade das tortas de amendoim, mamona, girassol e linhaça.

Outro parâmetro importante é o teor de cinzas. Segundo Moretto e Fett (1998) o resíduo obtido pelo aquecimento de um produto, geralmente na temperatura em torno de 550 °C, é denominado cinzas. As cinzas correspondem à matéria mineral presente no produto. Devido à redução ou volatilização que algumas substâncias inorgânicas podem sofrer durante o aquecimento, nem sempre as cinzas representam toda a matéria inorgânica contida na amostra, relatam os autores citados.

Trugilho et al. (2005) acrescentam que o teor de cinzas é um parâmetro bastante variável no material vegetal.

Na Figura 11 estão os resultados obtidos para o teor de cinzas, que foi realizado em duplicata. Observa-se o menor valor para a torta de linhaça e maior valor para a torta de girassol, sendo próximo aos valores da torta de amendoim e mamona. Ter mais ou menos cinzas não se reflete em um futuro carvão de melhor ou pior qualidade. No entanto, sabe-se que um conteúdo maior de inorgânicos pode levar as diferentes interações químicas que possam ocorrer na superfície do carvão a interferir, dependendo da utilização que este carvão ativado receber.

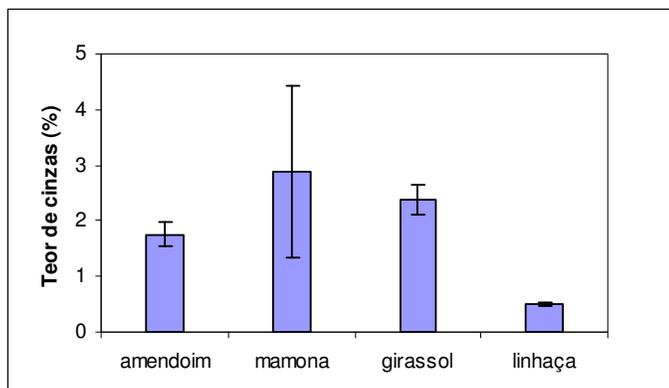


Figura 11 - Teor de cinzas das amostras de torta de amendoim, mamona, girassol e linhaça.

O teor de proteínas de uma torta de oleaginosa indica se esta pode ser utilizada em formulações protéicas para animais. Quanto às tortas investigadas, observou-se que a de girassol apresentou menor teor de proteínas em comparação com a de linhaça, mamona e amendoim, como mostra a Figura 12. Este resultado evidencia o potencial da torta de amendoim para a alimentação animal e humana.

A competitividade de um produto para uso industrial ou alimentar pode ser minimizado. Neste sentido, por exemplo, constata-se que as tortas de girassol e de mamona são mais adequadas para a investigação de produtos que poderão ser explorados pela indústria de materiais, que a de linhaça e de amendoim, produtos que podem ser utilizados pela indústria de alimentos.

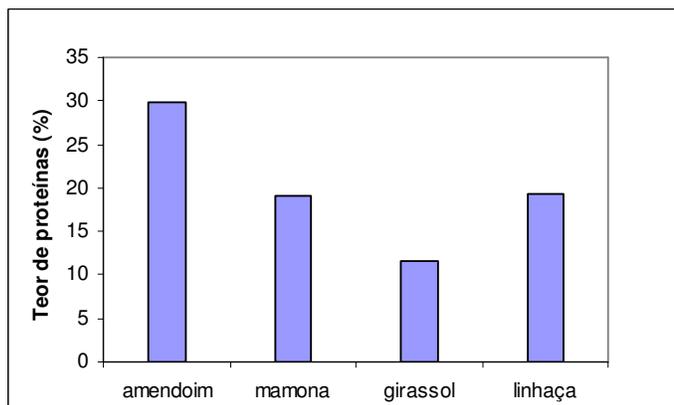


Figura 12 - Comparação do teor de proteínas das amostras de torta de amendoim, mamona, girassol e linhaça.

As análises realizadas das tortas de oleaginosas permitiram reconhecer que a torta de girassol, entre as analisadas, pode ser investigada para a produção de carvão e obtenção de compósitos, por apresentar alto teor de fibras e menor teor de proteínas. O teor de cinzas também é importante; no entanto, não é determinante na escolha para a produção de materiais quando se trata destas quatro tortas.

Assim, em função destas análises e da potencialidade de produção agrícola na região, os estudos foram desenvolvidos a partir da produção e utilização somente da torta de girassol.

3.1.2 Caracterização da torta de girassol para produção de materiais

A torta de girassol foi utilizada para produção de carvão vegetal ativado e para produção de compósitos. Antes de iniciarem os experimentos de desenvolvimento dos produtos foi produzida uma nova batelada de torta de girassol e foram realizados procedimentos já descritos, para redução do teor de óleo residual. Como apresentado anteriormente, o teor de óleo residual, na torta obtida por prensagem a frio, ficou muito elevado e poderia interferir na qualidade do carvão e do compósito produzido.

Assim, como insumo para produção de carvão e compósitos, foi utilizada a torta de girassol tratada e o farelo de girassol industrial. Estas duas matérias primas foram caracterizadas quanto ao teor de óleo, fibras, cinzas, proteínas, umidade e granulometria.

3.1.2.1 Teor de óleo residual da torta de girassol obtida em laboratório

Com o objetivo de se obter um maior aproveitamento da torta de girassol, realizou-se um tratamento, na torta, para reduzir o teor de óleo residual. Para tanto, optou-se por efetuar o tratamento das tortas com diclorometano (DCM) e moê-las antes da extração, para facilitar a penetração do solvente, como mostra a Tabela 4. (Rodrigues et al., 1999)

Tabela 4 - Teor de óleo residual da torta de girassol obtida em laboratório

Variedade de Girassol	Identificação	Teor de óleo (%)
Aguará	TGNMNT	25,90
	TGMT	18,48
	TGNMT	24,51
Charrua	TGNMNT	25,39
	TGMT	16,20
	TGNMT	22,93

A análise dos dados presentes da tabela comprova que a obtenção da torta pelo procedimento de prensagem associado à adição de solvente reduz o teor de óleo residual, pois facilita a retirada do óleo que fica entre as partículas. O processo de moagem também auxilia no rompimento do tegumento da semente e, com isso, a liberação do óleo. Deste modo, tem-se uma torta com menos óleo para ser aproveitada como insumo. Dependendo das propriedades necessárias para o produto que será desenvolvido, supõe-se que não seja necessário este tratamento. A pesquisa realizada neste trabalho utilizou uma torta com menor teor de óleo residual, ou seja, tratada com diclorometano.

3.1.2.2 Teor de óleo residual de farelo de girassol industrial

Como a torta de girassol, mesmo tratada, apresentou alto teor de óleo, estudos de aproveitamento do farelo industrial para a produção de carvão e obtenção de compósitos, também foram realizados. Os farelos foram adquiridos em indústria de processamento de semente de girassol, para a retirada de óleo. Este farelo foi investigado quanto ao teor de óleo residual, da mesma forma que a torta.

Na caracterização do teor de óleo com amostras de girassol industrial, foram obtidos valores inferiores se comparados com os teores de óleo encontrados na torta de girassol obtida em laboratório, como mostra a Figura 13. O farelo de girassol industrial apresenta menor quantidade de óleo residual porque o método de extração é por solvente; portanto, a eficiência na extração é maior.

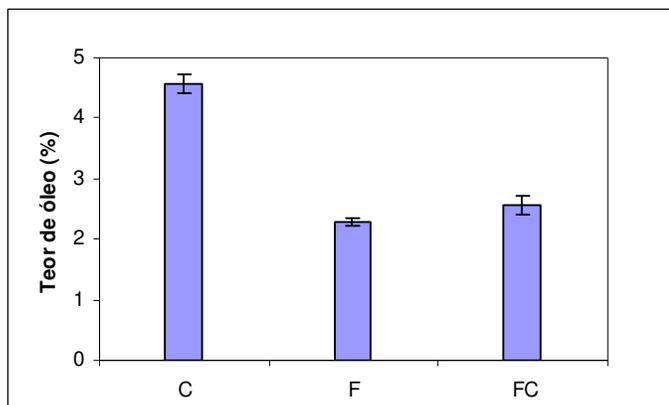


Figura 13 - Teor de óleo residual na casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.

Os resultados encontrados nesta análise, mostram valores próximos aos encontrados pela indústria que forneceu as amostras, indicando que o óleo residual no farelo era em média 3%.

3.1.2.3 Teor de fibras da torta e dos farelos de girassol industrial

O alto teor de fibras é um fator importante para a produção de carvão e, como carga de segurança, para a obtenção de compósitos que irá apresentar, entre outras propriedades, maior resistência mecânica.

Conforme os dados da Tabela 5, as tortas de girassol não moída, tratada e não tratada, obtidas em laboratório, apresentaram alto teor de fibras aparente, tendo uma diferença significativa em relação às torta de girassol moída tratada e não tratada. Observou-se, através da análise dos dados, que a determinação do teor de fibras na torta não moída pode estar sendo dificultada pelo tamanho das partículas de amostra, pois os valores obtidos foram muito altos. Sabe-se que o processo de moagem leva à redução do tamanho das partículas e, que, por isso, pode ocorrer perda de fibras, pois, no procedimento ocorrem filtrações e lavagens, em que fibras menores podem ser lixiviadas.

Tabela 5 - Teor de fibras da torta de girassol obtida em laboratório

Variedade de Girassol	Identificação	Teor de fibras (%)
Aguará	TGNMNT	76,36
	TGMT	29,86
	TGMNT	24,54
	TGNMT	64,08
Charrua	TGNMNT	50,66
	TGMT	28,53
	TGMNT	26,98
	TGNMT	62,54

Para o farelo, casca e farelo com casca, os teores obtidos na determinação de fibras estão descritos na Figura 14. Conforme os dados obtidos, a casca contém maior teor de fibras, podendo-se agregar-lhe maior valor. Já o farelo e o farelo com casca podem ser utilizados na alimentação.

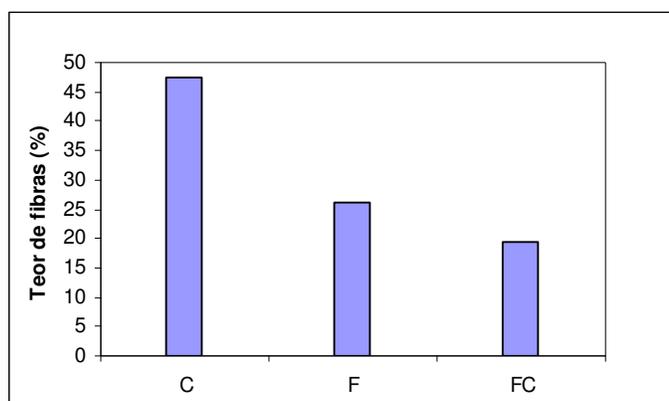


Figura 14 - Teor de fibras na casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.

A Tabela 6 apresenta os dados da determinação de umidade para as duas variedades de girassol. Analisando os valores, verifica-se que a torta de girassol moída não tratada da variedade Charrua apresentou o maior teor de umidade, no valor de 17%. Entende-se que possa ter sido devido à presença de DCM residual.

Um alto valor de umidade pode prejudicar, em função do desenvolvimento de microrganismos e de formação de bolhas nos compósitos.

Conforme se pode verificar na representação dos dados obtidos para o girassol industrial, que foi realizado em duplicata e estão representados na Figura 15, os valores são próximos aos obtidos com a torta de girassol tratada.

Tabela 6 - Teor de umidade da torta de girassol obtida em laboratório.

Variedade de Girassol	Identificação	Umidade (%)
Aguará	TGNMNT	9,0
	TGMT	6,6
	TGMNT	10,0
	TGNMT	8,5
Charrua	TGNMNT	9,5
	TGMT	12,7
	TGMNT	17,3
	TGNMT	7,1

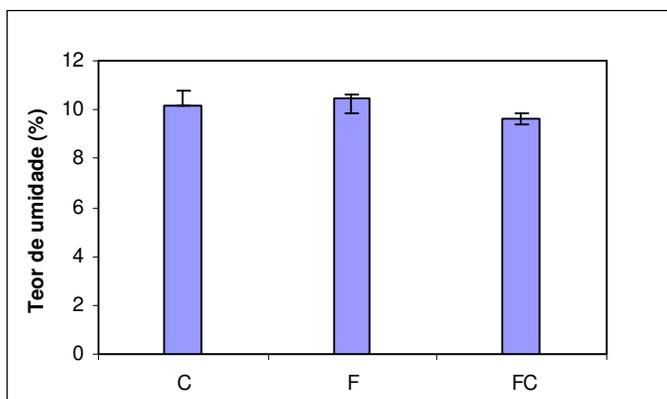


Figura 15 - Teor de umidade na casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial

3.1.2.4 Teor de cinzas da torta de girassol obtida em laboratório e de girassol industrial

Nas Figuras 16 e 17 encontram-se, respectivamente, os resultados do teor de cinzas para a torta de girassol obtida em laboratório e para o girassol industrial.

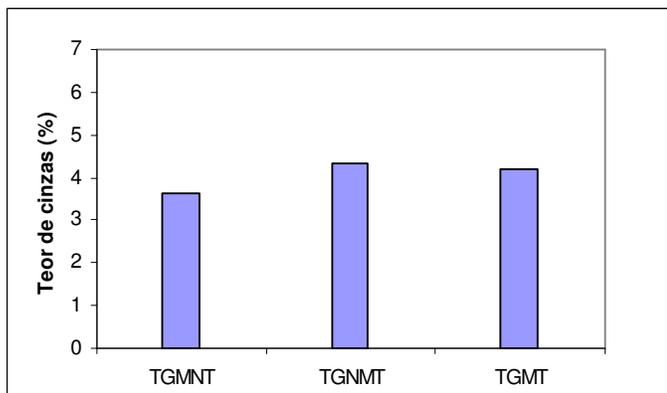


Figura 16 - Teor de cinzas da torta de semente de girassol moída e tratada com DCM (TGMT), moída e não tratada com DCM (TGMNT) e não moída e tratada com DCM (TGNMT).

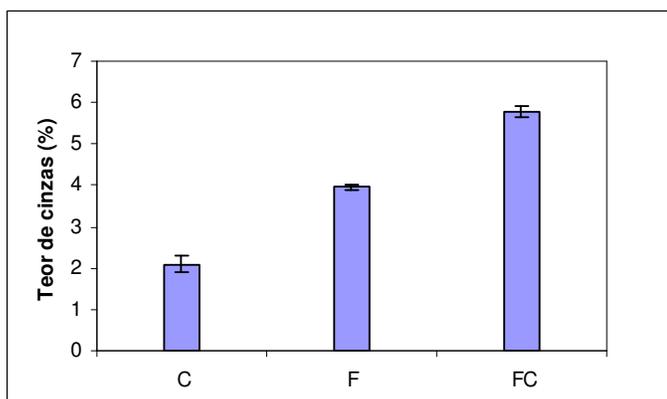


Figura 17 - Teor de cinzas de casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.

A análise dos resultados mostra que a casca destaca-se como um material com grande potencial para a produção de compostos que exigem baixo teor de cinzas e alto teor de fibras.

3.1.2.5 Teor de proteínas dos farelos de girassol

Para o farelo de girassol (F, C e FC), constata-se que é possível agregar um maior valor para a casca, quando esta é separada antes do processamento da semente. Isto se deve ao fato de a casca apresentar alguns parâmetros diferentes, como já foi visto, para o teor de cinzas e fibras. O mesmo ocorre para o teor de proteínas, que é muito baixo, conforme os dados da Figura 18. Portanto, o farelo e o farelo com casca teriam maior aproveitamento para a alimentação animal pelo alto índice de proteínas que apresentam.

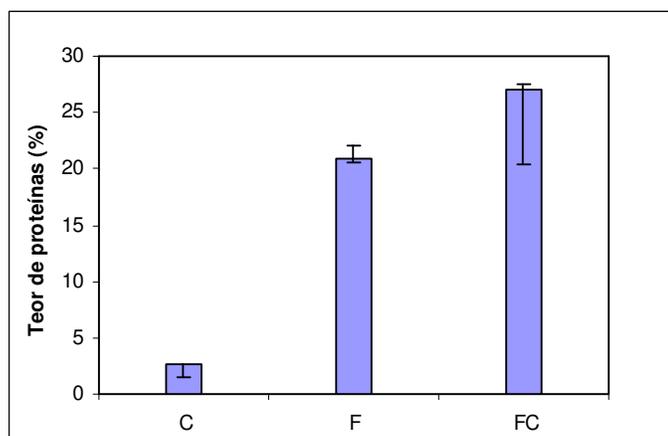


Figura 18 - Teor de proteínas de casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.

3.1.2.6 Granulometria

Esta análise foi realizada com TGM e TGNM e com F, FC e C, e caracterizou quanto a tamanho de partículas, apenas as tortas e farelos que foram utilizados na produção de carvão vegetal ativado e de compósitos. Após a separação das diferentes amostras e pesagem da massa que foi separada, obtiveram-se os resultados que constam nas Figuras 19 e 20.

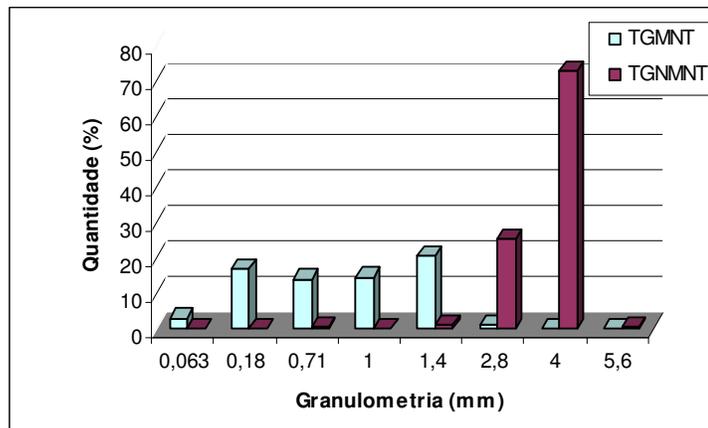


Figura 19 - Granulometria da torta de girassol (TGMNT e TGNMNT) obtida no laboratório.

Pela análise gravimétrica, as partículas de torta de girassol moída ficaram entre 0,18 e 1,4 mm e a torta de girassol não moída obteve uma faixa granulométrica de 2,8 a 4 mm. De acordo com os resultados, confere-se que a torta de girassol moída - que contém menor tamanho de partícula e portanto, maior área de superfície - é a mais adequada para a produção de carvão.

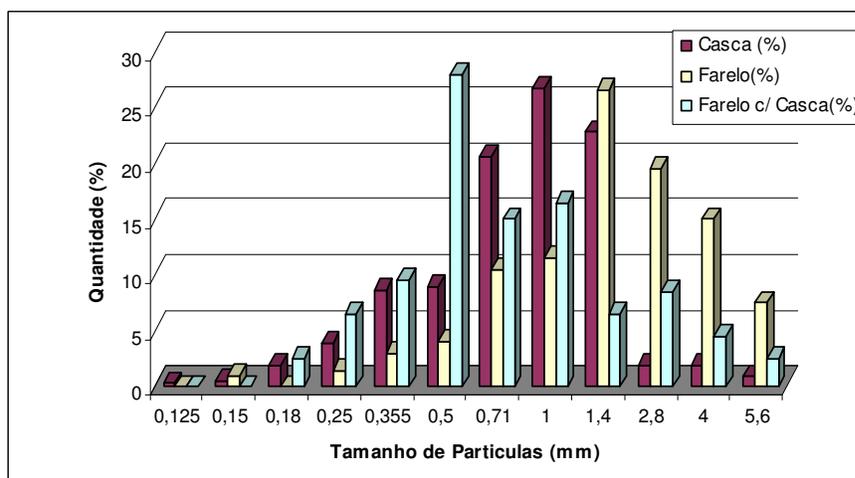


Figura 20 - Granulometria de casca (C), farelo (F) e farelo com casca (FC) de girassol industrial.

Na análise da Figura 20, verifica-se que a granulometria do farelo com casca ficou entre 0,5 e 1 mm, enquanto que para a casca, as partículas se concentraram

entre 0,71 e 1,4 mm e, para o farelo, entre 1,4 e 4 mm. Constata-se que o farelo com casca apresenta uma maior quantidade de partículas em uma faixa granulométrica de menor tamanho, fato que é importante para o aumento da área superficial do carvão; no entanto as análises anteriores demonstram que esta amostra teve alto índice de proteínas e baixo teor de fibras, o que poderia comprometer a qualidade do carvão. A casca de girassol, que obteve suas partículas em uma faixa granulométrica um pouco acima do farelo com casca, é a mais adequada para a produção de carvão pelo seu baixo teor de cinzas e de proteínas e alto teor de fibras em relação ao farelo e farelo com casca.

3.2 Produção de carvão vegetal ativado

Para a produção de carvão vegetal ativado utilizou-se:

- *TGM- Torta de girassol moída*
- *TGNM- Torta de girassol não moída*
- *C- casca de semente de girassol*
- *F- farelo de girassol*
- *FC- farelo de semente de girassol com casca.*

As tortas TGM e TGNM também foram tratadas com DCM; no entanto, na identificação a partir da aplicação destas tortas para produção de materiais, este tratamento não é mais destacado na sigla.

O carvão produzido a partir da torta de laboratório apresentou a distribuição granulométrica conforme Figura 21. Observa-se que, ao moer a torta obtém-se uma redução do tamanho das partículas de 1,4 a 4 mm para 0,35 a 1,4 mm.

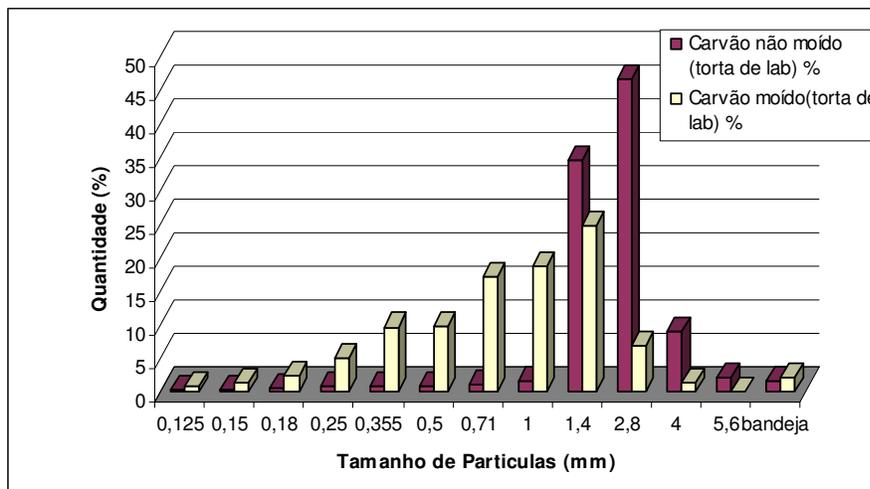


Figura 21 - Granulometria do carvão obtido da torta de girassol moída e não moída da variedade Charrua obtida em laboratório.

3.2.1 Ensaios de adsorção do azul de metileno em carvão ativado produzido com torta de girassol obtida em laboratório

As curvas de adsorção do carvão da torta de girassol moída (TGM) e da torta de girassol não moída (TGNM) da variedade Charrua, obtido nas diferentes condições de tempo e temperatura de queima, permitiram avaliar quais as condições que levaram a um carvão com maior atividade.

O carvão comercializado deve apresentar elevada área superficial que varia de 500 - 1500 m²/g. O volume de seus poros também são importantes e seus diâmetros podem ser > 50 nm (macroporos), entre 2 - 50 nm (mesoporos) e < 2 nm (microporos). Para identificar a presença destes poros no material produzido, utilizam-se os testes de adsorção com iodo, azul de metileno e fenol. Estes testes podem mostrar uma boa aproximação da área superficial do carvão ativado, pois adsorção de iodo se dá preferencialmente em micro poros e de azul de metileno, em meso poros. (ActivBras, 2007; Alphacarbo, 2007)

O carvão obtido foi ativado fisicamente e em condições brandas (110 °C), mostrando que, mesmo sem tratamento químico, já existe uma boa capacidade de adsorção, como será apresentado nas sessões 3.2.1.1 a 3.2.2.2.

Zhang et al. (2004) converteram alguns resíduos florestais (sobras de madeira de carvalho) e da agricultura (casca de trigo) em carvão ativado por ativação física, com CO₂ como um agente ativante. Após a carbonização dos resíduos em um reator de aproximadamente 500 °C com nitrogênio inerte, foi realizada a ativação física em um reator de tubo de quartzo, em temperaturas de 700 e 800 °C com duração de 1 e 2 h de ativação. A área de superfície e a natureza da porosidade dos carvões ativados obtidos foram afetadas pelas condições de ativação de acordo com a natureza dos precursores. Constataram os autores que, com alta temperatura de ativação, as áreas de superfície e volumes do microporo são melhores e que, quanto maior o tempo de ativação, maior a capacidade de adsorção do carvão ativado.

3.2.1.1 Adsorção do azul de metileno

Conforme o ensaio de adsorção do azul de metileno descrito na sessão 3.1, obteve-se o desempenho das amostras, comparando com o desempenho do carvão ativado comercial granulado (CAG) e do carvão ativado comercial em pó (CAP), como mostram os gráficos das Figuras 22 e 23.

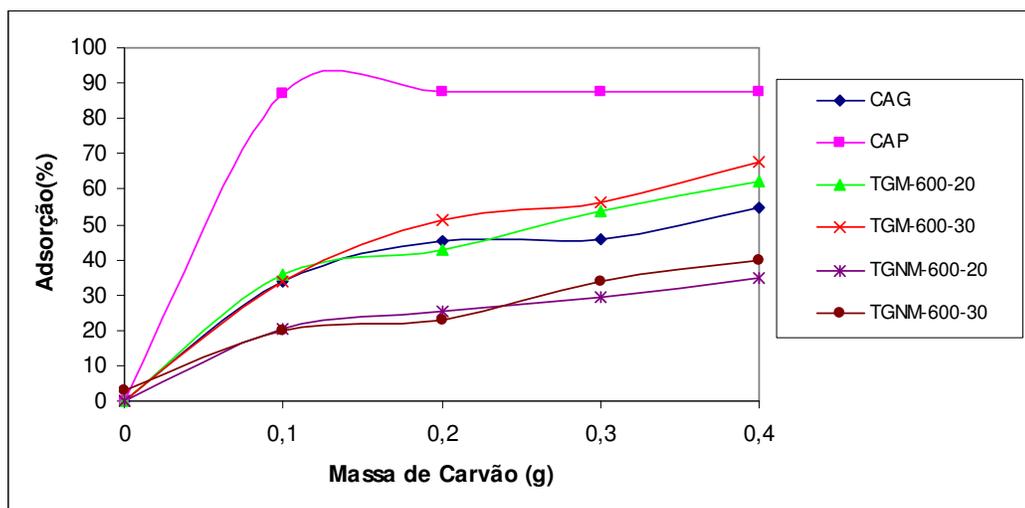


Figura 22 - Curvas de adsorção do azul de metileno em carvão vegetal ativado produzido a partir da TGM, TGNM, CAG e CAP com queima a 600 °C

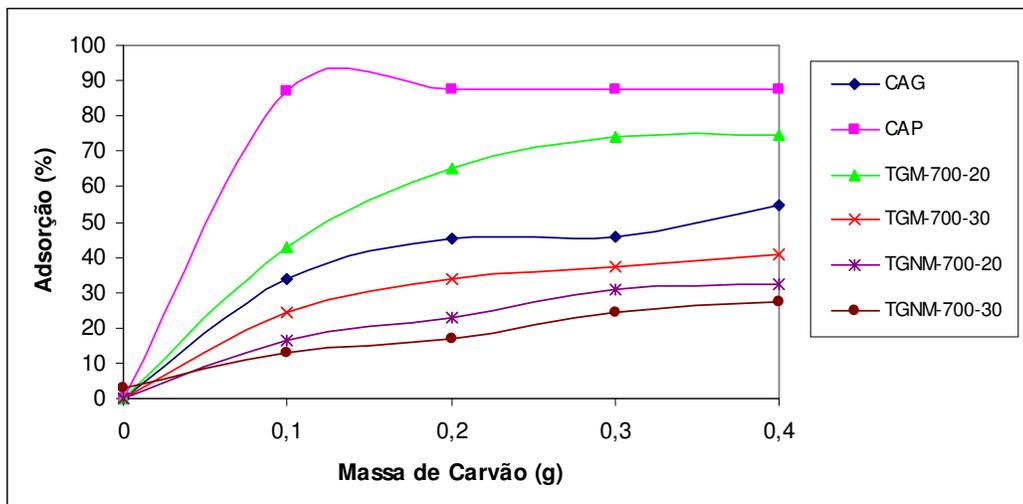


Figura 23 - Curvas de adsorção do azul de metileno em carvão vegetal ativado produzido a partir da TGM, TGNM, CAG e CAP com queima a 700 °C.

Comparando as informações presentes nas duas figuras, verifica-se que a torta de girassol moída na condição de carbonização de 700 °C por um tempo de 20 min levou a produção de um carvão mais ativado, próximo ao grau de adsorção do carvão ativado comercial em pó, o que significa que esta amostra tem um número maior de meso poros comparada às outras condições. Pode-se destacar que o carvão comercial em pó, comparado ao carvão comercial granulado, apresenta maior área de superfície devido ao grau de adsorção observado nas Figuras 22 e 23. Porém, para a torta de girassol não moída, os fatores temperatura e tempo praticamente não alteraram na formação de meso poros, pois estas amostras tiveram os resultados abaixo do carvão comercial em pó e granulado, indicando que, com a moagem, aumenta a adsorção devido a uma maior área superficial formada. Para a torta de girassol moída, a formação de meso poros foi favorecida em uma temperatura de 600 °C por um tempo de 30 min, em que se verifica, através dos resultados, uma maior adsorção do que a 700 °C por um tempo de 30 min onde o resultado foi abaixo do carvão comercial granulado.

Aponta-se, então, que a amostra TGM – 700 °C – 20min foi a que obteve melhor resultado e, portanto, os ensaios foram repetidos em triplicata como análise de comparação sendo as curvas de adsorção representadas na Figura 24.

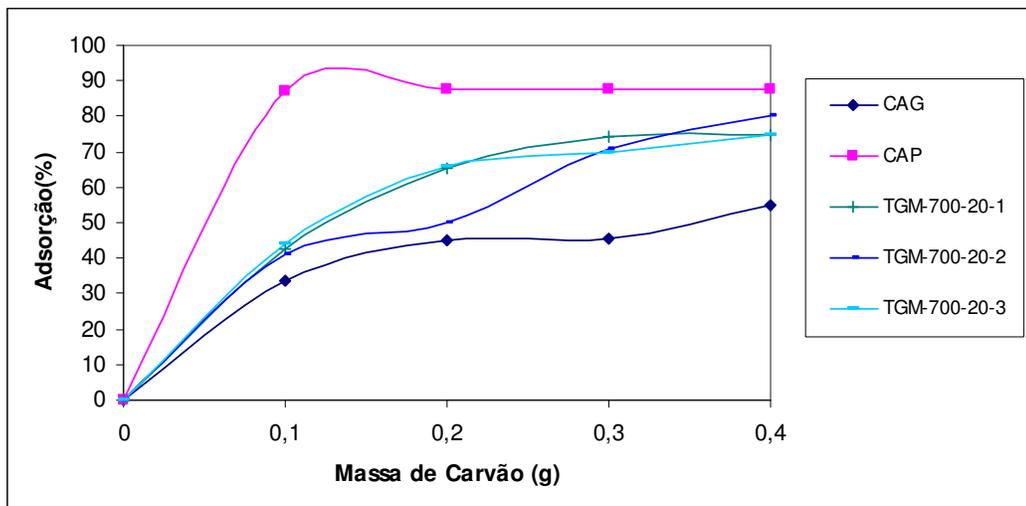


Figura 24 - Curvas de adsorção do carvão produzido no ensaio TGM-700-20.

Neste estudo, observou-se que existe uma uniformidade no material de partida para a produção do carvão, constatada nas curvas de adsorção que apresentam similaridade, embora uma das amostras tenha apresentado uma pequena diminuição na adsorção com 0,2 g de carvão - fato que pode ser devido a um erro experimental – e uma maior adsorção com 0,4 g de carvão – resultados que se encontram entre a adsorção do carvão comercial granulado e em pó. Nestas condições de temperatura e tempo, as amostras obtiveram resultados satisfatórios; destaca-se,entretanto, que, com um aumento de temperatura ou um tempo de contato maior, a capacidade de adsorção poderia ser aumentada.

A ativação destas amostras foi realizada com aquecimento, mas acredita-se que a ativação química - com hidróxido de potássio (Girgis et al., 2002), ácido fosfórico (Bernardo et al., 1997), hidróxido de sódio (Hayashi et al.,2002 e Tsai et al.,1997) ou com outros sais, como K_2CO_3 (Adinata et al., 2005) - proporcionará maior área ativa ao produto obtido. Por outro lado, com a ativação térmica, houve remoção de água e compostos voláteis adsorvida nos sítios ativos e não se utilizou qualquer ação direta sobre os grupos funcionais remanescentes da queima, o que pode explicar a capacidade de adsorção observada nas amostras.

De acordo com Su et al. (2003), a ativação física requer muito tempo e muita energia para produzir os micro poros de carvão ativado. A temperatura média para a

produção de carvão ativado, com alta capacidade adsorptiva e grande área de superfície, é de 800 °C; no entanto, com temperaturas baixas, é possível alcançar um bom resultado. A utilização do carvão vegetal ativado é que definirá a exigência de um outro tratamento ou o aumento da temperatura e tempo utilizados. Estes mesmos autores divulgam que pode-se criar uma estrutura de microporos de carvão ativado com grande capacidade de adsorção através da ativação física, mesmo que se obtenha uma superfície de área específica não elevada e uma pequena distribuição de tamanho de poro.

Lua et al. (2004) prepararam carvão ativado derivado de cascas de pistache, com uma alta área de superfície e volume do poro aumentado, através de tratamento térmico. Nestes casos, foram utilizados procedimentos de produção de carvão diferentes aos utilizados neste trabalho, quanto à rampa de aquecimento, tempo e atmosfera inerte.

Neste trabalho, utilizando a ativação física mostrou-se que é possível obter um carvão ativado com uma capacidade de adsorção comparável aos produtos comerciais quanto à presença de meso poros. Neste caso, para o carvão produzido da torta de girassol obtida em laboratório, a atividade medida a partir da adsorção de azul de metileno foi maior do que a do carvão granulado comercial.

3.2.1.2 Índice de iodo

Segundo Figueiredo et al.(1999), a presença de vários grupos funcionais na superfície do carvão, remanescente das moléculas da torta - carbonilas, ácidos carboxílicos, hidróxidos e outros -, implicam em uma variedade de tipos de interações que podem ocorrer durante a adsorção na interação soluto - adsorvente.

Neste sentido, realizou-se a análise do carvão com relação a adsorção de iodo em grupos ativos, visando a avaliar a sua constituição em micro poros de forma comparativa entre os materiais de partida, torta de girassol moída e não moída, tratada e não tratada e em relação às condições de tempo e temperatura de produção. Sabe-se que adiciona-se o iodo de forma irreversível em ligações duplas, demonstrando o quanto destes grupos funcionais está presente quando comparam-

se as amostras, como mostra a Figura 25. Destaca-se que a molécula de iodo é mais adsorvida na região de micro poros, por ser uma molécula pequena e linear (Moreno et al., 2006).

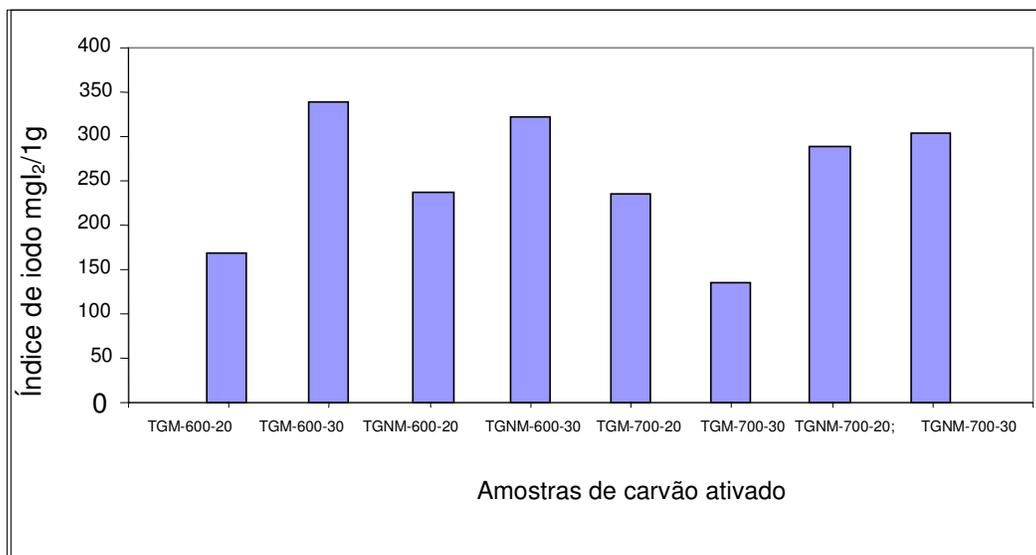


Figura 25 - Índice de iodo do carvão obtido a partir da torta de girassol produzida em laboratório.

Com os resultados apresentados, foi possível observar que a ativação do carvão produzido, a partir da torta de girassol obtida em laboratório, se mostrou efetiva, pois o carvão adsorveu iodo contido na solução. Resultados melhores de adsorção de iodo foram alcançados com as amostras TGM-600-30 e TGNM-600-30 indicando que, nestas condições, obteve-se um maior número de sítios ativos em micro poros, independente da amostra ter sido ou não moída.

De acordo com os resultados conseguidos, verifica-se que as amostras apresentam diferentes capacidades de adsorção em relação ao azul de metileno e ao iodo. Pode-se observar que, dentre as amostras, a TGM-700-20 foi mais eficaz na adsorção do azul de metileno, enquanto que, em menor temperatura, como nas amostras de TGM-600-30 e TGNM-600-30, foi suficiente para formar uma região maior de microporos e adsorver melhor o iodo.

3.2.2 Ensaio de adsorção do azul de metileno da amostra de farelo, casca e farelo com casca de girassol industrial

3.2.2.1 Adsorção do azul de metileno

As amostras de cascas apresentaram melhor desempenho nas curvas de adsorção, conforme Figuras 26 e 27.

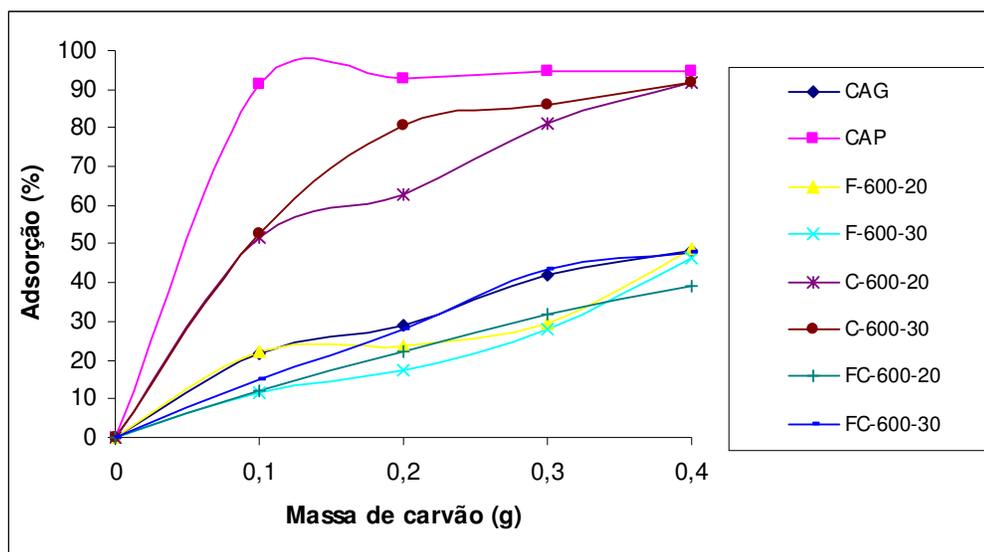


Figura 26 - Curvas de adsorção de azul de metileno do carvão produzido no ensaio de 600 °C

Na mesma condição de produção de carvão realizada com a torta de girassol obtida em laboratório, a 600 e 700 °C, por 20 e 30 min, observa-se o mesmo comportamento dos farelos (F, C e FC), ou seja, algumas condições e tipos de precursores permitiram que a capacidade de adsorção pudesse se assemelhar a obtida com o carvão vegetal em pó comercial ou ao carvão granulado comercial. Destaca-se que o fato de que, a 600 °C e a 700 °C, os melhores resultados foram obtidos com a casca, revelando a importância da composição do resíduo vegetal quanto à presença de fibras, sendo que, na temperatura de 700 °C e com tempos de 20 e 30 min, alcançaram-se os melhores resultados.

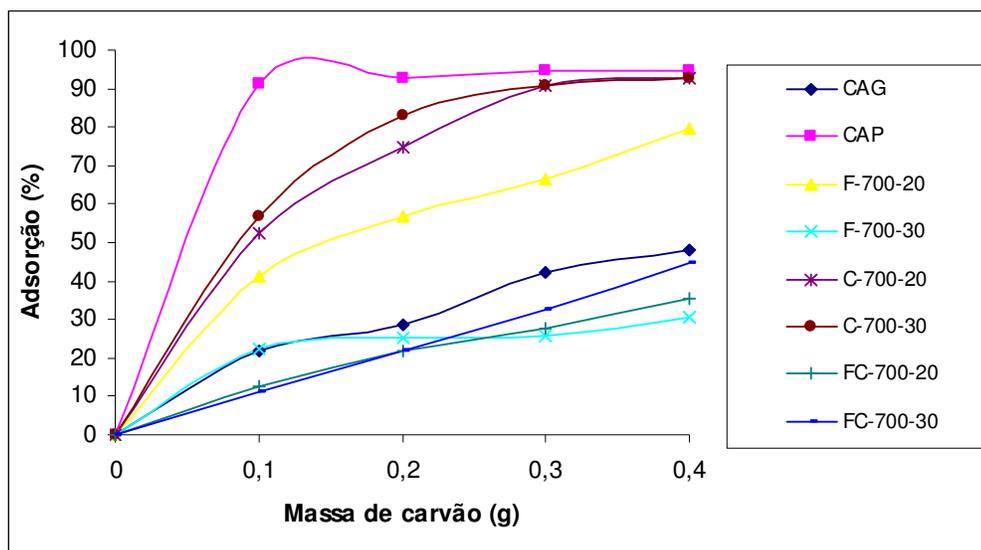


Figura 27 - Curvas de adsorção de azul de metileno do carvão produzido no ensaio de 700 °C

Comparando os resultados obtidos com os farelos com os resultados obtidos anteriormente com a torta de girassol, observa-se que, para uma mesma condição de produção de carvão, obteve-se maior adsorção de azul de metileno com a casca. Neste caso, comparando o farelo com casca (FC) com a torta de girassol moída (TGM), os resultados foram semelhantes, apesar de a TGM apresentar um alto teor em óleo residual.

3.2.2.2 Índice de iodo

O índice de iodo do carvão produzido a partir do farelo, casca e farelo com casca, mostrou que houve adsorção de iodo, porém, em valores menores que os obtidos com a torta de girassol (TGM e TGNM), ambos experimentos foram submetidos às mesmas condições de queima, como mostra a Figura 28.

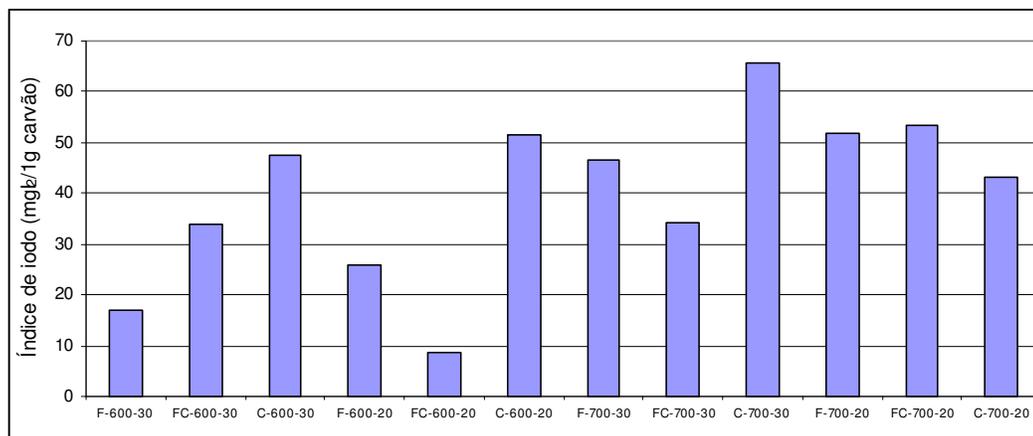


Figura 28 - Índice de iodo do carvão vegetal obtido a partir de farelo de girassol industrial

As amostras de carvão que menos adsorveram o iodo foram as obtidas do farelo e farelo com casca carbonizadas a 600 °C, da mesma forma que aconteceu no teste com azul de metileno. Desta forma, pode-se constatar que os parâmetros encontrados revelam que existe uma relação entre os resultados de adsorção do azul de metileno e os resultados de adsorção de iodo; no entanto, não para todas as amostras. Entende-se que, na queima, pode-se ter transformações que não são totalmente controladas inclusive em um ambiente que não é inerte.

Destaca-se, no entanto, que, quanto ao índice de iodo, a torta obtida em laboratório apresentou maior capacidade adsortiva. Isto pode estar relacionado ao alto teor de óleo presente na torta obtida por prensagem, pois quando há insaturações, estas adsorvem irreversivelmente o iodo e aumenta o índice obtido (Moretto, 1998). Com este resultado, foi possível supor que, no processo de queima, possam remanescer insaturações provenientes do óleo residual - o que não deixa de ser uma forma de atividade do carvão, que pode ser útil, dependendo da sua utilização em processos de tratamento de efluente ou outras aplicações.

Sabe-se, também, que um outro fator determinante para a qualidade do carvão é a quantidade de casca que está presente no resíduo sólido da extração de óleo. Nos processos de produção de óleo em que a casca é retirada antes da

prensagem, obtém-se um resíduo sólido (casca) que pode receber um destino diferenciado do restante da torta.

3.2.3 Ativação química do carvão vegetal produzido com farelo, farelo com casca e casca de semente de girassol

Em função da diferença de adsorção de iodo observada entre o resíduo vegetal obtido em laboratório e o fornecido pela empresa beneficiadora de grãos para obtenção de óleo, realizou-se a ativação química do carvão obtido dos farelos (F, FC e C), a fim de aumentar a sua atividade que nos testes de adsorção com azul de metileno, já havia sido satisfatória se, comparada com a do carvão comercial.

Os resultados de adsorção do carvão tratado com hidróxido de potássio estão apresentados nas Figuras 29 e 30.

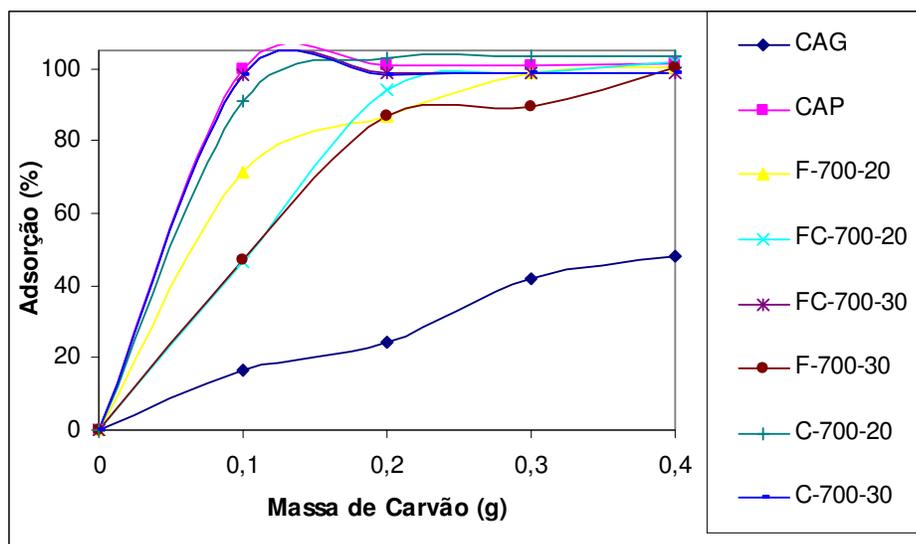


Figura 29 - Curvas de adsorção do carvão tratado com hidróxido de potássio produzido no ensaio de 700 °C

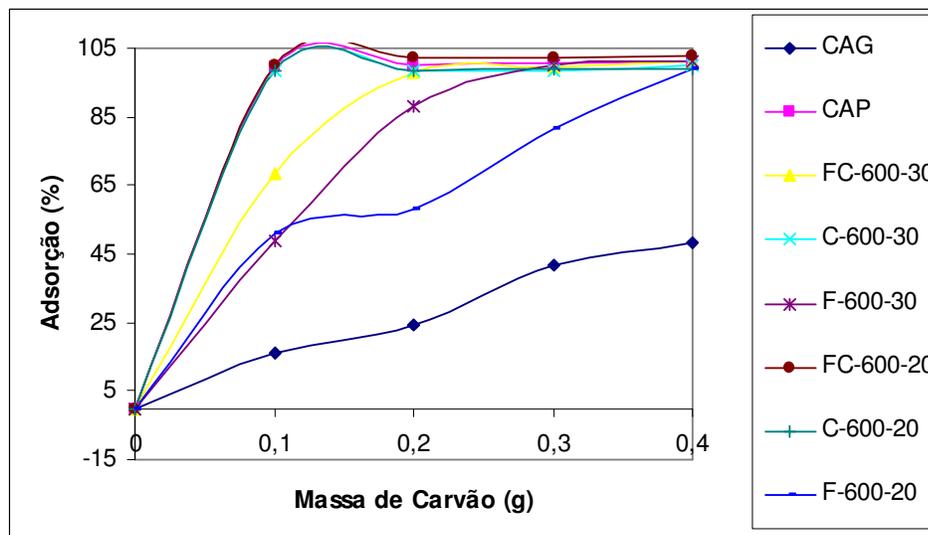


Figura 30 - Curvas de adsorção do carvão tratado com hidróxido de potássio produzido no ensaio de 600 °C.

Conforme os dados contidos nas Figuras 29 e 30, com a ativação química, todas as amostras de carvão preparadas adsorveram mais azul de metileno em relação às amostras não ativadas, o que leva ao entendimento, de acordo com a literatura, que houve um aumento da área de superfície específica.

Nas condições utilizadas neste trabalho, com a ativação química, foi possível aumentar a atividade, como mostra a Figura 31 em relação à ativação física para uma mesma condição. Para amostras de FC-700-30, obteve-se uma menor adsorção de azul de metileno quando ativados por processo físico, a 110 °C, por 24 h, e uma elevada adsorção com a ativação química. Observa-se que, com a amostra farelo com casca (FC), que apresenta baixo teor de fibras e alto teor de cinzas e proteínas, é necessário um tratamento químico para aumentar a área ativa deste carvão.

Com o carvão obtido a partir da casca, observa-se que já existe uma alta adsorção apenas com o tratamento físico, ou seja, com 0,1 g de carvão promove-se a remoção do azul de metileno presente na solução em 57% e com 0,4 g é possível a remoção de 93%. Após o tratamento químico, observa-se um aumento da remoção do azul de metileno para >98% com 0,1 g de carvão.

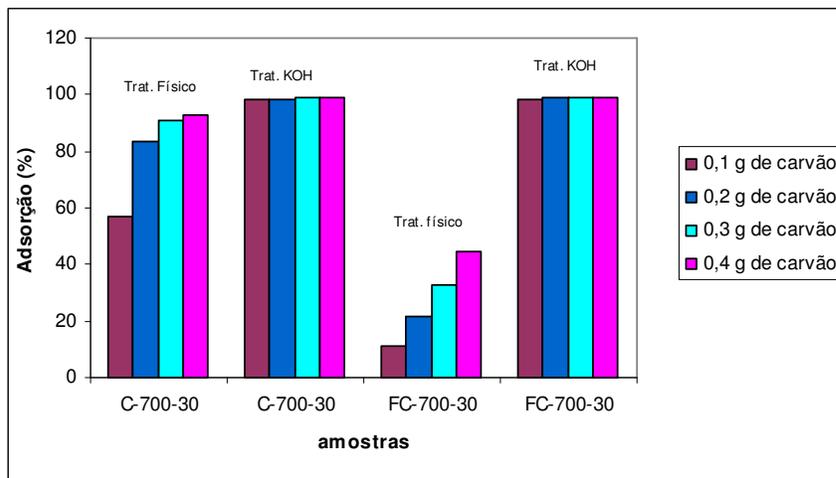


Figura 31 - Gráfico da adsorção de azul de metileno para amostras de carvão obtidas nas mesmas condições e ativadas por processo físico e por processo químico.

Por outro lado, o tratamento químico com KOH permite que o farelo com casca (FC), nas mesmas condições, possa remover o azul de metileno da solução com a mesma eficiência que o carvão obtido da casca.

Na Figura 32, demonstram-se os dados obtidos para índice de iodo das amostras de carvão antes da ativação com KOH (só ativação física) e após a ativação com KOH, sendo a adsorção bastante efetiva na casca com temperatura de 600 °C e 700 °C.

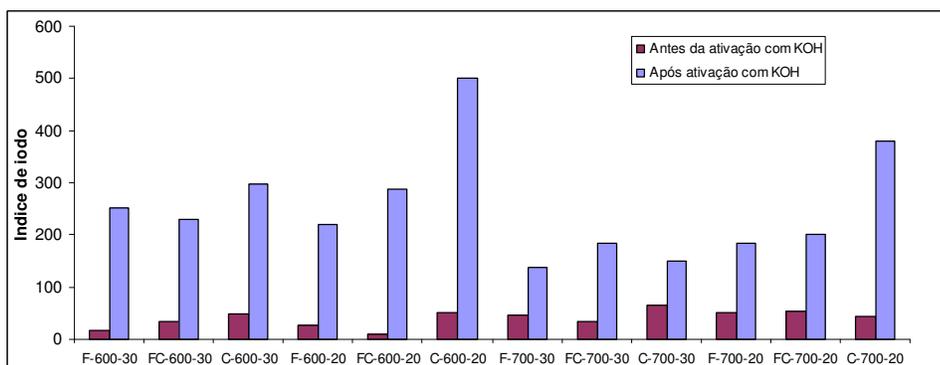


Figura 32 - Índice de iodo do carvão antes e após tratamento com KOH.

A partir dos resultados encontrados, e comparados na literatura, pode-se indicar que o carvão obtido da torta ou dos farelos, pode ser utilizado na adsorção de moléculas orgânicas, sendo que, dependendo da natureza destas moléculas, haverá maior ou menor interação. Esta interação será maior quando o carvão for originário de casca de semente de girassol, pois os testes realizados indicaram que têm maior quantidade de meso e micro poros e, apresenta eficiência na adsorção com tratamento físico – reafirma-se que o objetivo deste trabalho é mostrar a eficiência do método sem o uso de ativação química. A eficiência de um carvão ativado no tratamento de efluentes se deve à capacidade de adsorção e, quanto maior esta capacidade, menor será a quantidade de carvão necessária. Segundo a Activbras (2007) - empresa que fornece carvão vegetal ativado para diversos tipos de processos de tratamento de efluentes e de produção industrial - são recomendados 20 mg de carvão por litro de metil isoborneol, utilizado para avaliar atividade de carvão.

3.3 Produção de Compósitos termoplásticos

Os compósitos foram produzidos com TGMT, TGMNT, TGNMT, TGNMNT, F, FC e C utilizando-se, como matriz termoplástica, o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), virgem e pós-consumo. Na Figura 33, estão representados os compósitos obtidos com fase dispersa de TGNMT, TGMT e PELBD e a Figura 34 mostra um dos corpos de prova de PELBD/TGNMT utilizado nos ensaios mecânicos de tração e dureza e, no ensaio físico.

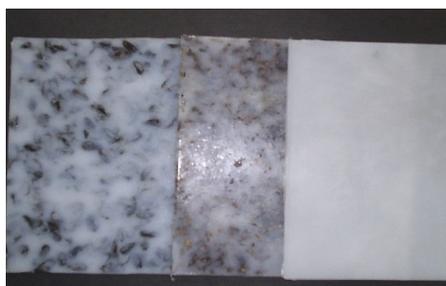


Figura 33 - Placas de amostras de compósitos de PELBD/TGNMT, PELBD/TGMT e polietileno puro (PELBD), respectivamente.



Figura 34 - Corpo de prova de PELBD/TGNMT para o ensaio mecânico de tração.

Observando-se as figuras 33 e 34, percebe-se que, na obtenção dos compósitos, a distribuição das fibras não foi uniforme, o que pode ser atribuído ao deslocamento do reforço na compressão das placas.

Verifica-se, também, que os compósitos apresentaram, em alguns pontos, a formação de bolhas e o não encapsulamento da matriz no reforço, o que poderia ser explicado pela presença de umidade e óleo no reforço.

3.3.1 Propriedades mecânicas dos compósitos termoplásticos

Os ensaios mecânicos conferem, ao material, as suas propriedades mecânicas frente ao comportamento sob a ação de esforços. Estas propriedades são expressas em função de tensões e deformações (Garcia et al., 2007).

Conforme Callister (2002), as características mecânicas de um compósito com fibras naturais dependem da intensidade com que uma carga aplicada ao material é transmitida, através da matriz para a fase fibra. Portanto, segundo o autor, o sinergismo matriz-fibra é muito importante para a amplitude dessa transferência de carga.

A análise da Figura 35 - onde estão representados os resultados do ensaio de tração, em relação ao módulo de elasticidade - aponta que as amostras constituídas com torta moída e não moída, tratada e não tratada com matriz pós consumo apresentaram módulo de elasticidade superior às demais em relação à matriz virgem, indicando assim uma melhor interação entre as fases nestes compósitos de matriz pós-consumo. Com relação ao tratamento da torta, pode-se observar que, para o compósito com TGNMT e TGNMNT, o valor do módulo se manteve inferior no caso de matriz pós consumo, sendo que, tanto no compósito de matriz virgem com TGNMNT como no compósito de matriz virgem com TGMNT, houve uma diminuição

no valor do módulo, indicando que a presença de óleo residual pode interferir no valor do módulo.

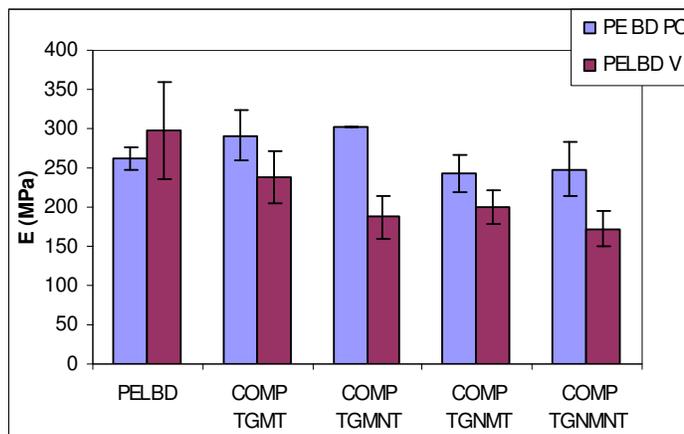


Figura 35 - Resultados do ensaio de tração - módulo de elasticidade.

Na Figura 36 são apresentados os resultados do ensaio de tração para os compósitos com girassol industrial. Analisando os dados, pode-se perceber variação pouco significativa nos módulos de elasticidade das amostras. Já a amostra com fase dispersa de farelo com casca apresentou uma interação maior, o que resultou em um maior módulo.

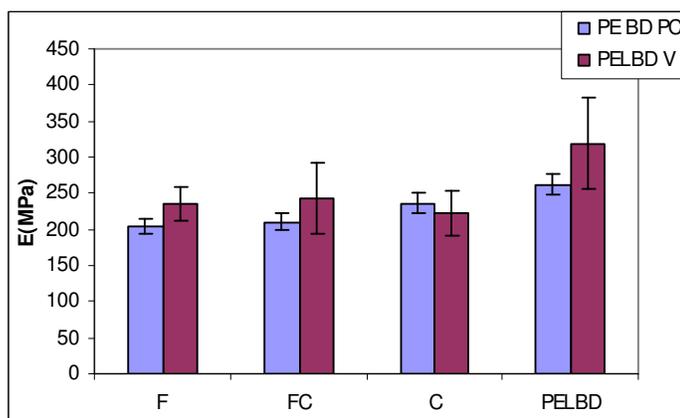


Figura 36 - Resultados dos ensaios de tração – módulo de elasticidade.

A Figura 37 apresenta os resultados de tensão máxima do ensaio de tração dos compósitos, com torta de girassol obtida no laboratório.

Observa-se que os compósitos constituídos de matriz virgem com torta de girassol moída, com e sem tratamento, e com torta de girassol não moída tratada, apresentaram praticamente a mesma resistência mecânica, indicando a importância da retirada do óleo residual da torta. Entendia-se que, a torta moída deveria ter apresentado maior resistência que a não moída, devido a melhor dispersão do reforço na matriz. Ainda, foi observado que as amostras com matriz pós-consumo apresentaram menor perda de resistência mecânica do que as amostras com matriz virgem e menor resistência para as amostras com fase dispersa não moída.

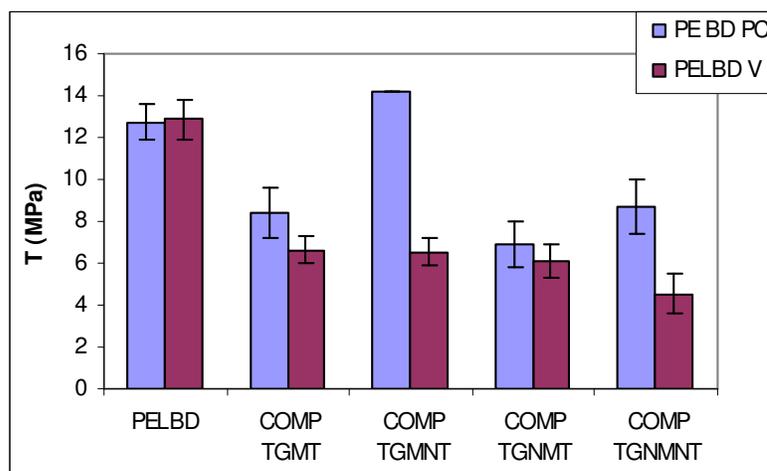


Figura 37 - Resultados de tensão máxima das amostras.

A Figura 38 contém os dados obtidos da tensão máxima do ensaio de tração dos compósitos de girassol industrial. As amostras de compósitos constituídas de matriz pós-consumo obtiveram praticamente a mesma resistência mecânica, assim como também ocorreu com as amostras de matriz virgem.

Na Figura 39 são apresentados os resultados do ensaio de dureza Shore D, dos compósitos com torta de girassol obtida no laboratório. Não foi observada variação significativa para a maioria das amostras, com exceção nas duas amostras em matriz pós-consumo com fase dispersa não moída, o que indica menor resistência à deformação.

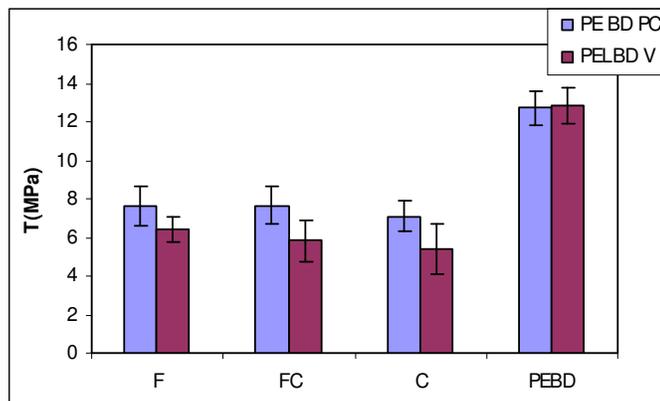


Figura 38 - Resultados de tensão máxima com farelo, farelo com casca e casca de girassol industrial.

Segundo Callister (2002), o aumento da resistência à deformação depende de uma ligação forte na interface matriz-fase dispersa, o que poderia ser melhorado para as amostras em matriz pós-consumo com fase dispersa não moída, aumentando-se a transferência da tensão aplicada na matriz para a fase dispersa.

Para o ensaio de dureza dos compósitos obtidos com girassol industrial, os dados estão representados na Figura 40, onde não se observa uma variação significativa. Assim, pode-se destacar que, em relação à matriz polimérica, os valores se mantiveram constantes.

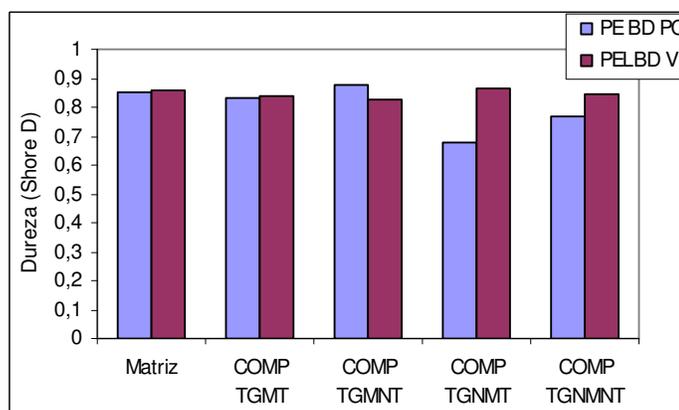


Figura 39 - Resultados de dureza superficial com torta de girassol obtida no laboratório.

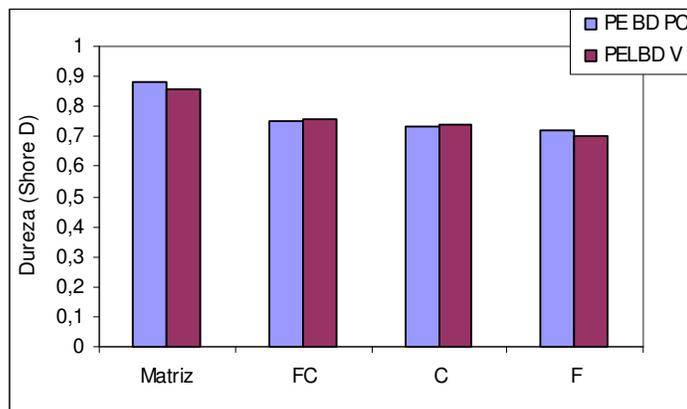


Figura 40 - Resultados de dureza com farelo, farelo com casca e casca de girassol industrial

Os resultados das propriedades mecânicas foram obtidos para compósitos termoplásticos, com 10% de fração mássica de reforço. Constatou-se que existem diferenças com relação aos materiais que contêm torta de girassol tratada e não tratada, moída e não moída. Este efeito não é tão pronunciado quanto aos obtidos por Rosman et al. (2000) em seu trabalho com fibra de côco, onde foram utilizados percentuais maiores de fração mássica de reforço.

3.3.2 Propriedade física dos compósitos termoplásticos

Na Figura 41 são apresentados os resultados de densidade, onde se comprovou uma diminuição desta grandeza para a maioria das amostras dos compósitos, apresentando exceções para as amostras com torta moída sem tratamento químico (extração com DCM). Essa maior densidade é explicada pela maior quantidade de óleo residual nas amostras. Entende-se que o tamanho das partículas praticamente não influenciou para este ensaio.

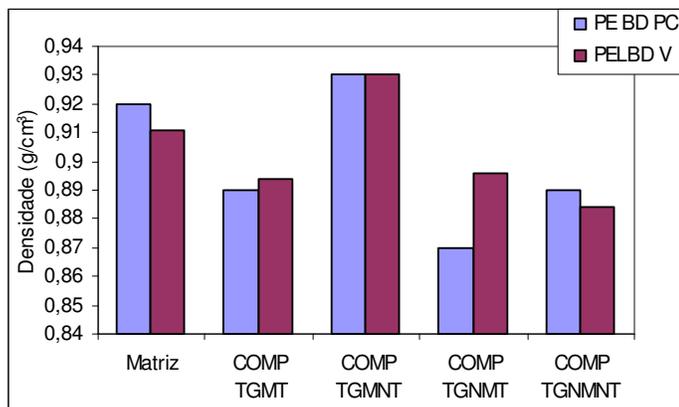


Figura 41 - Resultados do ensaio de densidade com torta de girassol obtida no laboratório.

A Figura 42 mostra os resultados obtidos no ensaio de densidade dos compósitos com farelo de girassol industrial.

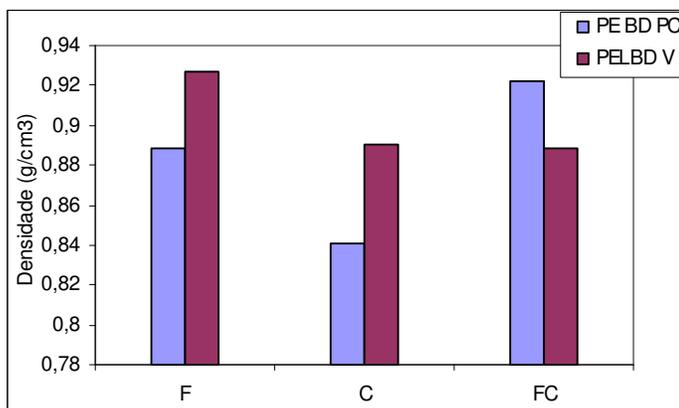


Figura 42 - Resultados do ensaio de densidade com farelo, farelo com casca e casca de girassol industrial

Observa-se que o farelo com matriz virgem apresentou uma elevação na densidade; embora o farelo tenha um baixo teor de óleo residual, o alto teor de umidade do mesmo poderia ter provocado a presença de bolhas, o mesmo ocorrendo para o farelo com casca em matriz pós-consumo. No ensaio de densidade, obtiveram-se melhores resultados com a casca em matriz pós-consumo.

CONCLUSÕES

Os estudos efetuados possibilitaram a obtenção e avaliação de compósitos e carvão ativado, proporcionando o aproveitamento de co-produtos da extração de óleo - uma das etapas da cadeia produtiva do biodiesel de óleo de girassol. Conforme os resultados alcançados nos ensaios de adsorção do azul de metileno e do iodo, a torta de girassol obtida no laboratório mostrou ser uma excelente matéria-prima para a produção de carvão ativado. Através da análise do uso do girassol industrial, percebe-se que a indústria, ao realizar a etapa de separação da casca de sementes de girassol, antes da extração do óleo, pode agregar maior valor aos produtos.

A casca mostrou-se um resíduo que tem características diferenciadas da torta e farelos, com potencialidade de uso na produção de carvão vegetal ativado.

O tratamento químico mostrou ser um método bastante eficaz para se obter um carvão mais ativo; porém, com o tratamento físico obteve-se uma boa adsorção indicando que, com baixa energia e sem ativantes químicos, tem-se um carvão ativado de qualidade e sem agredir o meio ambiente. A escolha do método vai depender da utilização do carvão.

Quanto ao processamento de compósitos poliméricos, concluiu-se, pela análise dos resultados alcançados, que é necessário o tratamento químico para a remoção, pelo menos parcial, do óleo residual na torta de girassol obtida no laboratório, uma vez que este fator contribuiu significativamente na resistência mecânica do compósito. Também foi observado que é mais adequado moer a torta, para que se obtenha uma homogeneidade na preparação do compósito e para a maior facilidade de adesão interfacial com a fase dispersa e a matriz.

O farelo de girassol industrial com matriz pós-consumo apresentou as melhores propriedades mecânicas.

Conclui-se que há necessidade de um estudo mais aprofundado em relação à utilização de atmosfera inerte e pulverização da torta antes e depois da carbonização.

A utilização de diferentes tipos de matriz polimérica, a variação da fração mássica da fase dispersa, a avaliação de interação da fase dispersa com a matriz, entre outros, foram aspectos determinantes na produção de compósitos, neste trabalho.

TRABALHOS FUTUROS

O trabalho realizado representa uma etapa inicial no uso de resíduos vegetais da cadeia produtiva do biodiesel para produção de materiais. Para continuidade será possível realizar:

- outras caracterizações da torta ou farelo de girassol;
- realizar a produção de carvão ativado ou compósitos a partir do resíduo vegetal de outras oleaginosas;
- aplicar o carvão ativado no tratamento de efluentes industriais;
- produzir compósitos a partir de outras matrizes poliméricas;
- utilizar um outro agente químico de ativação;
- analisar o desempenho ambiental e
- analisar o ciclo de vida;

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

BALBINOT, N. S. , SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza. RODRÍGUEZ, Adriane Lawisch Kappel, Fabricio Ivan; Utilização De Resíduos Vegetais Da Produção De Óleo De Girassol Para Produção De Carvão Vegetal In: 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006.

SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza ; Kappel, Fabricio Ivan ; RODRÍGUEZ, Adriane Lawisch ; BALBINOT, N. S. . Avaliação da produção de carvão ativado a partir da torta residual do processo de extração de óleo de girassol. In: 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006. p. 1-8.

BALBINOT, N. S. ; SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza ; RODRÍGUEZ, Adriane Lawisch ; Kappel, Fabricio Ivan ; Prediger, Mateus Henrique ; LARA, Luciano Roni Silva . Aproveitamento dos resíduos da produção de oleaginosas e da extração de óleo. In: XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2006, Punta Del Este. Anais do XXX Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2006. p. 1-6.

SCHNEIDER R. de C. de S., RODRIGUEZ A. L., MÄHLMANN C. M., BALBINOT N. RADKTE L., BERGONSKI R. Obtenção E Caracterização De Compósitos De Termoplásticos E Resíduos Da Produção De Óleo De Girassol. In: 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu. 17 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2006. p. 1-8.

REFERÊNCIAS

1. ActivBras Industrial Ltda. <http://www.activbras.com.br/> Acessado em 23/08/2007
2. Alcaide, M.E.; Yáñez Ruiz, D.R.; Moumen, A.; Martín García, A.I. Ruminant degradability and in vitro intestinal digestibility of sunflower meal and in vitro digestibility of olive by-products supplemented with urea or sunflower meal. Comparison between goats and sheep. *Animal Feed Science and Technology*, v. 110, p. 3–15, 2003.
3. Alphacarbo Industrial Ltda, Carvão ativado, origem e características, <http://www.alphacarbo.com.br/> Acessado em: 23/08/2007
4. Andinata, D.; Daud, W.M.A.W.; Aroua, M.K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 , *Bioresource Technology*, v.98, p.145-149, 2007
5. Andjelkovic, D.D.; Valverde, M.; Henna, P.; Li, F.; Larock, R.C. Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils-Synthesis and their structure – Properties relationships, *Polymer*, v. 46, p.9674-9685, 2005.
6. AOAC International Guidelines for Laboratories Performing Microbiological and Chemical Analyses of Food and Pharmaceuticals, AOAC, 1990
7. Bange, M.; Hammer, G.; Rickert, K. Physiological determinants of potential yield of sunflower. In: International Sunflower Conference, 14., 1996. Beijing/Shenyang. Proceedings... Beijing: Liaoning Academy of Agricultural Sciences, 1996. v.1, p.570-575.
8. Bernardo, E.C.; Egashira, R. and Kawasaki, J. Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. *Carbon* v.35, n. 9, p.1217-1221, 1997.
9. Bevitori, R.; Balla, A.J. Época de semeadura de girassol para o Estado de Goiás. In: Reunião Nacional De Pesquisa De Girassol, 11., 1995. Goiânia. Resumos. Londrina: Embrapa/IAC, 1995. p.21.
10. Bonelli, C.M.C.; Elzubair, A.; Suarez, J. C. M. et al. Thermal, mechanical and morphological behavior of recycled high-density polyethylene reinforced with piassava fiber. *Polímeros*, v.15, n.4, p.256-260, 2005.

11. Boonamnuyvitaya, V.; Sae-ung, S.; Tanthapanichakoon, W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology*, v. 42, p. 159–168, 2005.
12. Brahmakumar, M; Pavithran, C. ; Pillai, R.M. Coconut fibre reinforced lyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. *Composites Science and Technology* v.65, p. 563–569, 2005.
13. Campost, T.; Canéchio, V.; Principias Culturas II; 2a ed., Instituto Campineiro de Ensino Agrícola: São Paulo, 1973.
14. Carter, J.F. – Potencial of flaxseed and flaxseed oil in baked goods and other products in human nutrition. *Cereal Foods World*, v. 38, p. 753-759, 1993.
15. Castiglioni, V. B. R. et al. Composição de Ácidos graxos em Girassol e suas Variações em Diferentes Zonas Agroecológicas. XII Reunião Nacional de Pesquisa de Girassol, 12., 1997, Campinas. Resumos...Campinas: Fundação Cargill, 1997. p.31-33.
16. Cechi, H. M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos, Ed. Unicamp, 2 ed., 2003.
17. Cholary, L.; Giayetto, O.; Neumann, E.C. 1985. Épocas de siembra: efectos sobre el desarrollo, morfología, componentes del rendimiento y producción de girasoles de ciclos diferenciados. In: International Sunflower Conference, 10., 1985. Mar del Plata. Proceedings... Buenos Aires: ASAGIR, 1985. v.1, p.155-160.
18. Corcho-Corral, B.; Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Gómez-Serrano, V.; Macías-García, A.; Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄—Chemical activation. *Applied Surface Science*, 2005.
19. Costa, M.C.R. da; Silva, C.A. da; Fonseca, N. A. N.; Pinheiro, J. W.; Souza, N.E.de; Visentainer, J.V.; Belé, J. C.; Borosky, J. C.; Mourinho, F.L.; Agostini, P da S. Utilização da Torta de Girassol na Alimentação de Suínos nas Fases de Crescimento e Terminação: Efeitos no Desempenho e nas Características de Carcaça. *R. Bras. Zootec.*, v.34, n.5, p.1581-1588, 2005.
20. Coutinho, A.R.; Barbieri, F.C.; Pavani, P.A. “Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose”, In: 2º Encontro brasileiro de adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor), p.139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.
21. Daros, E.; Junior R., P. Resposta do girassol à época de semeadura, no primeiro planalto paranaense, safra 92/93. In: Reunião Nacional De Pesquisa De Girassol, 10., 1993. Goiânia. Resumos...Campinas: IAC/Embrapa, 1993. p.67.
22. Dereje M., Udén P., The browsing dromedary camel II. Effect of protein and energy supplementation on milk yield, *Animal Feed Science and Technology*, v. 121, p.309–317, 2005.
23. Dominguez, H., Sineiro, J.; Ntiieez, M. J.; Lema, J. M., Enzymatic treatment of sunflower kernels before oil extraction. *Food Research International*, v.28, n.6, p. 531-545, 1996.

24. Durán-Valle, C. J., Gómez-Corzo, M., José P.-V. and Serrano, V. G. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* v.73, p.59–67, 2005.
25. Ferraz, A. C.; Pereira, L. F.; Ribeiro, R. L.; Wolfman, C.; Medina, J. H.; Scorza, F. A.; Santos, N. F.; Cavalheiro, E. A.; Cunha, C. da; *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, v.65, n.4, p.53-59, 2000.
26. Freitas, S. M.de; Fredo, C.E. Biodiesel a base de óleo de mamona: algumas considerações. *Revista informações econômicas*, SP, v.35, n.1, 2005.
27. Garcia, A.; Spim, J. A.; Santos, C. A. *Ensaio dos Materiais* - ed. LTC, Rio de Janeiro-RJ, 2007.
28. Girgis, B.S.; Yunis, S.S.; Soliman, A.M.; Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, v.57, p. 164–172, 2002.
29. Güner, F.S.; Yagci, Y.; Erciyas, A.T. Polymers from triglycerides oils. *Prog. Polym. Sci.*; v.31, p.633-670, 2006.
30. Hameed, B.H.; Din, A.T.M.; Ahmad, A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, p.819-825, 2007.
31. Hasan M.R., Macintosh D.J., Jauncey, K. Evaluation of some plant ingredients as dietary protein sources for common carp (*Cyprinus carpio* L.) fry, *Aquaculture*, v. 151, p.55-70, 1997.
32. Hayashi, J.; Horikawa, T.; Muroyama K.; Gomes V.G. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 55, p.63-68, 2002.
33. Ichcho, S.; Khouya, E.; Fakhi, S.; Ezzine, M.; Hannache, H.; Pallier, R.; Naslain, R. Influence of the experimental conditions on porosity and structure of adsorbents elaborated from Moroccan oil shale of Timahdit by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials A* . v.118 ,p. 45–51, 2005.
34. Ishizaki, M. H.; Visconte, L. L. Y.; Furtado, C. R. G. et al. Mechanical and morphological characterization of polypropylene and green coconut fiber composites: influence of fiber content and mixture conditions. *Polímeros*, v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006.
35. Kannan, N.; Sundaram, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments* v.51, p. 25–40, 2001.
36. Liversidge, R. M. Lloyd, G. J. Wase D. A. J. and Forster, C. F., Removal of Basic Blue 41 dye from aqueous solution by linseed cake, *Process Biochemistry* Vol. 32, No. 6, pp. 473-477, 1997.
37. Lua, A.C.; Yang T. Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 276 , p. 364–372, 2004.
38. Martínez, M. J. B.; Lozano-Castelló, E.; Morallón, E.; Cazorla-Amoró, D.; Linares-Solano, A. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon* v.44, p. 2642–2651, 2006.

39. Merrien, A.; Milan, M.J. *Physiologie du Tournesol*. Paris: CETIOM, p. 66 1992.
40. Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Taylor & Francis Group, 2005.
41. Moreno, R.M.; Albuquerque Júnior, E.C.; Franco, T.T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2006.
42. Moretto, Eliane; Fett, Roseane, *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na Indústria de alimentos*, São Paulo: Livraria Varela, 1998.
43. Natale, F. Di; Lancia, A.; Molino, A.; Musmarrab, D. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. F. Di Natale et al. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, p.245, 2007.
44. Oliveira, M.D.S. Composição bromatológica de rações completas peletizadas com diferentes relações concentrado: volumoso, contendo torta de girassol. *Veterinária Notícias*, Univ. Fed. Uberlândia, v.10, n.1, 2004.
45. Önal, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials B137*, p. 1719–1728, 2006.
46. Orliac, O.; Rouilly, A.; Silvestre, F.; Rigal, L. Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. *Industrial Crops and Products* v.18, p. 91-100, 2003.
47. Orliac, O.; Rouilly, A.; Silvestre, F.; Rigal, L. New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. *Bioresource Technology* v. 97, p. 553–561, 2006.
48. Peres, J.R.R.; Junior, E.F.; Gazzoni, D.L. – Biocombustíveis Uma Oportunidade para o Agronegócio Brasileiro. *Revista de Política Agrícola*, Ano XIV, n.1, Jan./Fev./Mar., 2005.
49. Pina, M.; Severino, L. S.; Beltrão, N. E. M.; Villeneuve, P.; Lago, R. Novas Alternativas de Valorização para Dinamizar a Cultura da Mamona no Brasil. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, Brasília, v.22, n.2, p.453-462, maio/ago. 2005.
50. Qada, E.N.E.; Allen, S.J.; Walker, G.M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal* v.124, p.103–110, 2006.
51. Ramos, J.G. Efeito de seis épocas de plantio em três híbridos de girassol, em Senador Canedo, Estado de Goiás. In: *Reunião Nacional De Pesquisa De Girassol*, 11, 1995. Goiânia. Resumos... Goiânia: Embrapa/CNPAF; EMGOPA, 1995, p. 23.
52. Regost C.; Arzel J.; Robin J.; Rosenlund G.; Kaushik, S.J. Total replacement of fish oil by soybean or linseed oil with a return to fish oil in turbot (*Psetta maxima*) 1. Growth performance, flesh fatty acid profile, and lipid metabolism, *Aquaculture*, v.217, p.465–482, 2003.

53. Reverchon, E.; Marrone, C.; Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils. *Journal of Supercritical Fluids*, v.19, p.161, 2001.
54. Rizzardi, M.A.; Milgiorança, M.E. Reação de cultivares de girassol à época de semeadura no planalto médio rio-grandense. In: Reunião Nacional De Pesquisa De Girassol, 10., 1993. Goiânia. Resumos... Campinas: IAC/Embrapa, 1993, p.55-56.
55. Rodrigues, M. M. ; Pons, E. L. ; Schneider, R. de C. de S. ; Kist, L. T. ; Caramão, E. B. ; Martinelli, M. . Otimização Da Extração Do Óleo De Mamona (Ricinus Communis). In: VII Encontro De Química da Região Sul, 1999, Tubarão/SC. Livro de Resumos, 1999.
56. Rouilly, A. Orliac, O. Silvestre, F., Rigal L., New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake, *Bioresource Technology*, v.97, p. 553–561, 2006.
57. Rowell, R.M.; Sanadi, R.A.; Caufield, F.D.; Jacobson, E.R. Utilization of natural fibers in plastic composites problems and opportunities. In: International Symposium on Lignocellulosics-Plastics Composites, 1, São Paulo, mar. 1996.
58. Sampelayo, M.R.S.; Amigob, L.; Aresc, J.L.; Sanza, B.; Boza, J. The use of diets with different protein sources in lactating goats: Composition of milk and its suitability for cheese production. *Small Ruminant Research* v. 31, p. 37-43, 1998.
59. Sangoi, L.; Kruse, N.D. Comportamento de cultivares de girassol em diferentes épocas de semeadura no planalto catarinense. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.28, n.1, p.81-91, 1993.
60. Sangoi, L.; Silva, P.R.F. Época de semeadura em girassol. II. Efeitos no índice de área foliar, incidência de moléstias, rendimento biológico e índice de colheita. *Lavoura Arrozeira*, Porto Alegre, v.36, n.362, p.6-13, 1985.
61. Santos, R.C. dos. Viabilização tecnológica do amendoim para a Região Nordeste. Campina Grande: Embrapa – Algodão, 1996 (Documento 48)
62. Schneider, R. C. S. Produção, extração e caracterização de óleo de rícino. Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da UFRGS, 2003.
63. Scientific American Brasil – Matéria; Artigo: Aposta no Biodiesel , Edição n.53, out/2006.
64. Sentelhas, P.C.; Nogueira, S.S.S.; Pedro Júnior, M.; Santos, R.R. Temperatura-base e graus-dia para cultivares de girassol. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*, Santa Maria, v.2, n.1, p. 43-49, 1994.
65. Senthilkumaar, S.; Varadarajan, P.R.; Porkodi, K.; Subbhuraam, C.V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 284, p. 78–82, 2005.
66. Sentorun-Shalaby, Ç.; Uçak-Astarlioglu, M. G.; Sarici, Ç. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 88, p. 126–134, 2006.
67. Severino, L.S. O que Sabemos Sobre a Torta de Mamona, ISSN 0103 – 0205. Campina Grande, PB. 2005.
68. Silva, M. N. da. A cultura do Girassol Jaboticabal, FUNEP, 1990, p. 67.

69. Snape, J. B.; Nakajima, M., Processing of Agricultural Fats and Technology Oils using Membrane. *Journal of Food Engineering*, v. 30 , p. 1-41, 1996.
70. Su, W.; Zhou L.; Zhou Y. Preparation of microporous activated carbon from coconut shells without activating agents. *Carbon*, v.41, p. 861-863, 2003.
71. Suja, K.P.; Abraham, J.T.; Thamizh, S. N.; Jayalekshmy, A.; Arumughan, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry*, v. 84, p. 393–400, 2004.
72. Taylor, S. T.; Eller, F. J.; King, J. W.; A comparison of oil and fat content in oilseeds and ground beef-using supercritical fluid extraction and related analytical techniques. *Food Research International*, v.30, n.5, p.365, 1997.
73. Trugilho, P. F.; Silva, J.R.M.da; Mori, F.A.; Lima, J.T.; Mendes, L.M.; Mendes, L.F. B. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial de amostragem em clones de eucalyptus ; *Cerne, Lavras*, v. 11, n. 2, p. 178-186, abr./jun. 2005.
74. Tsai W.T.; Chang C.Y.; Lee S.L. Preparation and characterization of activated carbons from corn cob, 1997.
75. Tseng, R.L.; Tseng, S.K. Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption. *Journal of Hazardous Materials B136*, p. 671–680, 2006.
76. Ungaro, M.R.G.; Maeda, J.A.; Santos, R.R. Relation between planting and harvest dates and sunflower “seed” dormancy. In: *International Sunflower Conference*, 13., Pisa, 1992. *Proceedings Pisa: International Sunflower Association*, 1992, v.1, p.447-452.
77. Wambua, P.; Ivens, J.; Verpoest, I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1259–1264, 2003.
78. Wu, F.C.; Tseng, R.L. Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.294, p. 21–30, 2006.
79. Yorgun, S.; Sensöz S.; Koçkar O. M. Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 60, p. 1–12, 2001.
80. Zhang, T.; Walawender, W.P.; Fan, L.T.; Fan, M.; Daugaard, D.; Brown, R.C. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, v.105, p. 53–59, 2004.

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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