

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

MAYKE OCHNER CASATI

**UTILIZAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADSORVENTE NA
CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA**

**Bagé
2017**

MAYKE OCHNER CASATI

**UTILIZAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADSORVENTE NA
CLARIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Valéria Terra
Crexi

Coorientador: Prof. Dr. Marcilio Machado
Morais

**Bagé
2017**

MAYKE OCHNER CASATI

**UTILIZAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADSORVENTE NO
PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 11 dezembro de 2017.

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Valéria Terra Crexi
Orientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. Marcílio Machado Morais
Coorientador
UNIPAMPA

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
UNIPAMPA

Prof. Dr. Paulo Fernando Marques Duarte Filho
UNIPAMPA

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

C336u Casati, Mayke Ochner
Utilização de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na clarificação de óleo de
soja / Mayke Ochner Casati.
93 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade Federal do Pampa,
ENGENHARIA DE ALIMENTOS, 2017.
"Orientação: Valéria Terra Crexi".

1. Branqueamento de óleo de soja. I. Título.

Dedico este trabalho a minha família que sempre me apoiou e principalmente a Prof^a Valéria e ao Prof. Marcílio, que tanto ajudaram para a conclusão e o sucesso do mesmo.

AGRADECIMENTO

Profª Valéria e Prof. Marcílio, primeiramente gostaria de pedir desculpas pelos apuros e correções em cima da data de entrega. Foi corrido, 43 créditos no ultimo semestre não é fácil. Mas nós conseguimos! E sem vocês, nada disto teria se tornado possível. Obrigado por me ampararem e me moldarem, agregando tanto conhecimento nesse tempo TCCendo juntos. Não poderia ter escolhido melhores orientadores.

À minha família, gostaria de agradecer o suporte, as infinitas orações e velas acendidas pela mãe nas provas, no TCC, em trabalhos ou qualquer situação que eu dizia “vai ser tenso hoje”. Deus me ajudou muito através das suas velinhas mãe. Espero que não tenha acabado com o estoque de Paranacity. Ao pai, que sempre torceu e me ajudou financeiramente, nada disso teria sido possível sem seu apoio. Os momentos onde eu me desesperei, vocês se mostraram os mais compreensíveis e me confortaram. Eu jamais terei como agradecer tudo o que fazem por mim. Meu amor por vocês é maior do que tudo nessa vida.

Aos meus avós, que sempre torceram e que sonharam que esse dia chegaria, eu fico imensamente feliz em dizer que chegou e poder proporcionar um pouco de orgulho para eles em retribuição de todo o orgulho que eles me dão.

Aos amigos que estiveram presentes aqui comigo, primeiramente me desculpem pelas oscilações de humor e pelas vezes que não pude sair com vocês. Foi bem corrido, já posso me inscrever na Fórmula 1. Renata, Clóvis, Erick, Bruno, Nathieli, Stéfanie, Luiza, Thanise, Camila, Lucas, Eduardo, Rafa, Isaac e vários outros, obrigado por toda a ajuda e suporte emocional nesses dias. Vocês foram a minha família aqui, e me deram todo o carinho que eu precisei.

Aos professores do curso de Engenharia de Alimentos da Unipampa, queria deixar meus agradecimentos por todo o conhecimento transpassado. Vocês são os principais responsáveis pelo profissional que me tornarei e prometo honra-los fazendo sempre meu melhor. Em especial a professora Ana Paula Manera, gostaria de agradecer a mãe que se tornou. Sempre presente disposta a ajudar e lutar por seus “filhos” acadêmicos. Célio ganhou alguns filhos ao casar contigo em Soberana.

Aos queridos Diegho e Candice, que tanto me ajudaram nas correrias com as análises do TCC. Hoje ele está pronto graças à paciência e dedicação que tiveram comigo. Muito obrigado.

As minhas primas Ana, Tata e Mari e ao meu quarteto Vizinha, Mih e Ana, muito obrigado pelo apoio, mesmo longe. A saudade foi tão desesperadora na maioria dos momentos, mas vocês sempre me confortaram e apoiaram nas minhas decisões. Obrigado por se fazerem presentes e desculpa pelas vezes que me fiz ausente.

Por fim, agradeço a Deus constantemente. Mas ainda peço, todos os dias, que as pessoas citadas acima, possam desfrutar da felicidade, da vida. Que eu possa retribuir ao menos uma parcela de tudo que fizeram por mim. Vocês estarão sempre no meu coração, e não há quem os tire de lá. Obrigado, amo vocês!

“Qualquer ação já é melhor que o mais completo dos planos”.

Autor Desconhecido

RESUMO

A cultura da soja está amplamente difundida no agronegócio brasileiro e é um dos principais grãos produzidos no país, sendo responsável por grande parte da economia gerada pela agricultura. Dentre suas formas de comercialização, o óleo de soja é a forma mais encontrada no Brasil. Para que o óleo de soja possa ser comercializado, este deve ser refinado a fim de remover impurezas e compostos indesejáveis presentes no óleo bruto. O branqueamento é uma etapa do refino que tem por objetivo remover pigmentos e compostos de oxidação, na qual são adicionados terras clarificantes e carvão ativado. Outra considerável fonte de empregos e de grande importância para a economia são as usinas sucroalcooleiras, sendo o Brasil o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Na produção de açúcar e álcool, é gerada uma grande quantidade de bagaço de cana-de-açúcar. Recentes pesquisas apontam o grande potencial dessa biomassa como adsorvente em alguns processos, como na purificação de ar, água e efluentes. Neste contexto, no presente trabalho foram produzidos adsorventes a partir do bagaço de cana-de-açúcar, os quais foram aplicados no processo de branqueamento do óleo de soja neutralizado. Os adsorventes produzidos foram caracterizados por ensaios físicos, térmicos (TGA), de microscopia (MEV) e químicos (composição centesimal). O óleo neutralizado e os óleos branqueados foram caracterizados quanto ao índice de peróxidos, a acidez, ao TBA e a cor. Os ensaios de adsorção (clarificação) foram realizados com o bagaço moído e seco e ativado quimicamente com H_3PO_4 (60%), NaOH (49%), H_2SO_4 (41% e 70%) e NH_4OH (9%). A partir dos resultados obtidos verificou-se que não houve redução de peróxidos no óleo clarificado, sendo que o melhor resultado de remoção dos pigmentos e dos compostos de oxidação secundários foi com o bagaço ativado com o H_3PO_4 (60%). Assim, foi realizada a ativação térmica do bagaço impregnado com H_3PO_4 (60%) e do bagaço de cana moído e seco para a produção de carvão ativado. A ativação térmica foi realizada em um reator adaptado a um forno mufla, sob atmosfera inerte de nitrogênio, até a temperatura de 400°C. Os dois tipos de carvão ativado produzidos foram utilizados na clarificação do óleo de soja neutralizado. Para fins comparativos, realizou-se também a clarificação do óleo de soja com adsorventes comerciais utilizados industrialmente (mistura de terras clarificantes e carvão ativado). Verificou-se que o óleo clarificado com carvão ativado quimicamente e termicamente apresentou bons

resultados. Este adsorvente removeu peróxidos na mesma proporção que os adsorventes comerciais, e reduziu os teores de compostos de oxidação em mais de 80%, valor este quatro vezes maior do que quando comparado com o desempenho das terras clarificantes. Com relação à acidez, ambos adsorventes apresentaram resultados similares, reduzindo esse parâmetro em aproximadamente 30%, não havendo diferença significativa entre os tratamentos a um nível de significância de 95%. Com relação à cor do óleo clarificado, os tratamentos com o carvão ativado produzido e a mistura dos adsorventes comerciais forneceram resultados semelhantes.

Palavras-Chave: adsorção, óleo, bagaço, soja, oxidação, MEV, TGA.

ABSTRACT

Soybean cultivation is widespread in Brazilian agribusiness and it is one of the main grains produced in the country, accounting for the biggest part of the economy generated by agriculture. Among its forms of commercialization, soybean oil is the most common product found in Brazil. In order for the soybean oil to be marketed, Crude soybean oil must be refined in order to remove its impurities and undesirable compounds, then soybean oil can be sold. Bleaching is a step of refining which aims to remove pigments and oxidation compounds, then clarifying earths and activated carbon are added. The sugar and ethanol mills have great importance for the economy, because they are an important source of jobs. Brazil is the biggest producer of sugarcane in the world. In the production of sugar and alcohol, a large amount of sugarcane bagasse is generated. Recent researches indicate the potential of this biomass as adsorbent in some processes, for example, in the purification of air, water and effluents. For this reason, this work aimed to produce adsorbents from the sugarcane bagasse and apply them in the bleaching process of the neutralized soybean oil. The adsorbents were characterized by physical, thermal (TGA), microscopic (SEM) and chemical (centesimal composition) assays. The neutralized oil and the bleached oils were characterized for peroxide value, acidity, TBA and color. The assays of adsorption were performed with the ground and dried bagasse and chemically activated bagasse with H_3PO_4 (60%), NaOH (49%), H_2SO_4 (41% and 70%) and NH_4OH (9%). Evaluating the results, it was verified that there was no reduction of peroxides in the clarified oil, and the bagasse activated with H_3PO_4 (60%) was the best assay to remove pigments and secondary oxidation compounds. Thus, the activated carbon was produced using thermal activation of the bagasse impregnated with H_3PO_4 (60%) as well as of the dried and ground sugarcane bagasse. The thermal activation was made in a reactor adapted to a muffle furnace, under an inert atmosphere of nitrogen, until the temperature of 400°C . The two types of activated carbon produced were used in the clarification of the neutralized soybean oil. For comparative purposes, soybean oil clarification was also accomplished with commercial adsorbents used in industries (blending of clarifying earths and activated carbon). It was observed good results using chemical and thermally activated carbon to the oil clarification. This adsorbent removed peroxides in the same proportion as the commercial adsorbents and reduced the content of

oxidation compounds by more than 80%. This reduction was four times higher than the results noted using clarifying earths. Regarding acidity, both adsorbents presented similar results, reducing this parameter by approximately 30%, and no significant difference was detected between treatments at a significance level of 95%. Regarding color of the clarified oil, the treatments with the activated carbon produced and the mixture of the commercial adsorbents exhibited similar results.

Keywords: adsorption, oil, bagasse, soy, oxidation, SCEM, TG.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1		
2		
3	Figura 1 - Estrutura molecular do alpha tocoferol.	25
4	Figura 2 - Fluxograma da preparação do grão pré-extração.	28
5	Figura 3 - Fluxograma das etapas de refino do óleo de soja.	30
6	Figura 4 - Extração de lecitina e degomagem do óleo de soja.	31
7	Figura 5 - Reação de saponificação entre um ácido graxo e uma base (hidróxido de	
8	sódio).....	32
9	Figura 6 - Estrutura molecular do carotenoide presente no óleo de soja (Beta-	
10	Caroteno).	33
11	Figura 7 - Etapas do branqueamento do óleo de soja.	34
12	Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura: (A) fibra do bagaço de cana-de-	
13	açúcar; (B) carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar à 800°C.	42
14	Figura 9 - Classificação dos poros quanto a forma: (A) poros abertos; (F) poros	
15	fechados; (T) poros de transporte; (G) poros gaiolas.	44
16	Figura 10 - Distribuição nacional das usinas produtoras de álcool a partir de cana-de-	
17	açúcar.....	46
18	Figura 11 - Bagaço de cana-de-açúcar seco.	51
19	Figura 12 - Bagaço de cana-de-açúcar seco e moído.	52
20	Figura 13 - Fluxograma da ativação química do bagaço de cana-de-açúcar.	53
21	Figura 14 - Fluxograma do processo de produção do carvão ativado de bagaço de	
22	cana-de-açúcar.	54
23	Figura 15 - Sistema para pirólise composto pela mufla (1), reator (2), entrada do	
24	nitrogênio (3) e saída dos gases da pirólise (4).	55
25	Figura 16 - Reator utilizado para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.....	56
26	Figura 17 - Fluxograma do processo de clarificação do óleo de soja	57
27	Figura 18 - Globo de cores representativo da escala CIElab.....	61
28	Figura 19 - Curva de perda de massa em função da temperatura realizada por	
29	análise TGA no bagaço de cana-de-açúcar moído e seco.	68
30	Figura 20 - Taxa de degradação em função da temperatura obtida por TGA para o	
31	bagaço de cana-de-açúcar moído e seco.	69
32	Figura 21 - Curva de perda de massa pelo aumento de temperatura obtido por TGA	
33	de bagaço de cana-de-açúcar ativado com H ₃ PO ₄ (60%).	70

34	Figura 22 - Taxa de degradação em função da temperatura obtida por TGA para o	
35	bagaço de cana-de-açúcar ativado com H_3PO_4 60%.....	71
36	Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Varredura do bagaço de cana de açúcar moído	
37	com um grau de magnitude de 50 vezes.	74
38	Figura 24 - Microscopia Eletrônica de Varredura do bagaço de cana-de-açúcar	
39	moído e ativado com ácido fosfórico 60% com grau de magnitude de 50 vezes.	74
40	Figura 25 - Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão ativado termicamente	
41	com grau de magnitude de 50 vezes.	75
42	Figura 26 - Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão ativado quimicamente e	
43	termicamente com grau de magnitude de 50 vezes.	75
44	Figura 27 - Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura do bagaço de cana-de-	
45	açúcar moído, com grau de magnitude de 400 (A) e 1000 (B) vezes.....	76
46	Figura 28 - Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura do bagaço de cana-de-	
47	açúcar moído e ativado com ácido fosfórico 60%, com grau de magnitude de 400 (A)	
48	e 1000 (B) vezes.	77
49	Figura 29 - Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura do carvão ativado	
50	termicamente com grau de magnitude de 400 (A) e 1000 (B) vezes.....	77
51	Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura do carvão ativado	
52	quimicamente e termicamente com grau de magnitude de 400 (A) e 1000 (B) vezes.	
53	78
54	Quadro 1 - Diferenças entre adsorção química (quimissorção) e física (fisissorção)	
55	40
56	Quadro 2 - Levantamento de estudos realizados com o princípio da técnica de	
57	adsorção.....	41
58	Quadro 3 - Levantamento de pesquisas realizadas com uso de carvão ativado de	
59	bagaço de cana-de-açúcar.....	49
60		

LISTA DE TABELAS

61

62

63	Tabela 1 - Composição química básica do grão de soja.	24
64	Tabela 2 - Quantidade dos componentes presentes no óleo de soja bruto.	29
65	Tabela 3 - Características de qualidade do óleo de soja refinado	37
66	Tabela 4 - Características de Identidade do óleo de soja refinado	38
67	Tabela 5 - Perfil de Ácidos Graxos do óleo de soja	38
68	Tabela 6 - Classificação dos poros quanto ao tamanho do diâmetro segundo IUPAC.	
69	43
70	Tabela 7 - Composição centesimal da cana-de-açúcar madura e sadia.	47
71	Tabela 8 - Metais quantificados nas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.	49
72	Tabela 8 - Determinação das concentrações utilizadas para ativação química do	
73	bagaço de cana-de-açúcar moído.	53
74	Tabela 9 - Composição química básica do bagaço de cana-de-açúcar moído em	
75	base úmida.	62
76	Tabela 10 - Percentual de variação dos compostos de oxidação e acidez no óleo de	
77	soja clarificado com os adsorventes ativados quimicamente.	64
78	Tabela 12 - Quantificação dos compostos de oxidação e acidez do óleo neutralizado	
79	e clarificado com bagaço de cana ativado com ácido fosfórico (60%).	65
80	Tabela 13 - Percentual de aumento dos parâmetros L*, a* e b* na escala CIELab	
81	para os óleos clarificados com os adsorventes ativados quimicamente.	66
82	Tabela 14 - Valores dos parâmetros L*, a* e b* do óleo de soja neutro e do óleo de	
83	soja clarificado com bagaço de cana-de-açúcar ativado com H ₃ PO ₄ (60%).	67
84	Tabela 15 – Massa específica real, massa específica aparente, porosidade e	
85	diâmetro médio dos adsorventes selecionados.	72
86	Tabela 16 - Percentual de variação de compostos de oxidação e acidez do óleo de	
87	soja clarificado com os carvões produzidos e com os adsorventes utilizados	
88	industrialmente.	79
89	Tabela 17 - Percentual de variação dos parâmetros L*, a* e b* para tratamentos com	
90	carvão ativado quimicamente, carvão ativado quimicamente e termicamente e	
91	adsorventes industriais.	80
92	Tabela 18 - Quantificação de compostos de oxidação e acidez do óleo de soja	
93	clarificado com carvão ativado quimicamente e termicamente, adsorventes	
94	industriais e óleo neutro.	81

95	Tabela 19 - Parâmetros L^* , a^* e b^* para óleo de soja neutralizado e óleo de soja	
96	clarificado com carvão do bagaço ativado quimicamente e termicamente e	
97	adsorventes industriais.....	82
98		

99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

100

101 ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

102 AGL - Ácidos Graxos Livres

103 Conab - Companhia Nacional de Abastecimento

104 FH - Fosfolipídios Hidratáveis

105 FNH - Fosfolipídios não Hidratáveis

106 UFPEL - Universidade Federal de Pelotas`

107 MDA - Malonaldeído

108 MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

109 TBA - Ácido Tiobarbitúrico

110 TGA - Análise Termogravimétrica

111 DTGA - Termogravimetria Derivada

112

LISTA DE SÍMBOLOS

113

Símbolo	Descrição	Dimensão
%	Porcentagem	-
$\rho_{aparente}$	Massa específica aparente	M/V
ρ_{real}	Massa específica Real	M/V
ε	Porosidade	-
V_p	Volume da proveta	V
$m_{amostra}$	Massa da amostra	M

SUMÁRIO

114		
115		
116	1 INTRODUÇÃO	21
117	2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
118	2.1 Soja.....	24
119	2.2 Óleo de Soja	25
120	2.2.1 Armazenamento dos grãos	26
121	2.2.2 Preparação dos grãos	26
122	2.2.3 Extração do óleo bruto	28
123	2.3 Refino de Óleo de Soja.....	29
124	2.3.1 Degomagem.....	30
125	2.3.2 Neutralização	31
126	2.3.3 Branqueamento.....	32
127	2.3.4 Desodorização	36
128	2.4 Adsorção.....	39
129	2.4.1 Fundamentos de adsorção	39
130	2.4.2 Adsorventes	40
131	2.4.3 Carvão ativado	41
132	2.5 Cana-de-açúcar	45
133	2.6 Obtenção e utilização de bagaço de cana-de-açúcar	48
134	3 METODOLOGIA.....	51
135	3.1 Metodologia experimental.....	51
136	3.1.1 Preparo da amostra	51
137	3.1.2 Ativação química do bagaço de cana-de-açúcar	52
138	3.1.3 Produção de carvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar.....	54
139	3.1.3 Clarificação do óleo de soja neutralizado	56
140	3.2 Metodologia Analítica	57
141	3.2.1 Caracterização física do bagaço de cana-de-açúcar e dos adsorventes	
142	produzidos.....	58
143	3.2.4 Caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar.....	59
144	3.2.5 Análises do óleo de soja neutralizado e clarificado	60
145	3.2.5.1 Índice de Peróxidos e índice de Acidez.....	60
146	3.2.5.2. Ácido Tiobarbitúrico (TBA)	60

147	3.2.5.3 Cor	60
148	3.3 Análise estatística	61
149	4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
150	4.1 Caracterização química do bagaço	62
151	4.2 Caracterização do óleo de soja neutralizado e clarificado	63
152	4.2.1 Índice de peróxidos, TBA e acidez dos óleos clarificados	63
153	4.3 Análise Termogravimétrica	68
154	4.4 Pirólise	71
155	4.5 Caracterização física do bagaço e dos adsorventes produzidos	72
156	4.5.1 Massa específica real, Massa específica aparente e Porosidade	72
157	4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
158	4.6 Índice de peróxidos, TBA, acidez e cor dos óleos clarificados com os carvões	
159	ativados produzidos e industrial	79
160	5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
161	REFERÊNCIAS	85
162	ANEXOS	93
163		

164 1 INTRODUÇÃO

165

166 O trigo foi o grão mais produzido no Brasil até meados dos anos de
167 1970. Desde então, aumentou-se o interesse na produção de soja, com a
168 elevação do seu preço no mercado internacional, tornando-a uma ótima
169 escolha econômica dentre os agricultores, além de despertar o interesse do
170 governo. Atualmente, o Brasil se enquadra como o segundo maior produtor de
171 soja do mundo, onde em 2015/2016 houve uma produção de 95,63 milhões de
172 toneladas, estimando-se que para a safra 2016/2017, a produção passe para
173 101 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2017). Dentre os produtos obtidos a
174 partir do beneficiamento dos grãos de soja, tem-se o óleo bruto de soja
175 (ABIOVE, 2017).

176 De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
177 (ABIOVE), a produção de óleo de soja no Brasil no ano de 2016 foi de 7,75
178 milhões de toneladas e o consumo, de 6,5 milhões de toneladas; para 2017
179 estima-se que a produção seja de 8,1 milhões de toneladas e o consumo, de
180 6,8 milhões de toneladas (ABIOVE, 2017).

181 No processo de obtenção de óleos vegetais para fins comestíveis como
182 o óleo de soja, o óleo bruto contém uma gama de substâncias que nem sempre
183 são desejáveis. Para a remoção dessas substâncias, é necessário que o óleo
184 bruto passe por uma série de operações unitárias, as quais fazem parte do
185 processo de refino do óleo. Nesse processo, o óleo bruto é submetido às
186 etapas de degomagem, neutralização, branqueamento, “winterização” e
187 desodorização, com a finalidade de remover os compostos indesejáveis,
188 enquadrando-o nos parâmetros de qualidade exigidos pela legislação
189 (BHOSLE; SUBRAMANIAN, 2004; PRADO et al., 2014).

190 Dentre as etapas do refino, o branqueamento consiste na remoção de
191 compostos que auxiliam no processo oxidativo do óleo. Dentre esses
192 compostos tem-se peróxidos, compostos secundários de oxidação, pigmentos
193 e resíduos remanescentes não removidos nas etapas anteriores. No
194 branqueamento faz-se o uso de substâncias adsorventes para a remoção
195 desses compostos, sendo que os principais adsorventes empregados
196 comercialmente são as terras ativadas e o carvão ativado. Recentemente, vem
197 sendo desenvolvido diversos estudos sobre a utilização de adsorventes não

198 convencionais ao carvão ativado com a finalidade de reaproveitar resíduos
199 industriais e diminuir o impacto ambiental, bem como reduzir custos no
200 processamento do óleo (MANDARINO; ROESSING, 2001; PATRICIO; HOTZA;
201 JÚNIOR, 2014). Dentre os resíduos agroindustriais produzidos em larga escala
202 no Brasil tem-se o bagaço de cana-de-açúcar obtido a partir da extração do
203 caldo da cana (SOARES, 2012).

204 Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), a produção
205 brasileira de cana-de-açúcar deverá ter um aumento de aproximadamente
206 9,1% de 2016 para 2017, passando de 665,6 milhões de toneladas para 691
207 milhões de toneladas. Esse aumento se dá pelas condições climáticas
208 favoráveis nas regiões centro-oeste, sudeste e sul do país, que juntas, são
209 responsáveis por mais de 85% da produção nacional (CONAB, 2016).

210 Devido às suas características físico-químicas, a grande produção de
211 cana-de-açúcar no país, e a quantidade de bagaço gerado, diversos
212 pesquisadores estão trabalhando na tentativa de encontrar uma forma de
213 melhorar o seu emprego e aproveitamento. Recentemente, estudos apontam a
214 possibilidade da fabricação de carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-
215 açúcar, afirmando que este exerce a mesma função do carvão ativado
216 comercializado até então, porém com valor reduzido de comercialização de até
217 20% quando comparados ao carvão ativado convencional (DEZEM; FREITAS,
218 2016).

219 Considerando a grande produtividade tanto de cana-de-açúcar quanto
220 de óleo de soja no Brasil, o desenvolvimento de projetos a fim de reduzir
221 custos no processamento se torna algo interessante a ser estudado. A
222 utilização de um resíduo industrial como material adsorvente no processo de
223 refino de óleos se torna uma alternativa inovadora e de interesse, visto que o
224 uso de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar até o momento tem se
225 limitado a purificação de água e de ar.

226 Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo geral a utilização
227 do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na etapa de branqueamento
228 do óleo de soja. Para atingir tal objetivo, tem-se os objetivos específicos
229 listados nos itens que se seguem:

- 230 • moagem e secagem da matéria-prima (bagaço de cana-de-açúcar) para
231 redução de tamanho de partícula e aumento da área superficial;

- 232 • caracterização do bagaço de cana de açúcar e dos adsorventes
233 produzidos por análises físicas (diâmetro médio de partícula, massa
234 específica real, massa específica aparente e porosidade), análises
235 químicas (umidade, cinzas, lipídios, proteínas e carboidratos),
236 caracterização térmica (análise termogravimétrica) e análise
237 microscópica da matéria-prima (Microscopia Eletrônica de Varredura);
- 238 • produção dos materiais adsorventes tratados quimicamente e
239 termicamente (carvão ativado) a partir do bagaço moído;
- 240 • caracterização do óleo de soja neutralizado;
- 241 • clarificação do óleo de soja neutralizado utilizando os adsorventes
242 produzidos e os adsorventes convencionais, e
- 243 • avaliação do potencial de adsorção dos adsorventes produzidos a partir
244 do bagaço de cana-de-açúcar por análise dos compostos de oxidação
245 (peróxidos, e ácido tiobarbitúrico), acidez e cor do óleo de soja
246 neutralizado e branqueado.

247 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

248

249 2.1 Soja

250 A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) atualmente cultivada no Brasil é uma planta
 251 herbácea, da classe *Rosidaeae*, gênero *Glycine* L., espécie *max* (NEPOMUCENO;
 252 FARIAS; NEUMAIER, 2017) e família *Fabaceae*. Originada no leste Asiático, a
 253 primeira referência no Brasil foi datada em 1882 no Jornal da Agricultura, sendo
 254 introduzida inicialmente na Bahia, sem sucesso. Em 1892 o Instituto Agrônomo de
 255 Campinas começou a cultivá-la, porém os bons resultados do plantio se deram
 256 apenas após a imigração japonesa, de 1908 à 1923 (D'ARCE; LIMA, 2014).

257 Atualmente, o país que lidera na produção mundial de soja é os Estados
 258 Unidos, com uma produtividade estimada em 3,5 toneladas por hectare. Entretanto,
 259 a Secretaria do Estado do Paraná divulgou recentemente dados informativos sobre a
 260 produção no estado, colocando-o com uma produtividade de 3,6 toneladas por
 261 hectare, sendo 4% acima da produtividade dos Estados Unidos, e 11% acima da
 262 produtividade nacional (GAZETA DO POVO, 2017). Apesar da grande produtividade
 263 no estado do Paraná, o estado com maior produção nacional ainda é o Mato Grosso,
 264 com uma área plantada de mais de 9,14 milhões de hectares contra 5,45 milhões de
 265 hectares plantados no Paraná. Em terceiro lugar em termos de produção, o Rio
 266 Grande do Sul possui uma área plantada de 5,57 milhões de hectares plantados,
 267 com uma produtividade de 3,5 toneladas por hectare (EMBRAPA, 2017a).

268 A soja possui uma vasta aplicação industrial devido a sua composição
 269 (Tabela 1); assim, pode ser comercializada *in natura* ou a partir de seus produtos
 270 como proteína de soja, lecitina de soja (emulsificante) e óleo de soja, sendo o último
 271 a forma mais comumente utilizada (EMBRAPA, 2017b).

272

273 Tabela 1 - Composição química básica do grão de soja.

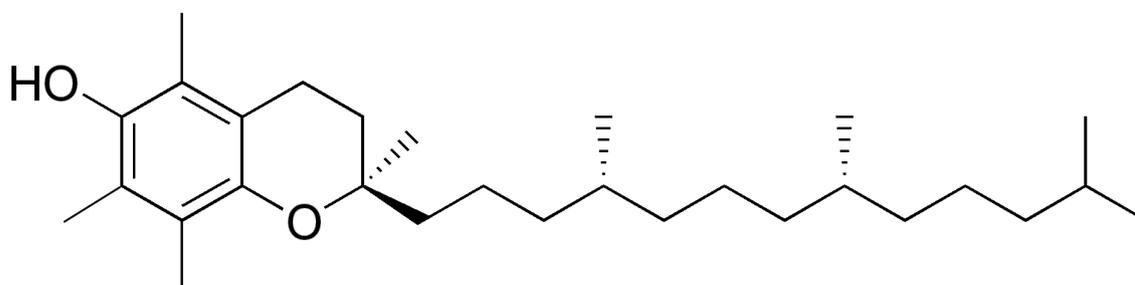
Componentes	Teores (%)
Carboidratos	15
Lipídios	18
Proteína	38
Fibra	15
Umidade e cinzas	14

274 Fonte: Adaptado de ALIMENTUS (2017a).

275 Pode ser observado na Tabela 1 que o grão de soja é rico em proteínas,
276 sendo o principal componente de sua matriz sólida. O conteúdo total de lipídios
277 presente na soja pode variar entre 18% e 23%, tendo como algumas de suas
278 características o alto teor de fosfolipídios, baixa acidez inicial e altos teores de
279 antioxidantes naturais como os tocoferóis (Figura 1) (HAMMOND et al., 2005). A
280 quantidade de óleo presente no grão, bem como os compostos presentes no óleo
281 podem variar em teores, dependendo das condições climáticas durante a produção
282 da soja e de fatores genéticos da planta (DEBONI, 2012apud SALUNKHE et al.,
283 1992).

284

285 Figura 1 - Estrutura molecular do alpha tocoferol.



286

287 Fonte: Adaptado de Solomons (2012).

288

289 O alpha tocoferol (vitamina E) é o segundo suplemento mais conhecido
290 mundialmente, perdendo apenas para a vitamina C. Sua popularidade se dá pelas
291 suas características, sendo um dos principais compostos antioxidantes, além do
292 papel fundamental que este exerce na manutenção da saúde, prevenindo contra
293 doenças cardiovasculares, câncer e Alzheimer e sua deficiência causa anemias
294 graves, distúrbios neurológicos, neuropatia (perda da sensibilidade sensorial),
295 miopatia (fraqueza dos músculos), retinose pigmentada (doença degenerativa da
296 retina) e fragilidade capilar (GONZALES, 2008).

297

298 2.2 Óleo de Soja

299 Segundo a RDC 270 de 22 de setembro de 2005 da ANVISA, Óleos Vegetais
300 e Gorduras Vegetais são os produtos constituídos principalmente de glicerídeos de
301 ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de
302 outros lipídios como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres
303 naturalmente presentes no óleo ou na gordura (BRASIL, 2005).

304 A extração do óleo de soja pode ser feita por métodos físicos, através da
305 utilização de prensas, ou químico, pelo emprego de solventes orgânicos
306 (ALIMENTUS, 2017b; MANDARINO; ROESSING, 2001). Nas seções 2.2.1 a 2.2.3
307 são apresentadas as etapas básicas da extração do óleo presente nos grãos de
308 soja, desde a o armazenamento dos grãos após a colheita até a extração do óleo
309 bruto.

310

311 **2.2.1 Armazenamento dos grãos**

312 Após a colheita, os grãos são primeiramente armazenados em silos até que
313 sejam transportados à indústria, onde vários fatores devem ser rigorosamente
314 controlados, como a umidade e a temperatura de armazenamento. Esses cuidados
315 são essenciais para a garantia da qualidade da matéria-prima que influenciará na
316 qualidade do produto final (LORINI et al., 2002).

317 A fração lipídica da soja se encontra em organelas celulares conhecidas como
318 esferossomos que estão distribuídos pelo endosperma do grão. As condições do
319 beneficiamento pós colheita e armazenamento afetam não só o grão, como também
320 o óleo em seu interior. Oscilações na temperatura e na umidade dos silos podem
321 desencadear reações enzimáticas que atuarão em todo o grão, podendo ocasionar a
322 oxidação lipídica (formando compostos conhecidos como peróxidos) e o aumento do
323 teor de ácidos graxos livres (D'ARCE, 2006a).

324

325 **2.2.2 Preparação dos grãos**

326 Após o período de armazenagem, os grãos seguem para a preparação antes
327 da extração do óleo bruto. A etapa de preparação afetará diretamente na eficiência
328 da extração e na qualidade do óleo extraído.

329 Inicia-se com a pré-limpeza dos grãos, onde serão retiradas as sujidades
330 mais grosseiras provindas da colheita e do transporte dos grãos. A remoção dessas
331 sujidades geralmente ocorre com o uso de peneiras vibratórias, onde serão
332 separados os grãos dessas impurezas (MANDARINO; ROESSING, 2001).

333 Quando ocorre um armazenamento adequado, a umidade do grão
334 armazenado auxilia no desprendimento da casca. Após o recebimento na indústria,
335 é feita a secagem, também chamado de período de cura, onde o grão fica estocado
336 entre 48 e 72 horas após atingir a umidade desejada de 10%, a fim de facilitar na
337 remoção total da casca (WOERFEL, 1995). Após a secagem, o grão passa

338 novamente por uma limpeza para eliminação de alguma sujidade remanescente da
339 etapa anterior, a fim de garantir a proteção dos equipamentos. Os grãos secos
340 podem seguir para a linha de produção, ou podem ser realocados em silos
341 chamados de silos pulmões para processamento futuro (D'ARCE, 2006b).

342 Na linha de produção, os grãos são encaminhados ao quebrador de rolos,
343 onde os rolos são alocados de forma a exercer uma força sobre o grão, para o
344 desprendimento total da casca e a redução do tamanho da partícula em 1/6 à 1/8 do
345 tamanho inicial. Nessa etapa, a compressão exercida pelos rolos nos grãos não
346 deve promover o rompimento dos esferossomos. Caso isso ocorra, o óleo se
347 homogeneizará por toda a mistura sólida, incluindo as cascas que serão removidas,
348 ocasionando em perdas na produção. A remoção das cascas é realizada por um
349 separador de cascas acoplado no fim do triturador (ALIMENTUS, 2017b; D'ARCE,
350 2006b).

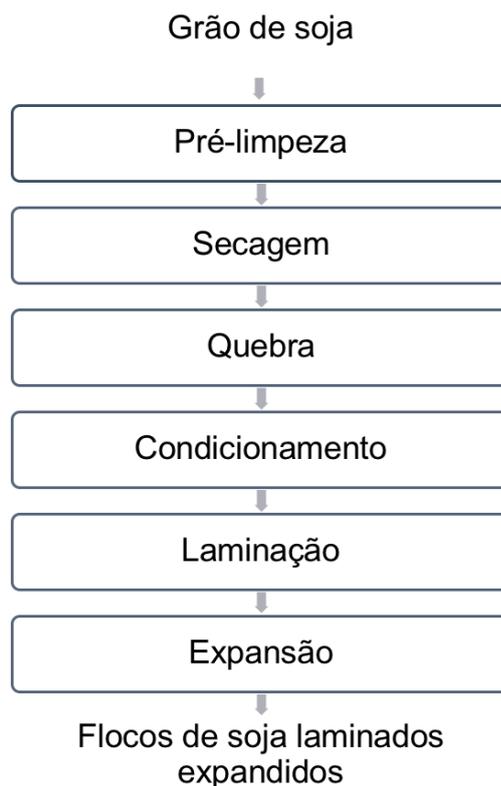
351 Os flocos de soja oriundos após a quebra dos grãos, já com um tamanho
352 reduzido e sem a casca seguem para o condicionamento ou aquecimento, com a
353 finalidade de tornar o floco que é duro e quebradiço em um material mais macio e
354 maleável, garantindo a eficiência na etapa seguinte (laminação). Na etapa de
355 condicionamento, os flocos de soja são aquecidos a 70-75°C por 20-30 min
356 (FULMER, 1990; HUI,1996). O aquecimento é feito em cozedores encamisados
357 verticais ou tanques rotativos horizontais que são geralmente utilizados para
358 instalações maiores (WOERFEL, 1995).

359 Na etapa de laminação, os flocos condicionados pelo aquecimento passam
360 por rolos compressores onde são comprimidos, saindo com aproximadamente
361 0,4mm de espessura. Esse processo é realizado para reduzir o tamanho do centro
362 do grão até a superfície, facilitando a extração na parte mais interna do grão pela
363 redução da resistência interna à transferência de massa (MANDARINO; ROESSING,
364 2001).

365 Após a laminação, a matéria-prima laminada é encaminhada à extrusoras
366 para o processo de expansão. Esse processo consiste na extrusão dos flocos
367 laminados de soja, tornando-os mais porosos, permitindo que o solvente (no caso da
368 extração por solvente) percole com mais facilidade na massa; dessa forma, o
369 rendimento da extração pode aumentarem até 40% (D'ARCE, 2006b).

370 O processo de preparação dos grãos pode ser resumidamente exemplificado
371 na Figura 2.

372 Figura 2 - Fluxograma da preparação do grão pré-extração.



373

374

375

Fonte: Adaptado de ALIMENTUS (2017b).

376 **2.2.3 Extração do óleo bruto**

377 Após a preparação dos grãos, estes seguem para a extração que pode ser
378 realizada de duas maneiras, por prensagem e por solvente. A extração por
379 prensagem geralmente é realizada para pequenas demandas locais. Nesse
380 processo, são frequentemente utilizadas rosca sem fim que causam uma pressão
381 sobre a massa de soja laminada e expandida, realizando a extração do óleo. Após a
382 prensagem, a torta de soja ainda continua com um residual de óleo bastante
383 elevado, o que torna o método não tão eficiente para grandes escalas. Em alguns
384 casos, o método de extração por prensagem é combinado com a extração por
385 solvente, sendo utilizado o solvente para a extração do óleo residual na torta de
386 prensagem, acarretando em menos perdas do produto (EMBRAPA, 2017c).

387 Quando empregado a extração por solventes orgânicos, os flocos de soja,
388 após a preparação, são colocados em um tanque com o solvente orgânico
389 (geralmente hexano), onde o solvente irá percolar pelos flocos, fazendo com que o
390 óleo presente nas partículas seja transferido para o solvente. Este fenômeno de
391 transferência de massa é conhecido como a operação unitária de lixiviação. Após o

392 período de extração, tem-se a recuperação do solvente, onde a temperatura da
 393 mistura óleo e solvente é elevada a temperatura acima do ponto de ebulição do
 394 solvente empregado, fazendo com que esse seja evaporado e condensado em um
 395 outro tanque, restando apenas o óleo bruto (GUARIENTI et al., 2012).

396 O óleo de soja bruto apresenta em sua composição os compostos listados na
 397 Tabela 2.

398

399 Tabela 2 - Quantidade dos componentes presentes no óleo de soja bruto.

Componentes	Quantidade
Triacilgliceróis (%)	95-97
Fosfolipídios (%)	1,5-2,5
Matéria Insaponificável (%)	1,6
Fitosteróis (%)	0,33
Tocoferóis (%)	0,15-0,21
Hidrocarbonetos (%)	0,014
Ácidos Graxos Livres (%)	0,3-0,7
Ferro (mg.kg ⁻¹)	1-3
Cobre (mg.kg ⁻¹)	0,03-0,05

400 Fonte: Adaptado de SOARES (2004).

401

402 2.3 Refino de Óleo de Soja

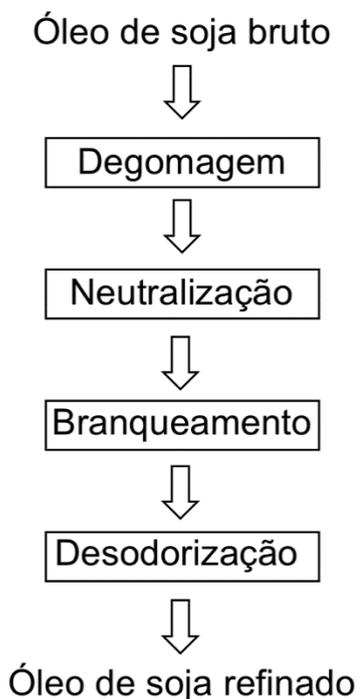
403 De acordo com a Instrução Normativa 49/2006 do MAPA, o óleo vegetal
 404 comestível é um produto alimentício constituído principalmente por triglicerídeos
 405 (triacilgliceróis) de ácidos graxos, obtidos unicamente de matéria-prima vegetal,
 406 refinado mediante o emprego de processos tecnológicos adequados. Poderão conter
 407 pequenas quantidades de outros lipídios, tais como fosfolipídios, constituintes
 408 insaponificáveis e ácidos graxos livres, naturalmente presentes no óleo vegetal
 409 (BRASIL, 2006).

410 Após a extração, o óleo de soja bruto obtido passa por uma série de
 411 operações para então ser comercializado. Essas etapas são caracterizadas como o
 412 refino do óleo, tornando-o adequado para o consumo humano (PRADO et al., 2014).

413 O refino do óleo de soja pode ser descrito pelo fluxograma apresentado na
 414 Figura 3.

415

416 Figura 3 - Fluxograma das etapas de refino do óleo de soja.

417
418 Fonte: Adaptado de MOURA (2002).
419

417

418

419

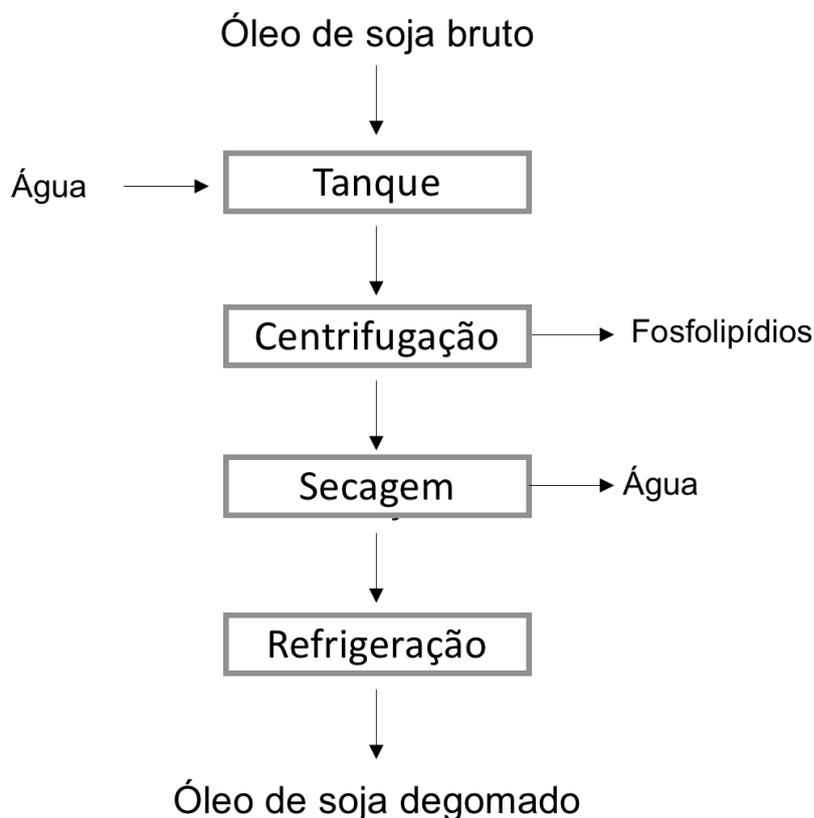
420 **2.3.1 Degomagem**

421 O óleo de soja bruto é o óleo vegetal que apresenta maiores teores de
422 fosfolipídios. Na etapa de degomagem, o óleo bruto passa por processos para a
423 retirada desses fosfolipídios, sendo a lecitina de soja a mais conhecida. Esta etapa é
424 a primeira etapa do refino devido à importância de extração desses compostos para
425 redução de perdas de óleo nas etapas futuras, como na neutralização
426 (MANDARINO; ROESSING, 2001).

427 Os fosfolipídios podem ser classificados nos grupos Fosfolipídios Hidratáveis
428 (FH) e Fosfolipídios não Hidratáveis (FNH). O óleo de soja bruto de boa qualidade,
429 quando submetido à extração por solvente, apresenta aproximadamente 90% de FH
430 e 10% de FNH. A degomagem é realizada com água a temperatura entre 60 e 75°C
431 para a remoção dos FH, seguida da degomagem ácida, que constitui no uso de
432 ácido cítrico ou fosfórico para a remoção dos FNH (MOURA, 2002).

433 Na Figura 4 é apresentado um fluxograma do processo da extração de FH e
434 obtenção do óleo degomado. O óleo bruto é misturado a água no tanque agitador
435 para a percolação dos FH presentes no óleo para a água, onde posteriormente será
436 centrifugado para a remoção desse composto, passando ainda pela etapa de
437 secagem a vácuo e refrigeração, obtendo o óleo degomado.

438 Figura 4 - Extração de lecitina e degomagem do óleo de soja.



439

440

Fonte: Adaptado de SOARES (2004).

441

442 **2.3.2 Neutralização**

443

444

445

446

447

448

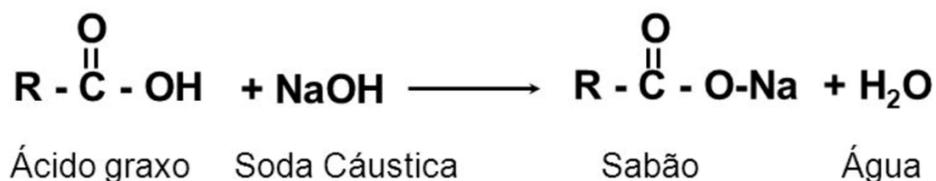
449

450

451

O óleo degomado segue para a etapa de neutralização. Essa etapa consiste na remoção de ácidos graxos livres (AGL) que atuam na oxidação do óleo. Essa remoção se dá pela utilização de uma solução alcalina, sendo o hidróxido de sódio o álcali mais utilizado atualmente, que reagirá com os AGL produzindo sabão e água (Figura 5). A utilização de álcalis apesar de ser efetiva na remoção dos AGL, tem como desvantagem a possível saponificação de lipídios neutros, sendo esses carregados durante a separação dos sabões formados, acarretando na perda de produto (SOARES, 2004).

452 Figura 5 - Reação de saponificação entre um ácido graxo e uma base (hidróxido de
453 sódio).



454

455

Fonte: Adaptado de D'ARCE (2006b).

456

457

458

459

460

461

462

463

464

Após a mistura da solução alcalina, os sabões formados são retirados por centrifugação. Nesse processo, também são removidos fosfolipídios que não foram totalmente removidos na degomagem. Posteriormente à retirada do sabão, o óleo passa por até duas lavagens com água quente para a remoção de qualquer resíduo que tenha ficado do processo de neutralização, seguido de uma secagem para a remoção da água de lavagem. Todo o processo ocorre sob vácuo de aproximadamente 700mmHg (D'ARCE, 2006b).

465

2.3.3 Branqueamento

466

467

468

469

470

471

472

473

Após as etapas de degomagem para a extração dos fosfolipídios e da neutralização para a remoção de ácidos graxos livres, o óleo é submetido ao processo de branqueamento que consiste nas etapas de clarificação e filtração. Esse processo tem como objetivo a remoção de compostos que atribuem cor ao óleo (clorofila e carotenoides), produtos de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), fosfolipídios e ácidos graxos livres, sabões, traços de metais, através da utilização de materiais adsorventes como terras ativadas e carvão ativado (MANDARINO; ROESSING, 2001).

474

475

476

477

478

479

A remoção dos compostos do óleo citados acima durante o branqueamento ocorre pela operação unitária de adsorção, que é um fenômeno de transferência de massa. Na adsorção, os componentes a serem removidos do óleo (chamados de adsorvato) são transferidos para a superfície dos poros dos materiais adsorventes (CREMASCO, 2012; D'ARCE, 2006b). Os fundamentos básicos da adsorção serão abordados na seção 2.4 do presente trabalho.

480

481

Na etapa de degomagem e neutralização parte dos pigmentos são removidos, porém, a etapa do branqueamento se faz necessária para atender exigências do

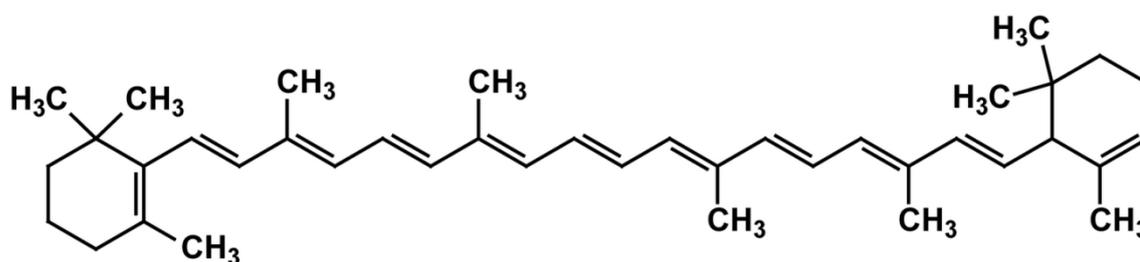
482 consumidor por um óleo quase translúcido e incolor (MANDARINO; ROESSING,
483 2001).

484 As clorofilas são compostos fotossensíveis que, uma vez degradadas,
485 acarretam na oxidação do óleo, tornando-o impróprio para o consumo. Já os
486 carotenoides, são compostos que atribuem a coloração ao óleo, não interferindo na
487 oxidação do mesmo. A remoção dos carotenoides se torna uma etapa necessária
488 basicamente para a adequação do produto as características organolépticas
489 preconizadas pela legislação (PATRICIO; HOTZA; JÚNIOR, 2014).

490 Os carotenoides (Figura 6) são responsáveis pela coloração amarela do óleo,
491 e agem também como compostos antioxidantes devido a sua longa cadeia carbônica
492 insaturada. Durante o processamento, a maior parte desses compostos são
493 degradados pela alta temperatura empregada; assim, a coloração dos óleos se deve
494 a uma pequena mistura de clorofilas e carotenoides que não tenham sido
495 degradados ou removidos durante o refino. A conservação dos carotenoides no óleo
496 seria vantajosa no aspecto químico, retardando a oxidação lipídica, por outro lado, o
497 produto se torna visualmente diferente, com coloração mais intensa, prejudicando as
498 características organolépticas padronizadas no mercado (PATRICIO; HOTZA;
499 JÚNIOR, 2014). Soares et al. (2010) analisaram a aceitação de óleo de soja
500 degomado por ultrafiltração e desodorizado quanto a seus aspectos visuais (cor),
501 mantendo um teor elevado de carotenoides e compostos antioxidantes naturalmente
502 presentes no óleo, e constatou uma aceitação quanto as características avaliadas.

503

504 Figura 6 - Estrutura molecular do carotenoide presente no óleo de soja (Beta-
505 Caroteno).



506

507 Fonte: Solomons, 2012.

508

509 Com relação aos insumos utilizados no branqueamento do óleo, o carvão
510 ativado é utilizado em conjunto com as terras clarificantes devido ao seu alto custo,
511 resultando em uma mistura mais eficiente. O carvão ativado é um ótimo adsorvente

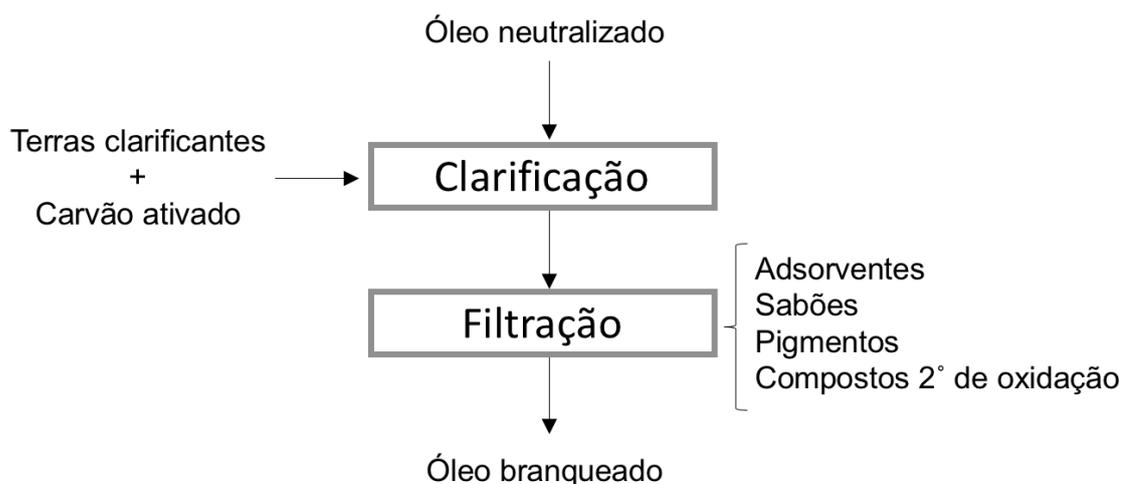
512 de sabões e as terras ativadas são responsáveis pela adsorção de aldeídos e
 513 cetonas provenientes da decomposição de peróxidos e dos fosfolípidios. Seu uso é
 514 recomendado principalmente em óleos com altos teores de clorofilas, onde apenas
 515 as terras clarificantes não são capazes de adsorver todos os pigmentos necessários
 516 para se obter um óleo que supra as qualidades exigidas comercialmente quanto a
 517 coloração (D'ARCE, 2006b).

518 Na clarificação, as terras utilizadas para adsorção são silicatos hidratados de
 519 alumínio (Terras de Fuller), silicato de magnésio, terras diatomáceas, argilas ácido-
 520 ativadas (bentonitas e montmorinólitas tratadas com ácido sulfúrico ou clorídrico),
 521 sílica e carvões ativos (D'ARCE, 2006).

522 Um fluxograma do processo de clarificação e filtração do óleo de soja
 523 neutralizado é apresentado na Figura 7.

524

525 Figura 7 - Etapas do branqueamento do óleo de soja.



526

527 Fonte: Adaptado de MANDARINO; ROESSING(2001).

528

529 Todo o processo de branqueamento ocorre sob vácuo (cerca de 700 mmHg)
 530 para evitar a oxidação do óleo na presença de oxigênio. Inicialmente, o óleo é seco
 531 por 30 minutos a uma temperatura de 80-90°C. Na clarificação são adicionados os
 532 adsorventes na proporção de 0,5 a 2% da quantidade de óleo, dependendo da
 533 coloração, sendo de 10 a 20 partes de terras ativadas para uma parte de carvão
 534 ativado. A mistura é aquecida entre 110 e 120°C por um período de 20 a 30 minutos.
 535 Seguido a este processo, o óleo é resfriado a aproximadamente de 70 a 60°C e a

536 mistura de óleo com os adsorventes é encaminhada para filtração (PATRICIO;
537 HOTZA; JÚNIOR, 2014).

538 Industrialmente, a separação do líquido (filtrado) e dos sólidos suspensos na
539 solução (adsorventes) é realizada por vácuo, força de pressão hidráulica ou por
540 centrifugação. A filtração é em sua maioria um processo descontínuo, demandando
541 uma parada para a remoção dos sólidos retidos nos meios filtrantes. Para a escolha
542 do filtro, deve ser analisado alguns fatores como:

- 543 • a natureza da polpa e do bolo (torta) formado;
- 544 • a concentração de sólidos na alimentação;
- 545 • o fluxo requerido;
- 546 • a natureza e as propriedades físicas da fase líquida como viscosidade,
547 flamabilidade, toxicidade e corrosão;
- 548 • haver ou não necessidade de lavar a torta e filtro prensa;
- 549 • o grau de compactação requerido para a torta;
- 550 • ser ou não aceitável a contaminação do sólido por um auxiliar de filtração;
- 551 • se o produto valioso é o sólido ou o fluido.

552 Na indústria de refino de óleo de soja, o filtro mais utilizado é em placas,
553 permitindo uma filtragem de maior quantidade de produto, onde ocorrerá a
554 separação desses materiais, obtendo um residual retido no filtro, e o óleo
555 branqueado (passante) (MOURA, 2002). As placas são constituídas de meio filtrante
556 poroso, podendo ser papel ou tecido, onde seu interior é preenchido com óleo
557 misturado aos adsorventes. Após o enchimento com o material a ser filtrado, o
558 conjunto de placas sofre uma compressão hidráulica, fazendo com que o óleo
559 percole pelo meio filtrante e os adsorventes permaneçam retidos em seu interior
560 (LOPES, 2008).

561 Como forma de exemplificar o branqueamento de óleos vegetais, são
562 descritos três trabalhos encontrados na literatura. Lopes (2008) estudou a eficiência
563 de três terras clarificantes (sem a presença de carvão ativado) comercializadas e
564 utilizadas na indústria de óleo de soja, sendo eles Perform 4000, Supreme 180FF e
565 B80 Natural em diferentes parâmetros. Após as análises de adsorção da coloração
566 vermelha e amarela, o adsorvente Perform 4000 apresentou a maior eficiência de
567 adsorção, a uma temperatura de 75°C e massa de 5%.

568 Ludtke (2016) em estudo sobre refino físico de óleo de arroz, utilizou duas
569 terras clarificantes (Tonsil 280FF e Tonsil 180FF) no branqueamento de óleo de
570 arroz. Após o branqueamento em diferentes concentrações de cada terra
571 clarificante, o autor percebeu uma eficiência maior da Tonsil 180FF, apresentando
572 os mesmos resultados de cor quando comparado a um tratamento com Tonsil 280FF
573 em maiores concentrações. Para o branqueamento, o óleo foi aquecido sob vácuo
574 até 90°C, quando foi adicionado as terras clarificantes em diferentes proporções para
575 cada tratamento, e mantido a temperatura sob agitação por 20 minutos, seguido de
576 centrifugação de 3000rpm por 10 minutos e então realizado a filtração para
577 separação dos adsorventes.

578 Figueiredo, Pereira e Silva (2004) realizaram uma revisão de metodologias de
579 clarificação de óleos vegetais com diferentes parâmetros do processo, concluindo
580 que o máximo de eficiência nesse tipo de processo é obtido quando são utilizados
581 sistemas a vácuo (700 mmHg), temperaturas de 100°C, tempo de 25 min, razão
582 argila/óleo de 0,8% (m/m), tamanho das partículas (<0,074mm) e velocidade de
583 agitação de 800 rpm.

584

585 **2.3.4 Desodorização**

586 O processo de desodorização visa a retirada de compostos que podem
587 atribuir odores e sabores indesejáveis ao produto, podendo ser substâncias
588 advindas do armazenamento ou processamento como aldeídos, cetonas, ácidos
589 graxos livres e oxidados e peróxidos, ou substâncias naturalmente presentes em
590 óleos vegetais como hidrocarbonetos insaturados e terpenóides (D'ARCE, 2006b).

591 O processo ocorre pela utilização de uma corrente de vapor a altas
592 temperaturas (até 1100°C) que farão o arraste dos compostos por evaporação. Esse
593 processo pode ser aplicado pela grande diferença do ponto de vapor entre os
594 triglicerídeos e os compostos a serem retirados. Assim como no branqueamento,
595 todo o processo ocorre sob alto vácuo (700 mmHg) para impedir a oxidação pela alta
596 temperatura empregada (MANDARINO; ROESSING, 2001).

597 Após as etapas do refino, os compostos indesejáveis devem ter sido
598 removidos. A Normativa N°49 de 22 de dezembro de 2006 estabelece valores de
599 identidade e qualidade do óleo de soja refinado.

600 Na Tabela 3, tem-se os valores estabelecidos pela Normativa N°49/2006 para
 601 os parâmetros de qualidade do óleo de soja após submetido as etapas de refino,
 602 sendo eles:

603

604 Tabela 3 - Características de qualidade do óleo de soja refinado

Óleo de soja		
Análises	Tipo 1	Tipo 2
Índice de acidez (mg-KOH/g)	≤0,20	>0,20; ≤0,60
Ponto de fumaça (°C)	≤210	≤190
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	≤2,5	>2,5; ≤5,0
Impurezas insolúveis em éter de petróleo (%)	≤0,05	
Umidade e material volátil (%)	≤0,1	
Sabões (mg/kg)	≤10	
Aspecto a 25°C	Límpido e isento de impurezas	
Odor e sabor	Odor e sabor característicos do produto	
Cor	Cor característica do produto	

605 Fonte: BRASIL (2006).

606

607 Conforme expresso na Tabela 3, o óleo pode ser de primeira qualidade
 608 quando os teores de acidez, ponto de fumaça e peróxidos se enquadrarem no tipo 1,
 609 e com uma qualidade inferior quando esses atributos se enquadrarem nos teores
 610 estabelecidos no tipo 2.

611 A Tabela 4 expressa os valores estabelecidos pela legislação (Normativa
 612 N°49/2006) para a Identidade do Óleo de soja refinado. Para que o produto seja
 613 denominado óleo de soja refinado, este deve se enquadrar nos teores listados a
 614 seguir.

615

616 Tabela 4 - Características de Identidade do óleo de soja refinado

Óleo de Soja refinado	
Matéria insaponificável (g/100g)	≤ 1,50
Densidade Relativa (20°C)	≥0,919; ≤0,925
Índice de refração (Raia D a 40°C)	≥1,466; ≤1,470
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	≥189; ≤195
Índice de Iodo (Wijs)	≥124; ≤139

617 Fonte: BRASIL(2017).

618

619 Os ácidos graxos são responsáveis pela formação do triacilglicerol (principal
620 composto do óleo). Os teores de ácidos graxos presentes no óleo de soja refinado
621 estão listados na Tabela 5.

622

623 Tabela 5 - Perfil de Ácidos Graxos do óleo de soja

Ácidos graxos	Teores (%)
C<12	(*)
Ácido láurico(C12:0)	≤0,1
Ácido mirístico (C14:0)	≤0,2
Ácido palmítico (C16:0)	≥8,0; ≤13,5
Ácido palmitoleico (C16:1)	≤0,2
Ácido esteárico (C18:0)	≥2,0; ≤5,4
Ácido oleico (C18:1)	≥17; ≤30
Ácido linoleico (C18:2)	≥48; ≤59
Ácido linolênico (C18:3)	≥3,5; ≤8
Ácido araquídico (C20:0)	≥0,1; ≤0,6
Ácido docosaenoico (C20:1)	≤0,5
Ácido behênico (C22:0)	≤0,7
Ácido erúcico (C22:1)	≤0,3
Ácido lignocérico (C24:0)	≤0,5
Ácido nervônico (C24:1)	(*)

624 *Não detectável

625 Fonte: BRASIL(2006).

626

627 Conforme Tabela 5 de perfil de ácidos graxos presentes no óleo de soja,
628 pode-se perceber a predominância dos ácidos linoleico, oleico, palmítico, linolênico e
629 esteárico, sendo os outros presentes em pequenas quantidades.

630

631 **2.4 Adsorção**

632 Conforme descrito anteriormente, no branqueamento do óleo os componentes
633 promotores da cor são adsorvidos pelos materiais adsorventes. Nesta seção, são
634 apresentados os fundamentos básicos do fenômeno da adsorção, bem como são
635 descritos os principais adsorventes utilizados na clarificação de óleos vegetais.

636

637 **2.4.1 Fundamentos de adsorção**

638 O fenômeno da adsorção consiste na transferência de massa de um meio
639 fluido (podendo ser líquido ou gasoso) para a superfície de um meio sólido. Essa
640 transferência se dá por forças atrativas não compensadas na superfície do
641 adsorvente. Dependendo da força de adsorção, o processo pode ocorrer tanto por
642 mecanismos físicos quanto por mecanismos químicos (WEBER, 1972). Na adsorção
643 física ocorre as ligações de Van Der Waals, onde apesar de terem interação de
644 longo alcance, a ligação é fraca, mantendo a identidade do produto adsorvido. Por
645 serem ligações fracas, o adsorvente pode ser recuperado mais facilmente (ABREU,
646 2013; FERNANDES, 2005).

647 Na adsorção química, por outro lado, as moléculas adsorvidas reagem com o
648 adsorvente, formando ligações químicas. Nesse caso, as forças de ligações são
649 muito mais fortes, e o adsorvente raramente pode ser recuperado (FERNANDES
650 2005).

651 Algumas das principais diferenças entre a adsorção química e física estão
652 listadas no Quadro 1.

653

654 Quadro 1 - Diferenças entre adsorção química (quimissorção) e física (fisissorção)

Adsorção química	Adsorção física
Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes	Causada por forças de van der Waals
Há transferência de elétrons	Não há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 10-200 kcal/mol	Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol
Fenômeno específico e seletivo	Fenômeno geral para qualquer espécie
A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção	A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.
Somente há formação de monocamadas sobre a superfície dos poros do adsorvente	Formação de multicamada sobre a superfície dos poros do adsorvente abaixo da temperatura crítica
Adsorvente altamente modificado na superfície	Adsorvente quase não é afetado

655 Fonte: COUTINHO et al. (2001).

656

657 Conforme demonstrado no Quadro 1, uma das vantagens da adsorção física
658 é a formação de multicamadas de adsorvato, podendo assim adsorver mais
659 compostos com a mesma quantidade de adsorvente.

660 A forma da interação entre o adsorvato e o adsorvente irá determinar se o
661 processo será por adsorção química, física ou por ambas, sendo que a natureza do
662 adsorvente influenciará no mecanismo de transferência de massa. Há uma infinidade
663 de adsorventes que podem ser utilizados, sendo que os adsorventes não
664 convencionais possuem um grande potencial de substituição aos produtos
665 comerciais.

666

667 **2.4.2 Adsorventes**

668 A demanda por materiais adsorventes não convencionais é algo que cresce
669 mundialmente. Com a constante preocupação na preservação ambiental, a busca
670 por fontes não comerciais de adsorção que gerem a menor quantidade de poluentes
671 possíveis desde sua produção à sua recuperação se torna alvo por indústrias.

672 Materiais como carvão com alto teor de cinzas, derivados de celulose, sabugo de
 673 milho, palha de milho, bagaço de cana-de-açúcar, quitosana e carvão de sementes
 674 de azeitona são alguns exemplos de materiais estudados para avaliar o potencial de
 675 adsorção (BARROS, 2001).

676 No Quadro 2 é mostrado algumas pesquisas realizadas utilizando processos
 677 de adsorção.

678

679 Quadro 2 - Levantamento de estudos realizados com o princípio da técnica de
 680 adsorção

Autor	Ano	Pesquisa
Mangueira	2014	eficiência do carvão ativado produzido pelo endocarpo do coco da Bahia, aplicando na adsorção de herbicidas metribuzim
Mezzati	2002	comprovou a eficiência do uso de carvão ativado para adsorção de pesticidas no tratamento de efluentes
Barros	2001	comparou a eficiência de vários adsorventes no tratamento de águas
Abreu	2013	produziu carvão ativado a partir de cana-de-açúcar e aplicou para adsorção de metais na purificação de ar
Lunardi	2016	produziu adsorvente alternativo a partir do endocarpo de butiá, e aplicou na adsorção de azul de metileno

681 Fonte: Autor (2017).

682

683 **2.4.3 Carvão ativado**

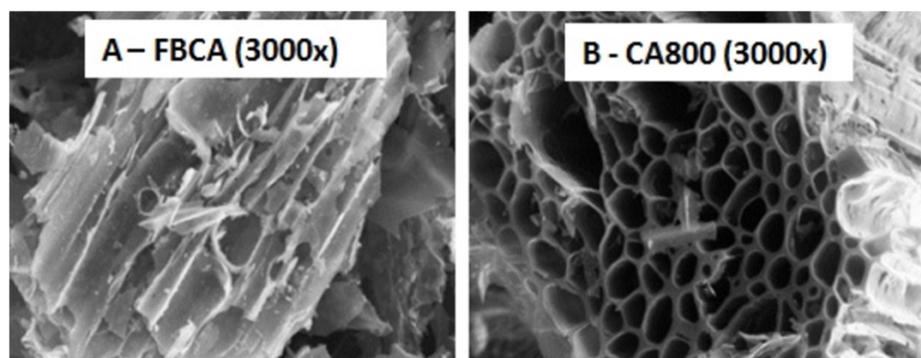
684 O carvão ativado é um dos adsorventes mais eficientes, visto sua capacidade
 685 de alterar a estrutura porosa, permitindo uma melhor seletividade. Esse adsorvente

686 pode ser feito a partir de várias matérias-primas, como carvão mineral, madeira,
687 casca de coco, caroços de frutas, dentre outros (BARROS, 2001).

688 Na Figura 8, onde no lado A tem-se o MEV da fibra do bagaço de cana-de-
689 açúcar com um aumento de 3000 vezes, e no lado B tem-se o carvão ativado de
690 bagaço de cana-de-açúcar também aumentado em 3000 vezes, onde é visível a
691 modificação da estrutura porosa, sendo que após a ativação, pode-se perceber
692 poros mais desenvolvidos e homogêneos que aumentam a eficácia no processo de
693 adsorção.

694

695 Figura 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura: (A) fibra do bagaço de cana-de-
696 açúcar; (B) carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar à 800°C.



697

698

Fonte: MAGALHÃES; PISSETTI; GIUSTO (2014).

699

700 Em sua estrutura após ativação, o carvão ativado possui uma gama de poros
701 que são classificados quanto ao seu tamanho (Tabela 6), como micro, meso e
702 macroporos. Todos os carvões ativados possuem em sua estrutura os três tipos de
703 poros, o que pode alterar é a quantidade relativa de cada um deles, dependendo do
704 método empregado para a ativação e do precursor utilizado para sua produção
705 (CLAUDINO, 2003).

706

707 Tabela 6 - Classificação dos poros quanto ao tamanho do diâmetro segundo IUPAC.

Classificação	Diâmetro médio θ	Função
Microporo	$\theta < 2\text{nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporo	$2\text{nm} < \theta < 50\text{nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporo	$\theta > 50\text{nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

708

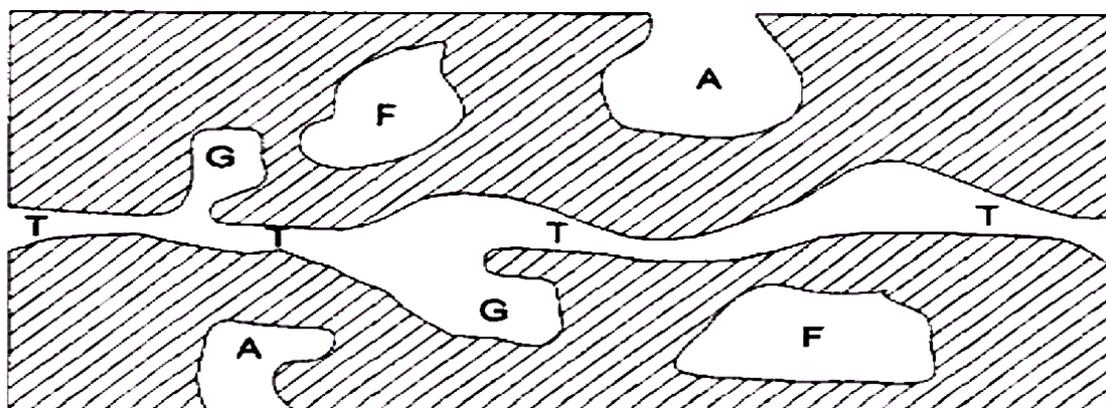
Fonte: CLAUDINO (2003).

709

710 Além da classificação quanto ao tamanho do diâmetro médio, os poros são
711 classificados também quanto a sua forma disposta no carvão, podendo ser poro
712 aberto quando tiver saída para superfície e fechado no interior, poro fechado quando
713 for fechado na superfície e interior, poro tipo gaiola que formam cantos fechados e
714 poro de transporte que são os poros vazados que permitem a percolação em todo
715 seu interior, conforme é ilustrado na Figura 9.

716

717 Figura 9 - Classificação dos poros quanto a forma: (A) poros abertos; (F) poros
718 fechados; (T) poros de transporte; (G) poros gaiolas.



719

720 Fonte: CLAUDINO (2003) apud GREGG(1982).

721

722 A ativação consiste na alteração de algumas propriedades do material.
723 Subsequente à pirólise ou à carbonização, o carvão passa por tratamentos
724 secundários a fim de aumentar a porosidade do material e sua área superficial. Ao
725 fim do tratamento, o carvão se torna muito poroso, como se fosse uma esponja,
726 sendo nesses poros onde ficarão retidos grande parte das substâncias adsorvidas.
727 No caso de carvão obtido de produtos com alto teor de celulose, é predominante a
728 quantidade de microporos, sendo necessário a gaseificação do meio com dióxido de
729 carbono superaquecido a mais de 800°C para que ocorra uma expansão dos poros
730 (FERNANDES, 2005; MEZZARI, 2002).

731 Os métodos de ativação podem ser divididos em ativação química ou ativação
732 física. A ativação física consiste em uma calcinação em temperaturas que podem
733 variar desde 300°C à 700°C, dependendo do material, seguido de uma gaseificação
734 controlada de gases oxidantes (vapor ou dióxido de carbono) em altas temperaturas
735 (até 1100°C). A ativação física pode ocorrer também em atmosférica inerte de
736 nitrogênio, por exemplo, sem haver a combustão do material. Para a ativação
737 química, são usados reagentes químicos para a preparação do carvão ativado. Os
738 reagentes mais utilizados são: $ZnCl_2$ (cloreto de zinco), H_3PO_4 (ácido fosfórico), KOH
739 (hidróxido de potássio), K_2CO_3 (carbonato de potássio), $NaOH$ (hidróxido de sódio),
740 H_2SO_4 (ácido sulfúrico). O precursor é exposto a esses reagentes para que ocorra
741 uma desidratação e degradação do material, tornando-o mais poroso. A
742 desvantagem do emprego da ativação química é a necessidade de uma nova etapa

743 de lavagem para a remoção de reagentes que permanecem no carvão (GIRGIS,
744 2002; DIAS et al., 2007; ABREU, 2013)

745 De acordo com Dias et al. (2007), os parâmetros estudados para otimizar os
746 procedimentos de preparação do carvão ativado são o tempo de calcinação ou de
747 aquecimento, temperatura e taxa do fluxo de vapor/CO₂ (para ativação física) e o
748 tempo de reação do reagente químico com o precursor (para ativação química).
749 Bandeira (2007) identifica parâmetros de qualidade do carvão ativado como sendo a
750 capacidade de regeneração do carvão; quantidade de microporos e a facilidade de
751 permeação até eles; capacidade adsortiva elevada mesmo após várias
752 regenerações e estabilidade do adsorvente a forças mecânicas.

753 Na produção de carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-açúcar, Abreu
754 (2013) calcinou o precursor à 500°C por 2 horas, seguido de 18 horas de secagem a
755 110°C. Para ativação, utilizou cloreto de zinco (18,1 mol/L) na proporção mássica
756 carvão:ZnCl₂ de 1:3 com uma hora de reação a temperatura ambiente com
757 subsequente pirólise. A pirólise ocorreu em reator de inox à 500°C por 1 hora, com
758 posterior lavagem por imersão com água destilada (20 minutos sob agitação) e
759 filtração, removendo silicatos e carbonatos, deixando os poros livres e expostos
760 (característica desejada dos adsorventes). Após todo o processo, o carvão foi seco a
761 110°C por 18 horas, estando pronto para ser utilizado.

762 Girgis (2002) realizou a ativação química utilizando ácido fosfórico (30-70
763 vol.%) seguido de pirólise com diferentes temperaturas (300°C; 500°C; 700°C), onde
764 constatou que o uso de 300°C houve formação de pouca quantidade de poros, e
765 500-700°C obteve-se carvões com poros bem desenvolvidos, tornando-os ótimos
766 adsorventes.

767

768 **2.5 Cana-de-açúcar**

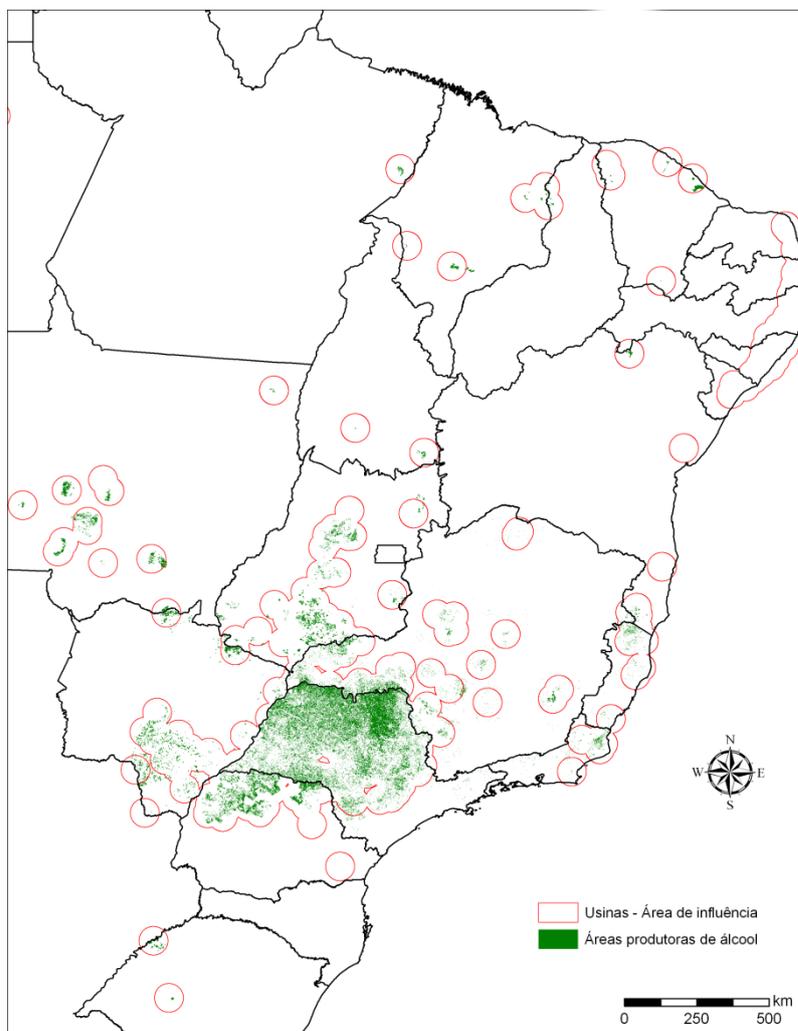
769 A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma planta altamente explorada
770 no Brasil. Trazida por Martim Afonso de Souza em 1532, seu cultivo está sendo
771 explorado desde a colonização do País, ainda se mantendo como um pilar sócio
772 econômico fundamental para o desenvolvimento da atividade agrícola do país
773 (BAYER, 2017; LIMA, 2010).

774 No Brasil, a produção de cana-de-açúcar se divide nas regiões sudeste, sul,
775 centro-oeste e nordeste, sendo que o centro-oeste, sudeste e sul compreende mais

776 de 85% da produção nacional (CONAB, 2016). De acordo com a Figura 10, pode-se
777 identificar as regiões produtoras de álcool a partir de cana-de-açúcar no país.

778

779 Figura 10 - Distribuição nacional das usinas produtoras de álcool a partir de cana-de-
780 açúcar.



Fonte: Conab (2016).

784

785 Em sua composição tecnológica, a cana é dividida em duas partes, o caldo e
786 a fibra. O caldo contém toda a água presente e os sólidos em solução, e a fibra se
787 caracteriza pela matéria seca da cana insolúvel em água. Partindo dessa analogia, a
788 cana apresenta de 8 à 14% de fibra e de 86 à 92% de caldo (LIMA, 2010).

789 A composição centesimal da cana-de-açúcar (Tabela 7) pode variar com
790 vários fatores, dentre eles o clima, a variedade, o tipo de solo e tipos de fertilizantes
791 empregados na plantação do canavial (ANDRADE; FERREIRA; FERREIRA, 2007;
SOARES, 2012).

792

793

Tabela 7 - Composição centesimal da cana-de-açúcar madura e sadia.

Componente	Quantidade (%)
Água	65-75
Açúcares	12-18
Sacarose	11-18
Glicose	0,2-1,0
Levulose	0,0-0,6
Fibras	8,0-14
Celulose	5,5
Lignina	2,0
Pentosana	2,0
Goma de cana (arabana)	0,5
Cinzas	0,3-0,8
Dióxido de silício	0,25
Óxido de potássio	0,12
Anidrido fosfórico	0,07
Óxido de cálcio	0,02
Anidrido sulfúrico	0,02
Materiais nitrogenados	0,3-0,6
Aminoácidos (ácido aspártico)	0,3-0,6
Albuminóides	0,2
Amidas	0,07
Gorduras e ceras	0,15-0,25
Substâncias pécticas, gomas e mucilagem	0,15-0,25
Ácidos combinados	
Málico, succínico, (...)	0,10-0,15
Ácidos livres	
Málico, succínico (...)	0,06-0,10

794

Fonte: Adaptado de ANDRADE; FERREIRA; FERREIRA (2007).

795

796

797

798

Conforme exposto na Tabela 7, a cana-de-açúcar é composta por água em sua grande maioria, seguido de açúcares e fibras. Os teores de cinzas, materiais nitrogenados, gorduras e ceras, substâncias pécticas, ácidos combinados e ácidos

799 livres são muito inferiores quando comparados as quantidades dos três primeiros
800 componentes.

801

802 **2.6 Obtenção e utilização de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente**

803 Durante o processo de obtenção dos produtos oriundos da cana-de-açúcar,
804 um dos coprodutos gerado é o bagaço. O bagaço de cana-de-açúcar é o produto
805 fibroso resultante da moagem da cana nas usinas sucroalcooleiras onde da cana
806 são extraídas a sacarose e o etanol. O bagaço gerado nesse processamento é
807 considerado uma biomassa rica em compostos orgânicos, fontes de energia, e são
808 utilizadas geralmente em combustão para geração de energia em caldeiras da
809 própria indústria. Em sua composição, 75% é composta de polissacarídeos
810 (açúcares complexos) como a celulose e a hemicelulose e lignina. Os outros 25%
811 são basicamente compostos por matéria proteica, óleos vegetais e minerais
812 (SOARES, 2012 apud PANDEY et al., 2000).

813 Nas usinas sucroalcooleiras, a cana após a colheita sofre uma lavagem com
814 água por aspersão, e por esteiras são transportadas até os desfibradores, seguindo
815 até as moendas, onde a cana já desfibrada passa por rolos compressores que por
816 pressão, será extraído o caldo-de-cana, que seguirá no processamento para a
817 obtenção do álcool e do açúcar, enquanto ao fim das moendas, tem-se o bagaço,
818 que é conduzido até as caldeiras para a geração de energia. A quantidade de
819 bagaço de cana-de-açúcar produzida é de aproximadamente 280kg para cada
820 tonelada de cana. Essa grande quantidade serve como fonte de energia para a
821 alimentação de toda a usina, e o excedente é armazenado em galpões (NOVA
822 CANA, 2017; MACHADO, 2012).

823 Devido à grande quantidade de bagaço gerado, tem-se efetuado estudos
824 sobre esse coproduto. Os estudos até então são voltados para a área civil, com a
825 utilização do bagaço em substituição a areia para a preparação do concreto. Alguns
826 estudos indicam o potencial do bagaço de cana para a produção de carvão ativado,
827 porém os testes foram realizados apenas na adsorção de metais pesados na
828 purificação do ar e água (KAWA, 2015; ABREU, 2013).

829 No Quadro 3 tem-se alguns exemplos de estudos realizados com uso de
830 carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente no emprego de
831 alguns processos.

832

833 Quadro 3 - Levantamento de pesquisas realizadas com uso de carvão ativado de
834 bagaço de cana-de-açúcar.

Autor	Ano	Pesquisa
Abreu	2013	Preparação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar para <u>adsorção de metais pesados em efluentes sintéticos</u>
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais	2017	Desenvolvimento de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e aplicação na <u>purificação de ar e água.</u>
Borba et al.	2016	Produção de carvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar para <u>tratamento de efluentes no setor petrolífero</u>

835 Fonte: Autor (2017).

836

837 Conforme apontado no Quadro 3, identifica-se a vasta aplicação industrial do
838 carvão ativado em indústrias químicas. A utilização do carvão ativado de bagaço de
839 cana-de-açúcar no setor alimentício se torna assim algo inovador, garantindo a
840 aplicação desse adsorvente em uma gama ainda maior de processos industriais.

841 Valenciano e Freire (2004) quantificaram nas cinzas do bagaço de cana-de-
842 açúcar teores de íons metálicos conforme esquematizado na Tabela 8.

843

844 Tabela 8 - Metais quantificados nas cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

Elemento	Teor
Cálcio (% em massa)	0,25
Cádmio (ppm)	< 2
Chumbo (ppm)	< 2
Cobre (ppm)	23
Cromo (ppm)	32
Magnésio (% em massa)	0,16
Mercúrio (ppm)	< 0,05
Níquel (ppm)	5

845 Fonte: Adaptado de Valenciano e Freire (2004).

846 Os íons metálicos podem atuar como compostos pró-oxidantes no processo
847 de rancidez oxidativa em alimentos. Visto o potencial desses compostos no processo
848 de oxidação, a remoção destes é desejável, impedindo que eles potencializem a
849 oxidação do óleo durante a clarificação (ADITIVOS INGREDIENTES, 2016). Uma
850 forma de remoção pode ser através de técnicas de ativação do bagaço de cana-de-
851 açúcar.

852 **3 METODOLOGIA**

853

854 Os experimentos e análises foram realizados no Laboratório de Bioquímica e
855 Química de Alimentos do curso de Engenharia de Alimentos, no Laboratório de
856 Fenômenos de Transporte e no Laboratório de Caracterização de Materiais e
857 Tratamento de Efluentes do curso de Engenharia Química na Universidade Federal
858 do Pampa – Campus Bagé. Para a elaboração do presente trabalho, o bagaço de
859 cana-de-açúcar foi cedido por proprietários rurais da cidade de Cruzeiro do Sul – PR.
860 O óleo de soja neutralizado foi cedido pela COAMO Agroindustrial Cooperativa,
861 localizada na cidade de Campo Mourão – PR.

862

863 **3.1 Metodologia experimental**

864 Neste tópico, serão descritos os procedimentos que foram seguidos para a
865 elaboração da parte experimental do trabalho.

866

867 **3.1.1 Preparo da amostra**

868 O bagaço de cana-de-açúcar foi inicialmente lavado com água corrente e
869 seco naturalmente ao sol por 48 horas conforme adaptações da metodologia de
870 Borba et al. (2009) (Figura 11).

871

872 Figura 11 - Bagaço de cana-de-açúcar seco.



873

874 Fonte: Autor (2017).

875

876 O bagaço seco foi moído em moinho de facas (Marconi, MA 580, BR) por 5
877 minutos, ao qual foi acoplado a peneira de Mesh 30, a fim de obter o tamanho de
878 partícula de aproximadamente 0,5 mm como melhor dimensão, visando melhor

879 rendimento, para efetuar os tratamentos térmicos conforme descritos por Gonçalves
880 et al. (2016).

881 A partir do bagaço seco e moído (Figura 12), foram realizados os
882 procedimentos para a ativação química do material.

883

884 Figura 12 - Bagaço de cana-de-açúcar seco e moído.



885

886

Fonte: Autor (2017).

887

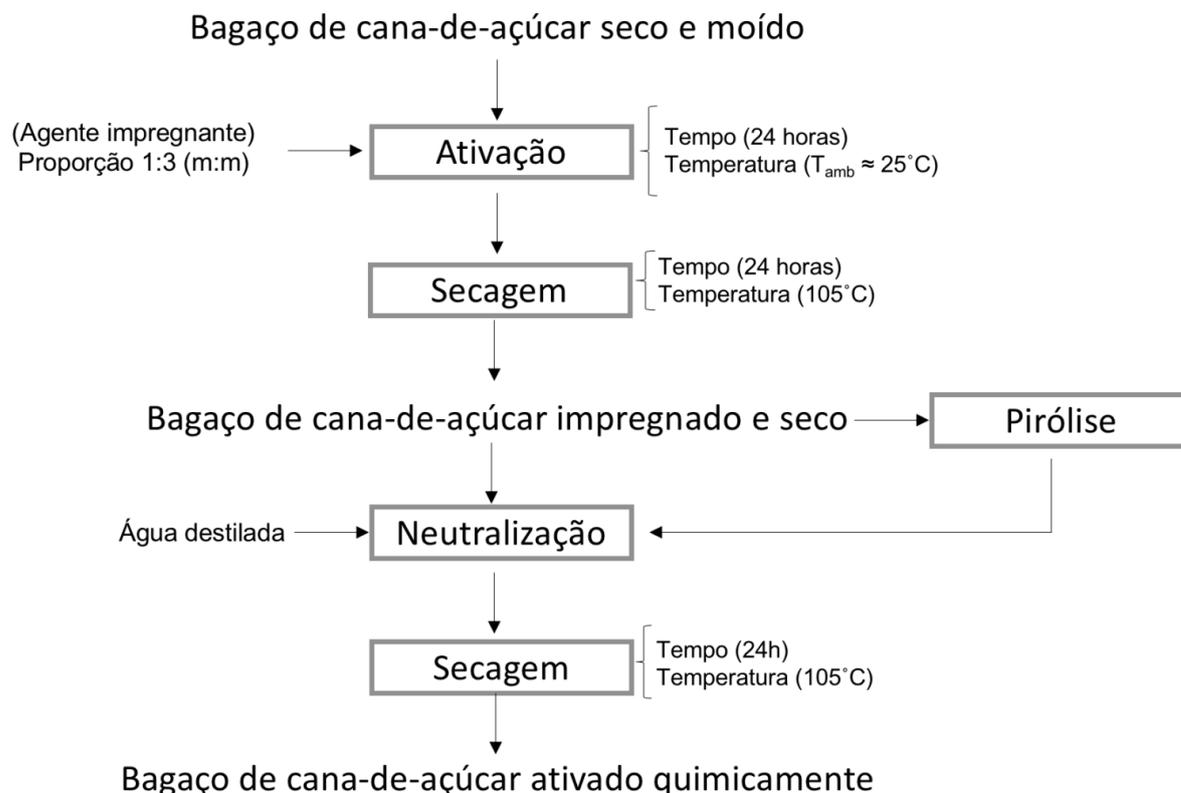
888 **3.1.2 Ativação química do bagaço de cana-de-açúcar**

889 A ativação química foi realizada para alteração da estrutura porosa do
890 material, aumentando sua área superficial e tornando os sítios ativos para maior
891 eficiência no processo de adsorção.

892 Para a ativação química (Figura 13), estabeleceu-se os parâmetros do
893 processo a partir da bibliografia de Lunardi (2016) e Linhares, Marcílio e Melo
894 (2016), onde inicialmente o bagaço de cana-de-açúcar seco e moído foi submetido a
895 ativação química, misturando-o ao agente impregnante na proporção de 1:3
896 (bagaço:ativador) (m/m) por 24 horas a temperatura ambiente. Após ativação, o
897 bagaço impregnado foi submetido a secagem em estufa de secagem (Nova Ética,
898 400-5 NB) por 24 horas a 105°C, seguido da lavagem e neutralização com água
899 destilada e soluções ácidas ou básicas quando necessárias. Realizou-se nova
900 secagem em estufa por 24 horas a 105°C, obtendo assim o bagaço de cana-de-
901 açúcar ativado quimicamente.

902

903 Figura 13 - Fluxograma da ativação química do bagaço de cana-de-açúcar.



904

905

Fonte: Autor (2017).

906

907

908

909

910

911

912

913

Utilizou-se como agente impregnante ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sódio ($NaOH$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de amônia (NH_4OH). Na Tabela 8, encontra-se disposto as concentrações dos agentes impregnantes e como foram determinadas.

Tabela 9 - Determinação das concentrações utilizadas para ativação química do bagaço de cana-de-açúcar moído

Agente impregnante	Fonte
H_3PO_4 60%	Lunardi (2016)
$NaOH$ 49%	Equivalente a concentração de H_3PO_4
H_2SO_4 41%	Equivalente a concentração de H_3PO_4
H_2SO_4 70%	Testes preliminares
NH_4OH 9%	Robinson, Chandran e Nigan (2002)

914

Fonte: Autor (2017).

915

916 Após impregnados, foram produzidos cinco adsorventes ativados
 917 quimicamente, ao qual desses apenas um tratamento foi selecionado para ser
 918 produzido o carvão ativado, que além da ativação química, foi realizado a ativação
 919 térmica (pirólise). Também foi realizado a pirólise no bagaço moído sem ativação
 920 química de forma a poder comparar se a ativação química ou térmica influenciou no
 921 poder de adsorção dessa-matéria prima.

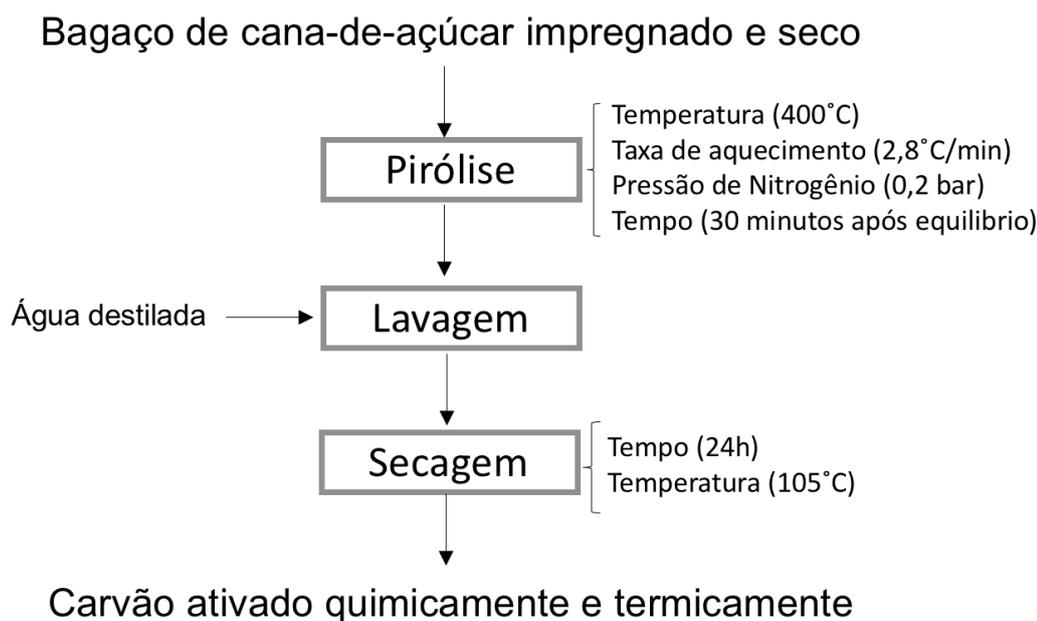
922

923 **3.1.3 Produção de carvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar**

924 A produção do carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-açúcar se deu
 925 da forma disposta na Figura 14.

926

927 Figura 14 - Fluxograma do processo de produção do carvão ativado de bagaço de
 928 cana-de-açúcar.



929

930 Fonte: Autor (2017).

931

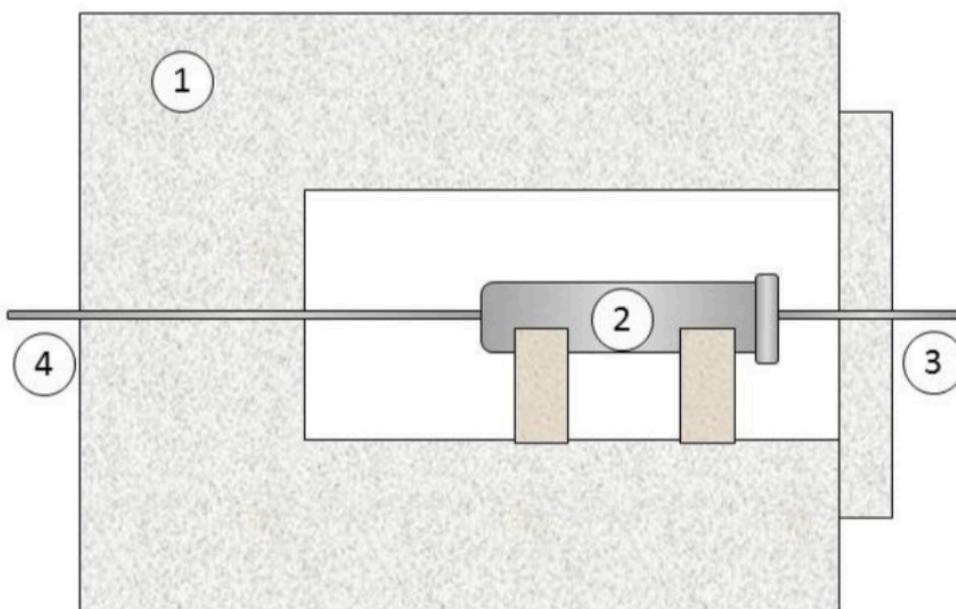
932 Os parâmetros do processo foram estipulados a partir de estudos da literatura
 933 de Lunardi (2016) e da capacidade dos equipamentos dispostos pela universidade.
 934 Nesse processo, o bagaço impregnado foi ativado e seco com H_3PO_4 60% conforme
 935 a Figura 13. Esse foi inserido no reator de pirólise desenvolvido por Lunardi (2016), o
 936 qual foi submetido a pirólise a uma temperatura de $400^\circ C$, com taxa de aquecimento
 937 de $2,8^\circ C/min$. durante 30 minutos. Ao final do processo de pirólise, resfriou-se e
 938 retirou-se a amostra do reator para a realização da lavagem e neutralização até

939 atingir pH entre 6 e 7, realizando posteriormente a secagem em estufa por 24 horas
940 à 105°C.

941 A temperatura da pirólise foi estipulada a partir dos resultados obtidos da
942 Análise Termogravimétrica (TGA) de cada amostra. O sistema montado pode ser
943 visualizado pela Figura 15.

944

945 Figura 15 - Sistema para pirólise composto pela mufla (1), reator (2), entrada do
946 nitrogênio (3) e saída dos gases da pirólise (4).



947

948 Fonte: Lunardi (2016).

949

950 A pirólise foi realizada em um reator de aço inoxidável (Figura 16), composto
951 por um orifício para entrada de nitrogênio (A) e saída dos gases da pirólise (B),
952 tampa de rosca (C) e corpo do reator (D), ao qual foi colocado em uma mufla
953 (Marconi, MA 385/3) e elevado a 400°C.

954

955 Figura 16 - Reator utilizado para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar



956

957 Fonte: Autor (2017)

958

959 **3.1.3 Clarificação do óleo de soja neutralizado**

960 Neste subitem será abordado o processo de clarificação do óleo de soja
961 neutralizado com os adsorventes produzidos.

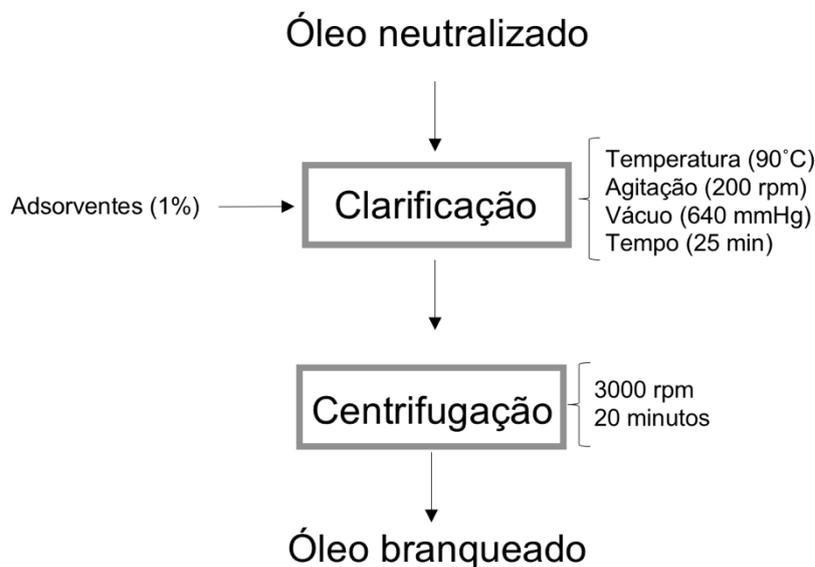
962 As condições de clarificação do óleo de soja neutralizado foram estabelecidas
963 conforme literatura de Patricio, Hotza e Júnior (2014), Figueiredo, Pereira e Silva
964 (2004) e Ludtke (2016).

965 O processo ocorreu conforme fluxograma apresentado na Figura 17, onde 50
966 gramas de óleo foi adicionado em um reator de clarificação, submetido a vácuo de
967 640 mmHg, agitação de 200 rpm e aquecido a 90°C, durante 25 minutos. A
968 proporção de adsorvente utilizado foi de 1% em relação a massa de óleo. Ao final do
969 processo de adsorção (clarificação), esse foi removido por centrifugação à 3000 rpm
970 por 20 minutos, recolhendo posteriormente o óleo branqueado.

971

972

973 Figura 17 - Fluxograma do processo de clarificação do óleo de soja



974

975

Fonte: Autor (2017).

976

977

Os adsorventes usados no processo de clarificação foram:

978

- bagaço de cana-de-açúcar moído e seco;

979

- bagaço de cana-de-açúcar ativado quimicamente conforme condições da Tabela 8;

981

- carvão ativado termicamente e carvão ativado termicamente e quimicamente.

982

Para realizar a comparação dos adsorventes, foi feita uma clarificação utilizando uma mistura de carvão ativado e terra clarificante (Tonsil), conforme processo industrial do refino de óleo de soja.

985

986

3.2 Metodologia Analítica

987

Neste tópico será apresentado a metodologia analítica realizada para a elaboração deste trabalho. A metodologia analítica consistiu na caracterização física do bagaço de cana-de-açúcar e dos adsorventes produzidos, na caracterização térmica das partículas, na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar e nas análises do óleo de soja neutralizado e clarificado.

993

994 **3.2.1 Caracterização física do bagaço de cana-de-açúcar e dos adsorventes** 995 **produzidos**

996 Os ensaios de caracterização física consistiram na determinação da massa
 997 específica real, massa específica aparente, porosidade do leito estático e diâmetro
 998 médio de partícula. A massa específica real foi realizada por picnometria gasosa,
 999 utilizando picnômetro gasoso a gás hélio com grau de pureza de 6.0
 1000 (QUANTACHROME INSTRUMENTS, mod. Ultrapyc 1200e, EUA) e balança analítica
 1001 Shimadzu (AUY220) (precisão $\pm 0,0010$ g). A massa específica aparente foi obtida
 1002 por ensaio de proveta (CREMASCO, 2012), utilizando-se a Equação 1:
 1003

$$1004 \quad \rho_{aparente} = \frac{m_{amostra}}{V_p} \quad [1]$$

1005 onde

1006 $\rho_{aparente}$ = massa específica aparente

1007 $m_{amostra}$ = massa da amostra

1008 V_p = volume da proveta

1009

1010 A partir dos resultados obtidos para a massa específica real e aparente, pode-
 1011 se determinar a porosidade do leito estático de partículas (CREMASCO, 2012) de
 1012 acordo com a equação 2.

1013

$$1014 \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \quad [2]$$

1015 onde

1016 ρ_{real} = massa específica real

1017 ε = porosidade

1018

1019 O diâmetro volumar médio das partículas foi obtido por análise granulométrica
 1020 em um granulômetro a laser (CILAS, mod. 1190L, França).

1021

1022 **3.2.2 Caracterização térmica das partículas**

1023 As amostras de adsorventes selecionadas para o tratamento térmico em
 1024 atmosfera inerte de nitrogênio (bagaço moído e seco e bagaço ativado
 1025 quimicamente com H_3PO_4 60%) foram caracterizadas termicamente por Análise
 1026 termogravimétrica (TGA). Esta análise foi realizada em um analisador

1027 termogravimétrico (SHIMADZU DO BRASIL, mod. TA60WS), no qual há acoplada
1028 uma termobalança (SHIMADZU DO BRASIL, mod. TGA-50), sob fluxo contínuo de
1029 40 mL/min de nitrogênio gasoso de alta pureza (6.0), taxa de aquecimento de 10
1030 °C/min e aquecimento até 900°C. A importância desta análise foi para verificar a
1031 estabilidade térmica das amostras (através das curvas termogravimétricas, TG) e as
1032 temperaturas de maior taxa de degradação (através das curvas de termogravimetria
1033 derivada, DTGA), sendo que esta última é obtida da primeira derivada da curva
1034 termogravimétrica. Além disso, a análise térmica bagaço ativado quimicamente foi
1035 importante para se verificar a influência da impregnação química na estabilidade
1036 térmica do material.

1037

1038 **3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

1039 A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para se fazer uma
1040 caracterização estrutural das amostras, permitindo uma visualização em ampla
1041 escala de sua superfície. As amostras analisadas foram:

- 1042 - bagaço de cana-de-açúcar moído e seco;
- 1043 - bagaço de cana-de-açúcar moído e seco tratado com H₃PO₄ (60%);
- 1044 - carvão ativado produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar moído e
1045 seco, sem tratamento químico, e
- 1046 - carvão ativado produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar moído e
1047 seco, tratado quimicamente com H₃PO₄ (60%).

1048 Esta análise microscópica foi realizada na Universidade Federal do Pelotas
1049 (UFPEL) no pelo grupo de pesquisa Novonano no laboratório de microscopia.

1050

1051 **3.2.4 Caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar**

1052 O bagaço de cana-de-açúcar moído e seco foi caracterizado quanto aos
1053 teores de lipídios (032/IV), proteínas (036/IV), fibras (045/IV), umidade (012/IX) e
1054 cinzas (018/IX) conforme metodologia indicada pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). O
1055 teor de carboidratos foi determinado pela diferença (Equação 3) entre a massa
1056 percentual total de amostra e o percentual dos outros constituintes da composição
1057 centesimal.

1058

1059 Carboidratos (%) = 100 - (Lipídeos (%) + Proteína (%) + Umidade (%) + Cinzas (%)) [3]

1060 **3.2.5 Análises do óleo de soja neutralizado e clarificado**

1061 O óleo de soja neutralizado e clarificado com os diferentes adsorventes
1062 citados no presente trabalho foram caracterizados quanto ao índice de peróxidos,
1063 índice de acidez, índice do ácido tiobarbitúrico e cor.

1064

1065 **3.2.5.1 Índice de Peróxidos e índice de Acidez**

1066 A análise do índice de peróxidos (326/IV) e de acidez (325/IV) foi realizada
1067 conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008) nos óleos clarificados com os
1068 diferentes tipos de adsorventes desenvolvidos no presente trabalho e também na
1069 amostra-controle clarificada com adsorventes comerciais, para comparação da
1070 eficiência na adsorção dos compostos peróxidos, ácidos graxos livres e
1071 componentes da cor do óleo.

1072

1073 **3.2.5.2. Ácido Tiobarbitúrico (TBA)**

1074 O teste TBA foi realizado conforme a metodologia de Vyncke, W. (1970), que
1075 é utilizado para quantificação de malonaldeído (MDA), o principal composto provindo
1076 da decomposição de hidroperóxidos formados durante o processo oxidativo.

1077

1078 **3.2.5.3 Cor**

1079 A análise de cor foi seguida conforme a metodologia de Lovibond (Lovibond®
1080 Colour Measurement), na escala de cor CIELAB (ASTM E308).

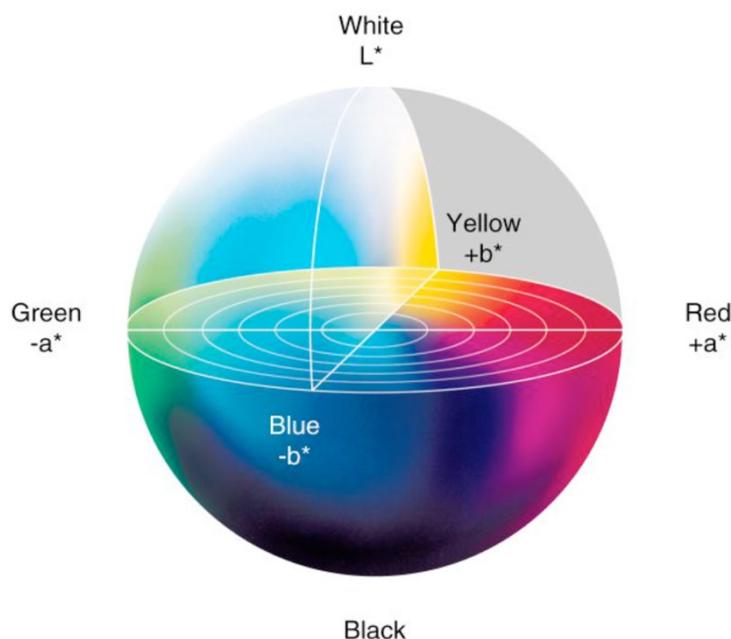
1081 Na realização da a análise de cor no colorímetro Lovibond, as amostras são
1082 vertidas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 12,5 cm utilizando a escala
1083 CIELab, a um comprimento de onda de 530 nm.

1084 O equipamento faz a leitura e emite os resultados em três parâmetros, sendo
1085 eles L*, a* e b*. O parâmetro L* indica a luminosidade, variando na escala entre
1086 valores de 0 (extremidade inferior) até 100 (extremidade superior) onde 0 seria o
1087 preto e 100 o branco. O parâmetro a* varia da escala positiva (+a*), na qual esse
1088 valor positivo indica a predominância da coloração vermelha, até escala negativa (-
1089 a*), que indica a predominância da coloração verde. O parâmetro b*, assim como o
1090 a*, também pode variar de valores positivos para negativos, sendo que um valor
1091 positivo indica a predominância da coloração amarela e um valor negativo, a
1092 predominância da coloração azul.

1093 As coordenadas de respostas são mais facilmente identificadas no globo de
1094 cores, conforme Figura 18.

1095

1096 Figura 18 - Globo de cores representativo da escala CIElab



1097

1098 Fonte: Sony (2017).

1099

1100 3.3 Análise estatística

1101 Os parâmetros obtidos a partir da caracterização física dos diferentes
1102 adsorventes produzidos foram comparados por teste Tukey com nível de
1103 significância de 95% ($p < 0,05$).

1104 Os óleos branqueados com os diferentes adsorventes produzidos no presente
1105 trabalho foram comparados entre si com relação aos índices de peróxido, TBA e
1106 acidez (medidas em duplicata) e análise de cor (medidas em triplicata) por teste
1107 Tukey.

1108 Os óleos branqueados com os carvões ativados produzidos neste trabalho
1109 foram comparadas com o óleo branqueado (amostra-controle) com adsorventes
1110 convencionais, utilizando-se um programa estatístico para o teste Dunnett.

1111 4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

1112

1113 Neste tópico estão apresentados os resultados obtidos através das análises
1114 propostas, bem como uma discussão dos parâmetros obtidos comparando-os com
1115 outros trabalhos.

1116

1117 4.1 Caracterização química do bagaço

1118 A partir das análises descritas na metodologia, pôde-se quantificar a
1119 composição química básica do bagaço de cana-de-açúcar, sendo exposta na Tabela
1120 9. Ressalta-se que o teor de fibra bruta está quantificado no teor de carboidratos
1121 totais. Assim, o teor destes componentes excetuando-se o de fibra bruta foi de
1122 60,75%.

1123

1124 Tabela 10 - Composição química básica do bagaço de cana-de-açúcar moído em
1125 base úmida.

Componentes	Teores (%)
Carboidratos Totais	87,63±1,27
Fibra Bruta	26,88±0,45
Umidade	8,70±0,65
Proteínas	2,28±0,25
Cinzas	0,82±0,08
Lipídios	0,54±0,08

1126 Fonte: Autor (2017)

1127

1128 Calasans (2012) ao quantificar a composição centesimal do bagaço de cana
1129 de açúcar, encontrou teor de umidade de 8,45%, lipídios de 0,97%, proteínas de
1130 1,56%, e carboidratos totais de 82,87%, valores semelhantes aos determinados
1131 neste trabalho. Sales-Campos et al. (2010) também encontraram valores
1132 semelhantes para cinzas (0,58%), carboidratos totais (86,66%) e umidade (10,4%)
1133 ao quantificar a composição centesimal do bagaço de cana de açúcar na formulação
1134 de substratos de cultivo de *Pleurotus ostreatus*. Pode-se perceber que a matéria-
1135 prima utilizada apresenta uma composição próxima à encontrada na literatura, o que
1136 reforça a validade dos procedimentos analíticos utilizados na obtenção da
1137 composição química básica.

1138 O alto teor de compostos carbonáceos, expressos nos teores de fibra bruta e
1139 carboidratos totais do bagaço de cana-de-açúcar permite identificar um potencial
1140 para a produção de adsorventes ativados, visto que a ativação química e térmica vai
1141 atuar na degradação e remoção de carboidratos que darão origem aos poros do
1142 material.

1143

1144 **4.2 Caracterização do óleo de soja neutralizado e clarificado**

1145

1146 **4.2.1 Índice de peróxidos, TBA e acidez dos óleos clarificados**

1147 Conforme listados na metodologia, foram realizadas as análises de índice de
1148 peróxido, de TBA (compostos secundários de oxidação) e acidez; os resultados
1149 estão expressos em termos de variação percentual destes índices nos óleos
1150 clarificados com relação ao óleo neutralizado. Desta maneira, pode-se comparar a
1151 capacidade de adsorção dos referidos compostos pelos diferentes adsorventes,
1152 parâmetro que é desejável no processo de clarificação de óleos. Ressalta-se que os
1153 valores negativos indicam uma redução do parâmetro analisado e os valores
1154 positivos da variação percentual indicam um aumento do valor do parâmetro; os
1155 resultados estão apresentados conforme a Tabela 10

1156

1157 Tabela 11 - Percentual de variação dos compostos de oxidação e acidez no óleo de
1158 soja clarificado com os adsorventes ativados quimicamente.

Adsorventes	(%) de variação do índice peróxidos	(%) de variação de TBA	(%) de variação de acidez
Bagaço moído	+29,2 ± 2,2 ^a	+401,9 ± 12,8 ^a	-9,6 ± 0,9 ^a
NaOH (49%)	+23,3 ± 0,0 ^{*a}	+197,0 ± 0,0 ^{*b}	-11,1 ± 0,0 ^{*a}
H ₂ SO ₄ (41%)	+25,5 ± 3,0 ^a	+42,2 ± 7,9 ^c	-6,8 ± 2,2 ^a
H ₂ SO ₄ (70%)	+40,7 ± 0,2 ^b	+214,5 ± 0,0 ^{*d}	-11,8 ± 3,5 ^a
NH ₄ OH (9%)	+38,2 ± 2,5 ^b	+42,1 ± 0,0 ^{*c}	-13,3 ± 2,0 ^a
H ₃ PO ₄ (60%)	+12,9 ± 2,3 ^c	-12,2 ± 1,5 ^e	-16,7 ± 3,4 ^a

1159 *Desvio médio inferior a 0,1; $n = 2$

1160 Nota: letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
1161 significância em teste Tukey

1162 Fonte: Autor (2017).

1163

1164 Analisando os resultados obtidos, percebe-se que todos os adsorventes
1165 tratados quimicamente não foram capazes de adsorver os peróxidos presente no
1166 óleo neutro, resultando em um percentual de aumento desses compostos. Os
1167 adsorventes podem ter agido como pró-oxidantes, elevando ainda mais o grau de
1168 oxidação do óleo de soja. Esse efeito pode ter se desencadeado devido à
1169 composição química do bagaço de cana-de-açúcar, o qual apresenta em sua
1170 composição alguns íons metálicos que podem agir como pró-oxidantes como cálcio,
1171 cádmio, chumbo, cobre e cromo, identificados e quantificados nas cinzas do bagaço
1172 de cana-de-açúcar por Valenciano e Freire (2004) conforme Tabela 8.

1173 Outro fator a ser estudado é a possibilidade desses metais pesados serem
 1174 provindos de agrotóxicos remanescente da plantação. Pôde-se identificar também
 1175 que ao nível de significância utilizado no tratamento estatístico, a clarificação com
 1176 NaOH e H₂SO₄ (41%) não apresentaram diferenças significativas. As amostras
 1177 clarificadas com H₂SO₄ (70%) e NH₄OH (9%) também não divergiram entre si,
 1178 porém, apresentaram diferença dos dois primeiros tratamentos. O bagaço ativado
 1179 com H₃PO₄ 60% apresentou diferença significativa de todos os outros tratamentos,
 1180 porém, apresentou o percentual de aumento para peróxidos menos elevado.

1181 Quando analisados os percentuais de oxidação secundária, todos os
 1182 tratamentos apresentaram também um aumento com exceção ao adsorvente ativado
 1183 com H₃PO₄ (60%), sendo este o único adsorvente que foi capaz de adsorver esses
 1184 compostos, apresentando um percentual de redução de aproximadamente 12%. Os
 1185 tratamentos que utilizaram os adsorventes ativado com H₂SO₄ (41%) e NH₄OH (9%)
 1186 não divergiram entre si, porém, divergiram de todos os outros adsorventes.

1187 Com relação à variação da acidez durante a clarificação, pode ser observado
 1188 que este valor foi reduzido em todos os tratamentos, demonstrando que os
 1189 adsorventes utilizados adsorveram parte dos ácidos graxos livres presentes no óleo
 1190 neutralizado. De acordo com os resultados obtidos, pode-se perceber que o bagaço
 1191 ativado com H₃PO₄ (60%) foi o adsorvente que produziu os melhores resultados,
 1192 reduzindo a acidez em aproximadamente 16%. De acordo com o tratamento
 1193 estatístico, todos os tratamentos não diferenciaram significativamente.

1194 Os resultados obtidos quanto as quantificações desses compostos estão
 1195 dispostos na Tabela 12.

1196

1197 Tabela 12 - Quantificação dos compostos de oxidação e acidez do óleo neutralizado
 1198 e clarificado com bagaço de cana ativado com ácido fosfórico (60%).

Amostra	Índice de peróxido (mEq/kg)	TBA (mg MDA/kg)	Acidez em ácido oleico (%)
Óleo Neutro	8,35±0,34 ^a	10,13±0,63 ^a	3,79±0,02 ^a
Óleo clarificado com H ₃ PO ₄ (60%)	9,43±0,10 ^b	8,89±0,15 ^b	3,15±0,12 ^b

1199 Nota: Letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
 1200 significância em teste Tukey. *n* = 2

1201 Fonte: Autor (2017).

1202

1203 A cor dos óleos foi medida utilizando-se o equipamento Lovibond, conforme
 1204 descrito na metodologia, onde obteve-se os valores nas coordenadas L*, a* e b*. Os
 1205 valores das análises estão descritos na Tabela 13, também expressos em percentual
 1206 de aumento ou redução comparados com o óleo de soja neutralizado.

1207

1208 Tabela 13 - Percentual de aumento dos parâmetros L*, a* e b* na escala CIELab
 1209 para os óleos clarificados com os adsorventes ativados quimicamente.

Adsorventes	(%) de aumento de L*	(%) de aumento de a*	(%) de aumento de b*
Bagaço moído	+128,2 ± 3,0 ^a	+46,7 ± 1,1 ^A	+127,6 ± 3,0 ^a
NaOH (49%)	+123,9 ± 1,0 ^a	+45,2 ± 0,4 ^A	+123,1 ± 1,2 ^a
H ₂ SO ₄ (41%)	+114,9 ± 1,7 ^a	+44,1 ± 0,7 ^A	+114,4 ± 1,7 ^b
H ₂ SO ₄ (70%)	+162,5 ± 0,8 ^{ab}	+62,0 ± 0,2 ^B	+159,5 ± 0,7 ^c
NH ₄ OH (9%)	+183,7 ± 2,1 ^b	+63,6 ± 0,4 ^B	+178,0 ± 2,5 ^d
H ₃ PO ₄ 60%	+26288,2 ± 44,4 ^c	+318,7 ± 0,7 ^C	+1180,8 ± 2,2 ^e

1210 Nota: Letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
 1211 significância em teste Tukey. *n* = 3

1212 Fonte: Autor (2017).

1213

1214 Analisando o parâmetro Luminosidade (L*), percebeu-se uma diferença
 1215 discrepante entre os tratamentos, onde a clarificação com o bagaço ativado com
 1216 H₃PO₄ (60%) apresentou percentual de aumento acima de 26.000% (260 vezes). O
 1217 percentual de aumento foi calculado sobre o óleo neutralizado e seco. Quanto aos
 1218 outros adsorventes ativados quimicamente e o bagaço moído, todos apresentaram
 1219 um percentual de aumento da luminosidade, onde os clarificados com bagaço
 1220 ativado com NaOH (49%), H₂SO₄ (41%), H₂SO₄ (70%) e bagaço moído não
 1221 apresentaram diferença significativa no tratamento estatístico aplicado. O bagaço

1222 ativado quimicamente com H_2SO_4 (70%) também não apresentou diferença
1223 significativa com o bagaço ativado com NH_4OH (9%).

1224 Quanto os parâmetros a^* e b^* , todas as amostras obtiveram percentual de
1225 aumento, sendo a^* a predominância de tons vermelhos e b^* a predominância de
1226 tons amarelos. Devido a cor característica do óleo de soja, a predominância dos
1227 parâmetros L^* , a^* e b^* positivos são os desejados. Baseado nisto, o bagaço ativado
1228 com ácido fosfórico apresentou maiores percentuais de aumento também nos
1229 parâmetros a^* e b^* , com elevado percentual em b^* (1180%). Os outros tratamentos
1230 apresentaram também percentual de aumento, porém em escalas de
1231 aproximadamente 6 vezes menores quando comparados com a ativação com o
1232 ácido fosfórico. Os valores dos parâmetros obtidos podem ser analisados na Tabela
1233 14.

1234

1235 Tabela 14 - Valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* do óleo de soja neutro e do óleo de
1236 soja clarificado com bagaço de cana-de-açúcar ativado com H_3PO_4 (60%).

Amostra	L^*	a^*	b^*
Óleo neutralizado	$0,17 \pm 0,00^b$	$5,55 \pm 0,00^b$	$5,97 \pm 0,12^b$
Óleo clarificado com bagaço ativado (H_3PO_4 60%)	$44,69 \pm 0,07^a$	$23,24 \pm 0,04^a$	$76,46 \pm 0,12^a$

1237 Nota: Letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
1238 significância em teste Tukey. $n = 3$

1239 Fonte: Autor (2017).

1240

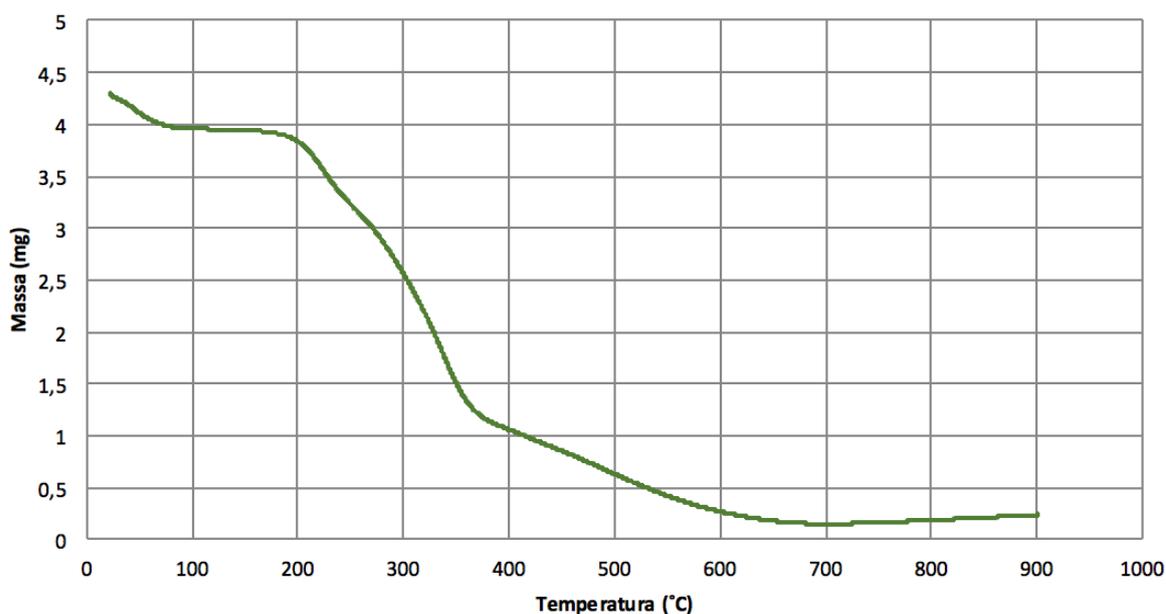
1241 A partir da análise dos dados, selecionou-se o bagaço ativado com ácido
1242 fosfórico para realizar o tratamento térmico (pirólise) visando a produção de carvão
1243 ativado. Mesmo apresentando valores ainda não satisfatórios quanto à adsorção de
1244 peróxidos (aumento médio de 12,9%), o tratamento com H_3PO_4 (60%) promoveu o
1245 menor aumento relativo dos compostos de oxidação e a maior redução da acidez do
1246 óleo clarificado (16,7%). Na coloração, o óleo clarificado com o bagaço ativado com
1247 ácido fosfórico obteve os maiores percentuais de aumento para os três parâmetros
1248 (L^* , a^* e b^*). Com estes valores, pode-se evidenciar que apenas a ativação química
1249 não se mostrou suficiente para desenvolver os sítios ativos necessários para
1250 adsorver todos os compostos indesejáveis no processo de clarificação.

1251 4.3 Análise Termogravimétrica

1252 Nas Figuras 19 e 20 são apresentadas as curvas dos valores de perda de
1253 massa em função da temperatura e nas Figuras 21 e 22, as curvas de taxa de
1254 degradação em função da temperatura.

1255

1256 Figura 19 - Curva de perda de massa em função da temperatura realizada por
1257 análise TGA no bagaço de cana-de-açúcar moído e seco.



1258

1259 Fonte: Autor (2017).

1260

1261 Observando o comportamento do gráfico da Figura 19, pode-se identificar que
1262 a maior perda de massa ocorre entre as temperaturas de 200°C à 360°C. Nessa
1263 faixa de temperatura, grande parte dos compostos da amostra foram volatilizados.
1264 Gonçalves et al. (2016) identificaram, também para bagaço de cana-de-açúcar, uma
1265 curva de TGA similar a determinada neste estudo.

1266 Para Gonçalves et al. (2016), a maior degradação da amostra ocorreu em
1267 uma temperatura acima de 250°C, com temperatura máxima de degradação de
1268 grande parte dos compostos inferior à 400°C, semelhante ao identificado na curva
1269 obtida no presente estudo.

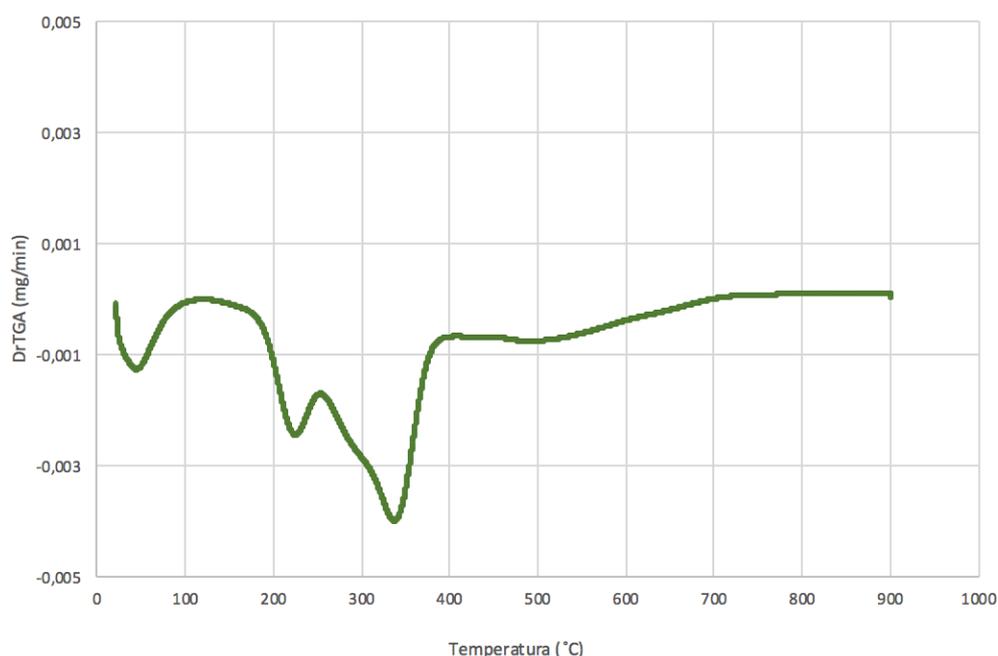
1270 A Figura 20 apresenta a curva da taxa de degradação (mg/min) com o
1271 aumento da temperatura, apresentando assim os picos de degradação da amostra.
1272 Nesta Figura pode-se identificar as faixas prováveis de temperatura que irão gerar a

1273 maior quantidade de resíduos gasosos arrastados pela corrente de nitrogênio
1274 durante a pirólise.

1275 O primeiro pico antes de 100°C é caracterizado pela perda de umidade da
1276 amostra, sendo evaporado basicamente a água livre presente (FARIA, 2011). Os
1277 picos subsequentes, entre 200°C a 250°C e entre 250°C a 380°C estão relacionados
1278 a degradação carboidratos de menor massa molecular e à celulose e lignina,
1279 respectivamente. Pode-se inferir que estes dois picos principais (responsáveis pela
1280 redução de aproximadamente 60% da massa da amostra) estão relacionados com o
1281 alto teor de carboidratos, os quais são os principais componentes da composição do
1282 bagaço de cana-de-açúcar.

1283

1284 Figura 20 - Taxa de degradação em função da temperatura obtida por TGA para o
1285 bagaço de cana-de-açúcar moído e seco.



1286

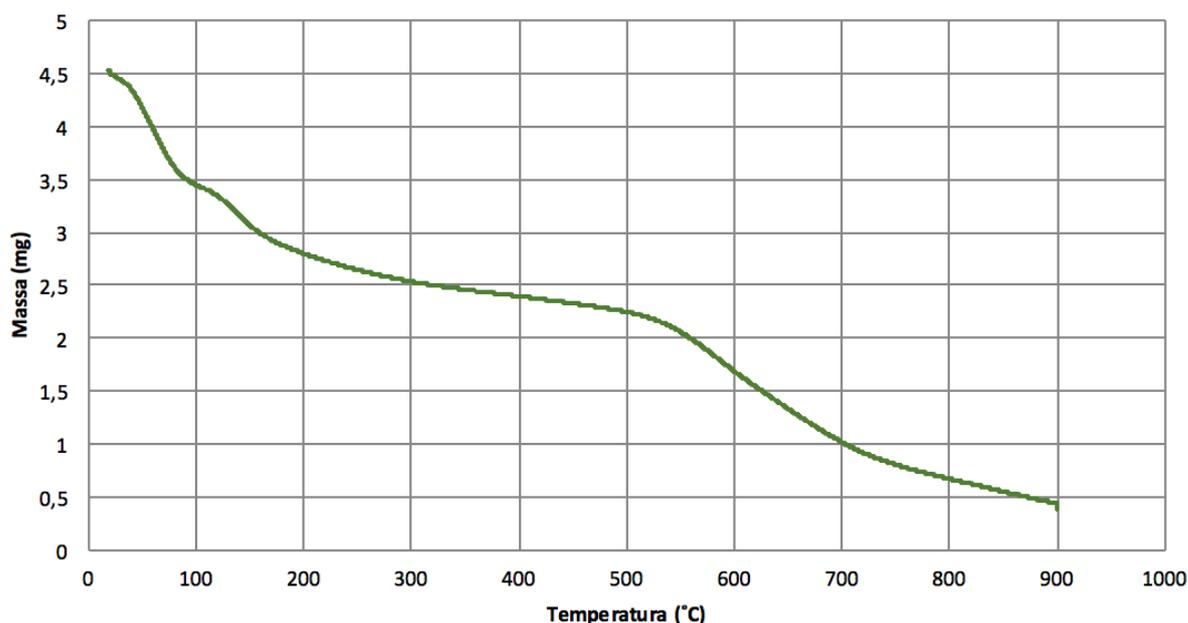
1287 Fonte: Autor (2017).

1288

1289 Analisando a curva de perda de massa do bagaço impregnado com H_3PO_4
1290 (60%) (Figura 21), nota-se que a amostra possui maior estabilidade térmica do que o
1291 bagaço de cana sem ativação; este comportamento está coerente com as
1292 características da amostra, uma vez que o ácido fosfórico hidrolisou parte das
1293 estruturas dos carboidratos presentes, principalmente dos monos e dissacarídeos
1294 que são termicamente menos estáveis.

1295

1296 Figura 21 - Curva de perda de massa pelo aumento de temperatura obtido por TGA
1297 de bagaço de cana-de-açúcar ativado com H_3PO_4 (60%).



1298

1299 Fonte: Autor (2017).

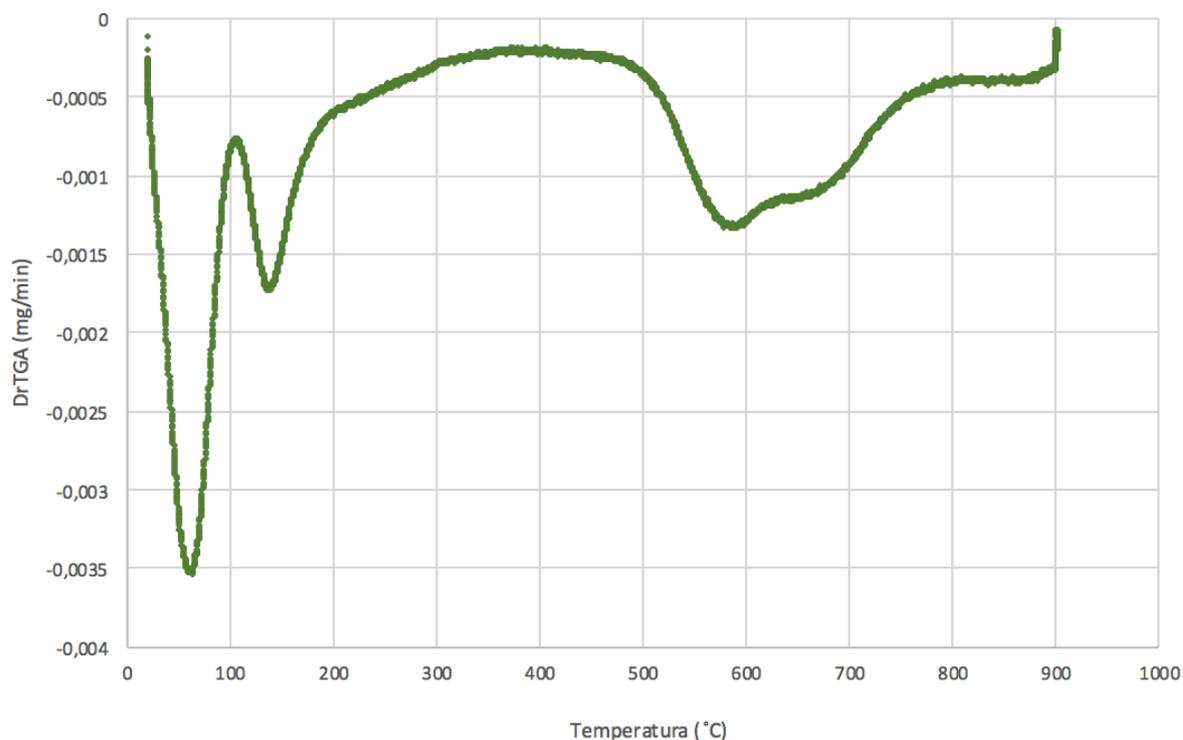
1300

1301 Para o TGA da amostra impregnada (Figura 22), observou-se um teor de
1302 voláteis relativamente alto em temperaturas inferiores a $100^{\circ}C$, indicando
1303 provavelmente carboidratos que não foram totalmente hidrolisados pelo ácido
1304 fosfórico, assim como resíduos de voláteis de ácido fosfórico. O segundo pico foi
1305 identificado entre 100 a $200^{\circ}C$, provavelmente devido à degradação de compostos
1306 voláteis mais estáveis termicamente que reagiram com o ácido fosfórico, tornando-
1307 os menos estáveis. Pode-se perceber também um terceiro pico com uma ampla
1308 faixa de temperatura (entre $500-750^{\circ}C$), indicando a formação de compostos
1309 estáveis ligados ao ácido fosfórico.

1310 A não presença de picos de degradação a partir de $250^{\circ}C$ como ocorreu na
1311 amostra da Figura 19, pode indicar a ação química do ácido fosfórico na degradação
1312 dos compostos voláteis presente no bagaço de cana-de-açúcar e a consequente
1313 formação dos sítios ativos de adsorção no interior da estrutura da amostra.

1314

1315 Figura 22 - Taxa de degradação em função da temperatura obtida por TGA para o
1316 bagaço de cana-de-açúcar ativado com H₃PO₄ 60%.



1317

1318 Fonte: Autor (2017).

1319

1320 A partir das informações obtidas pelas análises termogravimétricas, pôde-se
1321 definir a temperatura máxima a ser utilizada no processo de ativação térmica durante
1322 a pirólise que foi 400°C. Até esta temperatura, são eliminados os componentes mais
1323 voláteis presentes, o que é de interesse em um processo de ativação térmica.

1324

1325 4.4 Pirólise

1326 Conforme relatado na Metodologia, foram realizados ensaios de pirólise tanto
1327 no bagaço de cana moído e seco quanto no bagaço impregnado com ácido
1328 fosfórico, obtendo-se assim dois tipos de carvão ativado. O rendimento obtido na
1329 pirólise do bagaço moído e seco foi de 26,3% enquanto que para o bagaço ativado
1330 quimicamente, obteve-se um rendimento de 79,5%. O maior rendimento da pirólise
1331 do bagaço ativado quimicamente pode ser previsto pelas curvas de perda de massa
1332 em função da temperatura geradas pelos dados da análise termogravimétrica.

1333 4.5 Caracterização física do bagaço e dos adsorventes produzidos

1334 Neste tópico são apresentados os valores obtidos através das análises de
1335 picnometria gasosa, ensaio de proveta e análise granulométrica.

1336

1337 4.5.1 Massa específica real, Massa específica aparente e Porosidade

1338 O bagaço de cana moído e seco, assim com o adsorvente tratado
1339 quimicamente que forneceu os melhores resultados de clarificação do óleo e os
1340 carvões ativados produzidos foram caracterizados quanto à massa específica real,
1341 massa específica aparente, porosidade do leito estático de partículas e diâmetro
1342 médio de partículas. As amostras foram codificadas de acordo com a numeração;

1343 1 – bagaço de cana-de-açúcar moído e seco;

1344 2 – bagaço de cana-de-açúcar ativado com H₃PO₄ (60%);

1345 3 – carvão ativado termicamente, e

1346 4 – carvão ativado quimicamente e termicamente.

1347 Na Tabela 14 são apresentados os valores obtidos na caracterização física
1348 dos materiais.

1349

1350 Tabela 15 - Massa específica real, massa específica aparente, porosidade e
1351 diâmetro médio dos adsorventes selecionados.

Amostras	ρ_{real} (g/cm ³)	$\rho_{aparente}$ (g/cm ³)	ϵ	$D_{médio}$ (μm)
1	1,857±0,004 ^a	0,172±0,001 ^A	0,907±0,000 ^{*a}	<300
2	1,546±0,003 ^b	0,104±0,002 ^B	0,932±0,001 ^b	<300
3	2,072±0,007 ^c	0,092±0,001 ^C	0,955±0,000 ^{*c}	<80
4	1,841±0,001 ^d	0,306±0,003 ^D	0,833±0,001 ^d	<300

1352 *valores de desvio padrão inferior à 0,001. $n = 5$

1353 Nota: letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
1354 significância em teste Tukey.

1355 Fonte: Autor (2017).

1356

1357 A partir dos valores determinados da massa específica real e da massa
1358 específica aparente, pode-se determinar a porosidade do leito fixo, que apresentou
1359 valores elevados para as quatro amostras.

1360 Os valores dos diâmetros médios das partículas foram determinados a partir
1361 da análise dos histogramas (Anexos 1, 2, 3 e 4) gerados pelo equipamento Cilas.
1362 Adotou-se como diâmetro médio, o diâmetro ao qual abaixo dele houvesse 80% das
1363 partículas.

1364 Analisando o histograma do bagaço de cana-de-açúcar moído (Anexo 1),
1365 pode-se comprovar a eficiência do processo de moagem, cuja peneira utilizada de
1366 Mesh 30 possui abertura de aproximadamente 500 μm , apresentando assim no
1367 histograma, valores de diâmetros médio inferiores ao valor da abertura da malha.

1368 Pirólise significa a quebra pelo calor, sendo assim, após o processo de
1369 ativação térmica, o diâmetro médio das partículas reduziu de 300 μm para 80 μm ,
1370 possivelmente devido a degradação e volatilização dos compostos superficiais e
1371 internos do bagaço.

1372 Quanto ao diâmetro médio do carvão ativado quimicamente e termicamente,
1373 estes apresentaram valores iguais ao bagaço sem ativação. O processo da pirólise
1374 no bagaço ativado quimicamente não reduziu o tamanho das partículas, sendo isto
1375 vantajoso, indicando uma possível preservação dos sítios ativos do carvão que será
1376 responsável pela adsorção dos compostos.

1377 Uma maior certeza sobre a degradação térmica interna do carvão ativado
1378 quimicamente e termicamente seria através da análise de área superficial por
1379 método Brunauer, Emmett e Teller (BET). Devido à fatores externos, a análise não
1380 pode ser realizada para este estudo.

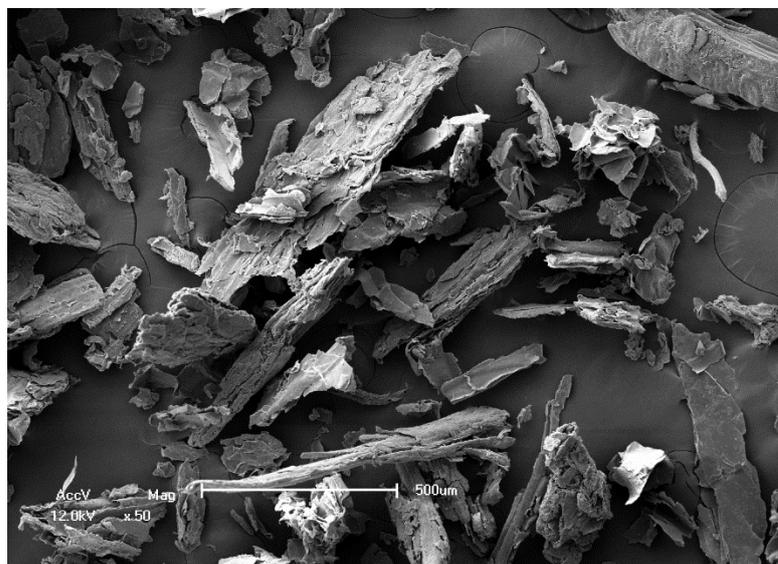
1381

1382 **4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

1383 A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada nos
1384 adsorventes listados no subitem 4.5.1.

1385 Nas Figuras 23, 24, 25 e 26 se tem o MEV do bagaço da cana-de-açúcar
1386 moído, bagaço ativado com ácido fosfórico, carvão ativado termicamente e carvão
1387 ativado termicamente e quimicamente respectivamente com um grau de magnitude
1388 de 50 vezes.

1389 Figura 23 - Microscopia Eletrônica de Varredura do bagaço de cana de açúcar moído
1390 com um grau de magnitude de 50 vezes.



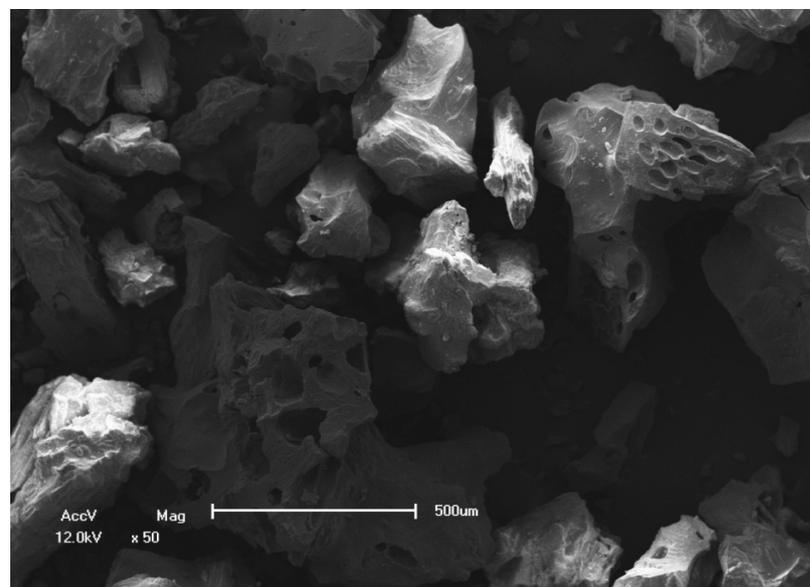
1391

1392

1393

Fonte: Autor (2017)

1394 Figura 24 - Microscopia Eletrônica de Varredura do bagaço de cana-de-açúcar
1395 moído e ativado com ácido fosfórico 60% com grau de magnitude de 50 vezes.



1396

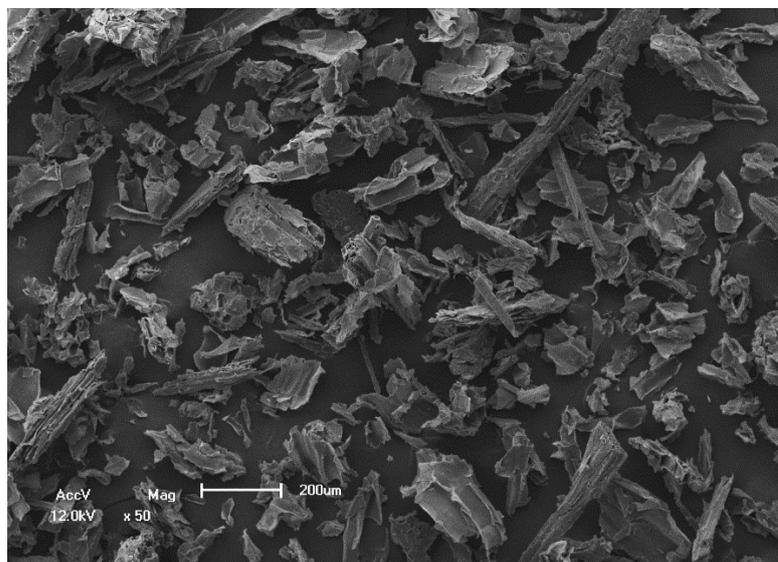
1397

1398

1399

Fonte: Autor (2017)

1400 Figura 25 - Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão ativado termicamente
1401 com grau de magnitude de 50 vezes.



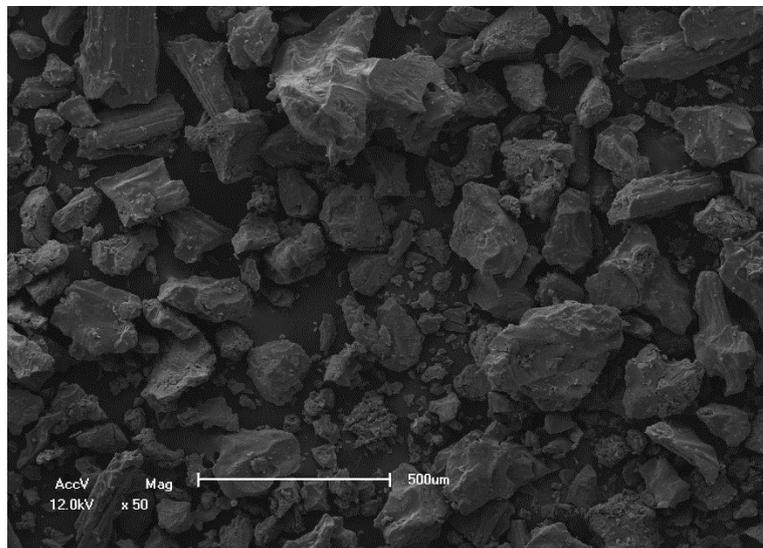
1402

1403

Fonte: Autor (2017)

1404

1405 Figura 26 - Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão ativado quimicamente e
1406 termicamente com grau de magnitude de 50 vezes.



1407

1408

Fonte: Autor (2017)

1409

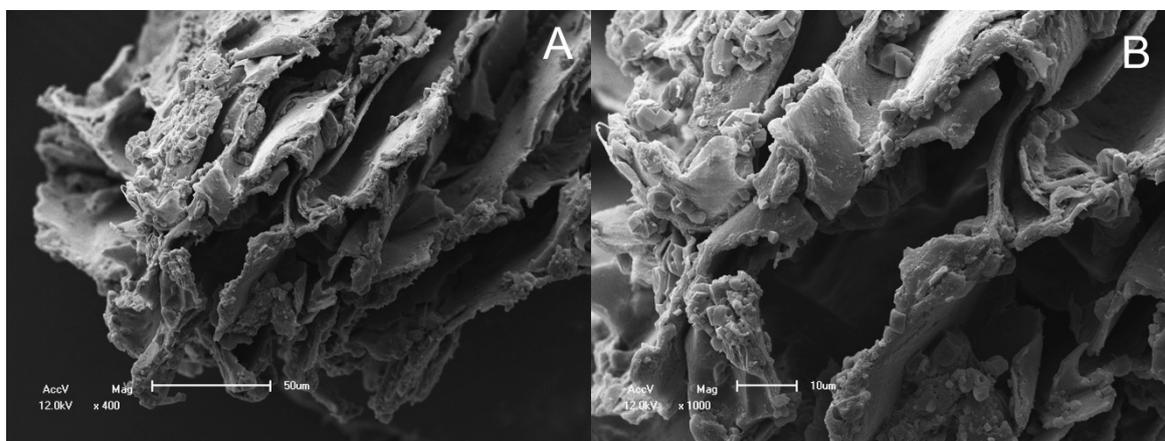
1410 A partir da Figura 23 pode-se justificar o comportamento da curva gerada pelo
1411 granulômetro para a distribuição granulométrica, podendo ser identificadas partículas
1412 de diferentes tamanhos. Em comparação ao MEV do bagaço de cana de açúcar
1413 moído com o bagaço ativado com ácido fosfórico (Figura 24), pode-se perceber a
1414 presença de poros formados pelo processo de ativação química, o qual gera um

1415 aumento da área superficial do adsorvente e uma maior capacidade de adsorção.
1416 Quanto ao carvão ativado termicamente (Figura 25), a estrutura se assemelhou mais
1417 ao bagaço *in natura*, apresentando partículas mais fibrosas e achatadas. A partir da
1418 correlação da análise da estrutura do carvão ativado termicamente (Figura 25) com
1419 as curvas de granulometria (Anexo 2), pode-se diferenciar o tamanho das partículas
1420 quando comparadas as outras imagens no mesmo grau de magnitude. O carvão
1421 ativado termicamente apresentou partículas menores e mais uniformes do que o
1422 bagaço moído sem ativação. O carvão ativado quimicamente e termicamente (Figura
1423 26), apresentou partículas mais uniformes também previstas pelo gráfico gerado
1424 para a distribuição granulométrica (Anexo 4), onde se tem um pico de partículas
1425 mais elevado no mesmo diâmetro médio (aproximadamente 200 μ m).

1426 Nas Figuras 27, 28, 29 e 30 tem-se as imagens com maior grau de magnitude
1427 que permite uma melhor visualização das partículas e sua superfície.

1428

1429 Figura 27 - Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura do bagaço de cana-de-
1430 açúcar moído, com grau de magnitude de 400 (A) e 1000 (B) vezes.

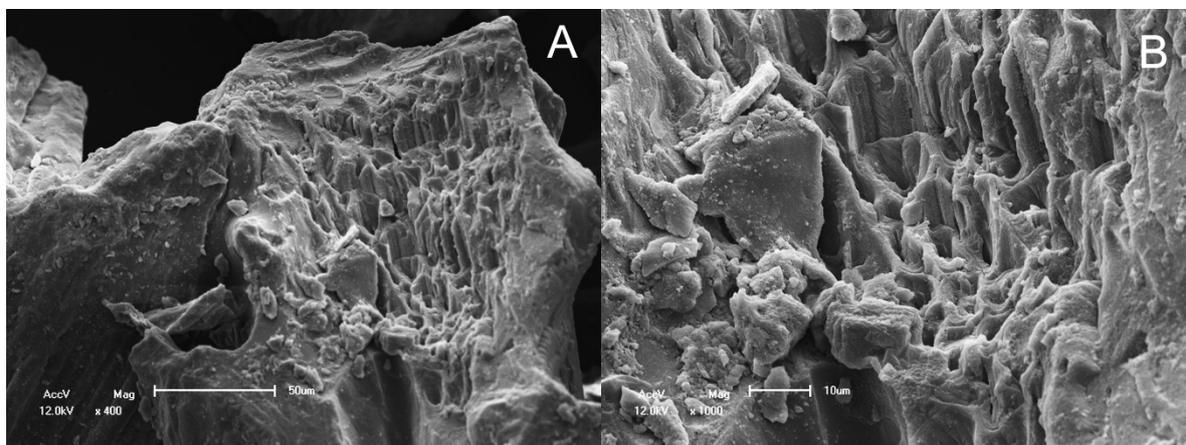


1431

1432 Fonte: Autor (2017)

1433

1434 Figura 28 - Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura do bagaço de cana-de-
1435 açúcar moído e ativado com ácido fosfórico 60%, com grau de magnitude de 400 (A)
1436 e 1000 (B) vezes.



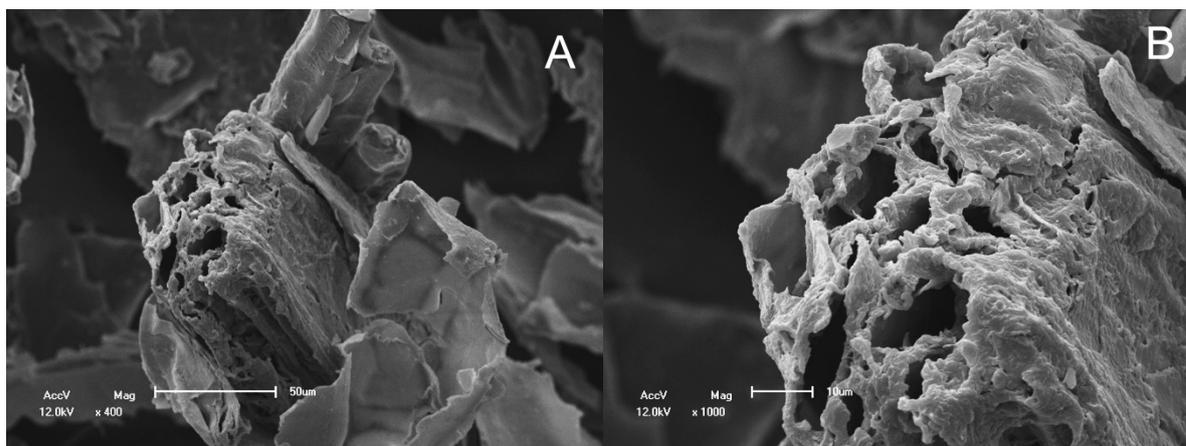
1437

1438

Fonte: Autor (2017)

1439

1440 Figura 29 - Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura do carvão ativado
1441 termicamente com grau de magnitude de 400 (A) e 1000 (B) vezes.



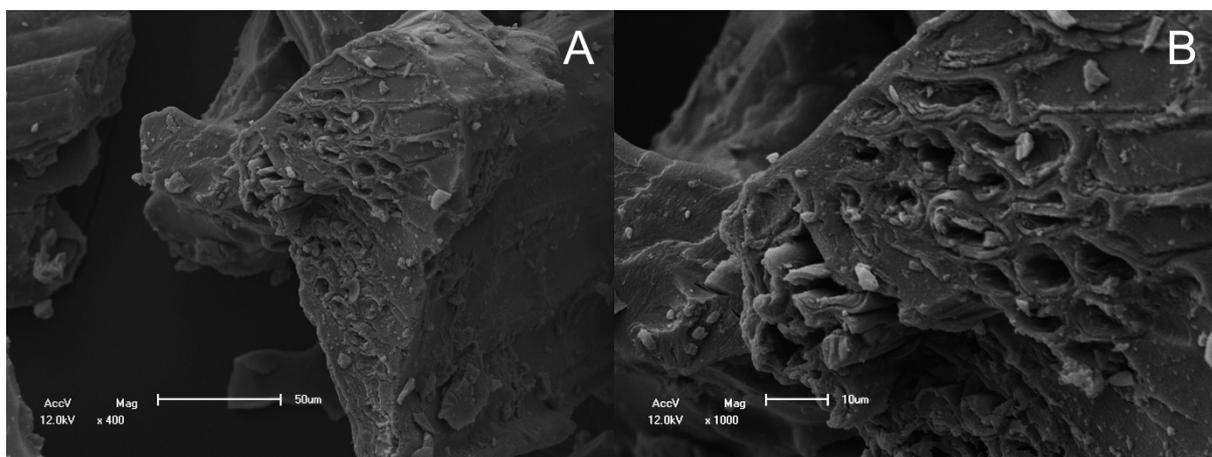
1442

1443

Fonte: Autor (2017)

1444

1445 Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Varredura da estrutura do carvão ativado
1446 quimicamente e termicamente com grau de magnitude de 400 (A) e 1000 (B) vezes.



1447

1448 Fonte: Autor (2017)

1449

1450 Na Figura 27 (A e B), pode-se observar uma estrutura mais detalhada do
1451 bagaço moído. Este apresenta grande quantidade de entranças, que são desejadas,
1452 aumentando a área superficial das partículas. Sua estrutura se caracteriza como
1453 várias folhas sobrepostas. Essa conformação pode ter sido ocasionada devido ao
1454 processamento da cana-de-açúcar para a obtenção do caldo de cana, o qual passa
1455 por rolos compressores para a extração do caldo, gerando o bagaço comprimido. Na
1456 Figura 28 (A e B), a partir das imagens, pode-se perceber a presença de poros
1457 formados pelo processo de ativação química, o qual gera um aumento da área
1458 superficial do adsorvente e uma maior capacidade de adsorção. Conforme pode ser
1459 visualizado na Figura 29 (A e B) e Figura 30 (A e B) ao aumentar o grau de
1460 magnitude, pode-se perceber a formação de poros mais definidos nas estruturas do
1461 carvão ativado termicamente e do carvão ativado quimicamente e termicamente.

1462 A partir dos resultados obtidos pelo MEV, pode-se observar que a estrutura
1463 da partícula passou por alterações com o processo de ativação, seja química,
1464 térmica ou ambas. Na ativação térmica, o bagaço apresentou estrutura mais
1465 uniforme, com poros mais favoráveis, gerando assim uma maior superfície para
1466 adsorção.

1467

1468 **4.6 Índice de peróxidos, TBA, acidez e cor dos óleos clarificados com os**
 1469 **carvões ativados produzidos e industrial**

1470 Após a pirólise, obtendo-se o carvão ativado termicamente e o carvão ativado
 1471 termicamente e quimicamente, foram realizados os ensaios de clarificação do óleo
 1472 de soja, com posterior análise dos óleos clarificados quanto ao percentual de
 1473 redução de peróxidos, compostos secundários de oxidação e acidez.

1474 As análises dos compostos podem ser visualizadas na Tabela 16.

1475

1476 Tabela 16 - Percentual de variação de compostos de oxidação e acidez do óleo de
 1477 soja clarificado com os carvões produzidos e com os adsorventes utilizados
 1478 industrialmente.

Adsorventes	(%) de variação do índice Peróxido	(%) de variação de TBA	(%) de variação de acidez
CAT	28,8±2,4 ^b	87,6±0,0 ^{*b}	-15,47±5,56 ^b
CATQ	-21,6±0,5 ^a	-83,9±4,5 ^c	-30,48±1,20 ^a
Industrial	-25,1±2,3 ^a	-19,9±3,1 ^a	-31,76±3,22 ^a

1479 CAT= Carvão ativado termicamente; CATQ= carvão ativado quimicamente e termicamente.

1480 *Desvio padrão inferior a 0,1

1481 Nota: Letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
 1482 significância em teste Dunnett.

1483 Fonte: Autor (2017).

1484

1485 Considerando os valores obtidos pelas análises, pode-se identificar que o
 1486 carvão ativado termicamente não se mostrou eficiente na adsorção de peróxidos e
 1487 compostos secundários de oxidação, apresentando um percentual de aumento de
 1488 quase 29% para peróxidos e 87% para malonaldeído. Este carvão apresentou um
 1489 percentual de redução de acidez de 15%, não apresentando resultados muito
 1490 diferentes do bagaço de cana sem ativação (9,5%). Sendo assim, pode-se afirmar
 1491 que só ativação térmica não foi o bastante para a obtenção de adsorventes
 1492 eficientes para a finalidade proposta no trabalho. Realizado o teste Dunnett ao nível
 1493 de significância de 95%, estes tratamentos divergiram na determinação do

1494 percentual de aumento de peróxidos e dos valores de TBA quando comparados aos
1495 adsorventes industriais fixados como controle.

1496 Analisando os valores de percentual de redução do carvão ativado
1497 quimicamente e termicamente, obtido do bagaço ativado com H_3PO_4 60%, este
1498 apresentou resultados satisfatórios na adsorção de peróxidos, reduzindo esses
1499 compostos em aproximadamente 21,6%, não apresentando diferença significativa
1500 aos adsorventes industriais de acordo com o tratamento estatístico aplicado. Ao
1501 analisar os compostos secundários de oxidação, o carvão ativado quimicamente e
1502 termicamente apresentou resultados excelentes, reduzindo a quantidade desses
1503 compostos em aproximadamente 84%, valor muito acima do que o obtido pelo
1504 tratamento com os adsorventes convencionais (aproximadamente 20%).

1505 Quanto aos parâmetros de cor, pode-se observar na Tabela 17 os percentuais
1506 de aumento das coordenadas L^* , a^* e b^* geradas pelo Lovibond na escala CIELab.

1507

1508 Tabela 17 - Percentual de variação dos parâmetros L^* , a^* e b^* para tratamentos com
1509 carvão ativado quimicamente, carvão ativado quimicamente e termicamente e
1510 adsorventes industriais.

Adsorventes	Percentual de aumento de L^*	Percentual de aumento de a^*	Percentual de aumento de b^*
CAT	104,2±0,5 ^b	33,8±0,1 ^b	103,8±0,5 ^b
CATQ	26082,4±73,5 ^c	347,1±0,9 ^c	1171,7±3,5 ^c
Industrial	27947,1±27,0 ^a	332,0±0,1 ^a	1257,7±1,3 ^a

1511 CAT= Carvão ativado termicamente; CATQ= carvão ativado quimicamente e termicamente.

1512 Nota: Letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
1513 significância em teste Dunnett.

1514 Fonte: Autor (2017).

1515

1516 Todas as amostras apresentaram percentuais de aumento nos três
1517 parâmetros, entretanto, o aumento gerado pela clarificação com carvão ativado
1518 quimicamente e termicamente apresentou percentuais de 250 vezes mais elevados
1519 do que o com carvão ativado apenas termicamente para o parâmetro L^* , 10 vezes

1520 para o parâmetro a* e 11 vezes para o parâmetro b*. Analisando o óleo de soja
 1521 clarificado com carvão ativado quimicamente e termicamente e com os adsorventes
 1522 industriais, estes apresentaram diferença significativa ao teste estatístico aplicado,
 1523 mas ainda assim apresentaram percentuais próximos. O parâmetro b* foi o único
 1524 que apresentou maior percentual do carvão ativado quimicamente e termicamente
 1525 do que o industrial.

1526 Os valores da quantificação dos compostos de oxidação e acidez do óleo de
 1527 soja clarificado com o carvão ativado termicamente e quimicamente, dos
 1528 adsorventes industriais e do óleo neutro estão dispostos na Tabela 18.

1529

1530 Tabela 18 - Quantificação de compostos de oxidação e acidez do óleo de soja
 1531 clarificado com carvão ativado quimicamente e termicamente, adsorventes
 1532 industriais e óleo neutro.

Amostra	Índice de peróxido (mEq/kg)	TBA (mg MDA/Kg)	Acidez em ácido oleico (%)
Óleo Neutro	8,35±0,34 ^b	10,13±0,63 ^b	3,79±0,02 ^b
CATQ	6,54±0,04 ^a	1,62±0,45 ^c	2,63±0,04 ^a
Industrial	6,25±0,19 ^a	8,11±0,31 ^a	2,58±0,12 ^a

1533 CATQ: carvão ativado termicamente e quimicamente.

1534 Nota: Letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
 1535 significância em teste Dunnett.

1536 Fonte: Autor (2017).

1537

1538 Comparando este carvão ao bagaço ativado quimicamente, pode-se afirmar
 1539 que o processo de ativação química conciliado ao processo de ativação térmica se
 1540 mostrou eficiente para a obtenção de adsorventes com alto poder de adsorção dos
 1541 compostos indesejáveis presentes no óleo de soja.

1542 Para o óleo de soja clarificado com carvão ativado quimicamente e
 1543 termicamente e com os adsorventes industriais, os valores obtidos nas coordenadas
 1544 estão dispostos na Tabela 19.

1545

1546 Tabela 19 - Parâmetros L*, a* e b* para óleo de soja neutralizado e óleo de soja
 1547 clarificado com carvão do bagaço ativado quimicamente e termicamente e
 1548 adsorventes industriais.

Adsorventes	L*	a*	b*
Neutro	0,17±0,00 ^b	5,55±0,00 ^b	5,59±0,12 ^b
CATQ	44,34±0,12 ^c	24,81±0,05 ^c	75,92±0,21 ^c
Industrial	47,51±0,04 ^a	23,98±0,00 ^a	81,06±0,07 ^a

1549 CATQ: carvão ativado termicamente e quimicamente.

1550 Nota: Letras iguais na mesma coluna representam amostras sem diferença significativa com 95% de
 1551 significância em teste Dunnett.

1552 Fonte: Autor (2017).

1553

1554 Comparando os resultados obtidos com o diâmetro médio das partículas
 1555 discutido no subitem 4.5.1, pode-se afirmar que a não redução do diâmetro após a
 1556 ativação térmica do bagaço de cana-de-açúcar ativado quimicamente ocasionou na
 1557 preservação dos sítios ativos do adsorvente, possibilitando assim a maior eficiência
 1558 no processo de adsorção. Quanto ao percentual de redução de acidez, o carvão
 1559 ativado quimicamente e termicamente apresentou também resultados satisfatórios
 1560 (redução de 30,4%), não diferindo significativamente dos resultados obtidos com a
 1561 clarificação do óleo de soja com os adsorventes industriais (31,7%).

1562 De forma geral, os óleos clarificados apresentaram a predominância de
 1563 valores positivos para a* e b*, com valores mais elevados para b*, caracterizando
 1564 assim a predominância da coloração amarela, característico do óleo de soja.

1565

1566 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

1567

1568 Na composição do bagaço de cana-de-açúcar, os valores determinados por
1569 metodologias analíticas foram semelhantes aos encontrados na literatura, validando
1570 os resultados. O alto teor de carboidratos (87,6%) na amostra indica um potencial do
1571 material para a obtenção de carvões ativados.

1572 Ao ser utilizado o bagaço ativado quimicamente na clarificação do óleo de
1573 soja, todos apresentaram maiores valores para a oxidação. A ativação com ácido
1574 fosfórico (60%) foi a que obteve melhores resultados, menor aumento do percentual
1575 de peróxido (12,9%), redução do percentual de TBA (-12,2%) e da acidez (-16,7%).
1576 Esse tratamento obteve bons resultados para a redução de compostos secundários
1577 de oxidação de 10,13 mg MDA/kg para 8,89 mg MDA/kg e acidez de 3,79% para
1578 3,15% em ácido oleico. Na determinação do aumento da coordenadas L^* , a^* e b^* , o
1579 bagaço ativado quimicamente com H_3PO_4 (60%) apresentou aumento de 0,17 para
1580 44,69 no parâmetro L^* , de +5,55 para +23,24 no parâmetro a^* (predominância de cor
1581 vermelha) e 5,97 para 76,46 no parâmetro b^* (predominância da cor amarela).

1582 O bagaço moído apresentou maior taxa de degradação em temperaturas
1583 menos elevadas. A temperaturas próximas de $350^\circ C$, aproximadamente 77% da
1584 amostra foi degradada. Correlacionando com a composição centesimal, pode-se
1585 dizer que aproximadamente 90% dos carboidratos foram degradados a esta
1586 temperatura. Em relação ao bagaço ativado quimicamente, percebe-se uma menor
1587 perda de massa com o aumento da temperatura. Analisando os picos do gráfico da
1588 derivada do TGA, este apresenta um pico de degradação a temperatura próxima a
1589 $60^\circ C$, ocasionada pela volatilização do ácido, seguido de um pico próximo $140^\circ C$
1590 indicando outra taxa de degradação. A curva se manteve mais constante até
1591 temperaturas acima de $500^\circ C$. Supõe-se que esse comportamento se deu pelos
1592 carboidratos já terem sido degradados pela ativação química, sendo eles retirados
1593 nos picos iniciais juntamente com o ácido fosfórico, resultando em um material com
1594 compostos mais resistentes a temperaturas mais elevadas.

1595 Na caracterização física dos materiais (bagaço de cana-de-açúcar moído,
1596 bagaço de cana-de-açúcar ativado quimicamente, carvão ativado termicamente e
1597 carvão ativado quimicamente e termicamente), o material que apresentou maior
1598 porosidade do leito fixo foi o carvão ativado termicamente (0,95). Ainda assim, todos
1599 os materiais apresentaram altos valores de porosidade de leito fixo. O diâmetro

1600 médio de 80% das partículas inferior a 300 µm para o bagaço moído, bagaço ativado
1601 quimicamente e carvão ativado quimicamente e termicamente, e diâmetro inferior a
1602 80 µm para 80% das partículas de carvão ativado termicamente.

1603 Na análise microscópica, pode-se visualizar as diferenças dos diâmetros de
1604 partículas para imagens de grau de magnitude de 50 vezes, justificando os
1605 histogramas obtidos para a análise granulométrica gerados pelo granulômetro.
1606 Quando aumentado o grau de magnitude para 400 e 1000 vezes, pode-se observar
1607 a formação dos poros nos materiais ativados tanto quimicamente como
1608 termicamente, aumentando assim a área superficial dos mesmos.

1609 No óleo de soja clarificado com o carvão ativado termicamente e com o
1610 carvão ativado quimicamente e termicamente, quanto aos compostos de oxidação, o
1611 carvão ativado quimicamente e termicamente apresentou melhores resultados, não
1612 diferenciando do óleo clarificado com os adsorventes industriais a um nível de
1613 significância de 95%. Na redução dos compostos secundários de oxidação, esse
1614 apresentou valores superiores, com redução de 83,9% enquanto o óleo clarificado
1615 com os adsorventes industriais apresentaram redução de 19,9%. Para a acidez, o
1616 óleo clarificado com o carvão ativado quimicamente e termicamente e o clarificado
1617 com os adsorventes industriais apresentaram percentuais de redução de 30,48% e
1618 31,76% respectivamente, não diferenciando entre si pelo tratamento estatístico
1619 empregado.

1620 Desta forma, pode-se afirmar que o carvão ativado quimicamente e
1621 termicamente de bagaço de cana-de-açúcar apresentou resultados superiores ao ser
1622 empregado no processo de clarificação, atingindo no parâmetro de redução de
1623 compostos secundários de oxidação valores melhores do que quando empregados
1624 os adsorventes comerciais.

REFERÊNCIAS

1625

1626

1627 ABIOVE. **Associação Brasileira das Industrias de Óleos Vegetais**. 2017.

1628 Disponível em:

1629 <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>.

1630 Acesso em: 08 abr. 2017.

1631

1632

1633 ABREU, M. B. **Preparação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e**1634 **sua aplicação na adsorção de Cd(II) e Cu(II)**. 2013. 53 f. TCC (Graduação em

1635 Tecnologia em Processos Químicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná,

1636 Apucarana, 2013. Disponível em:

1637 <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3404/1/AP_COPEQ_2012_2_02

1638 .pdf>. Acesso em: 22 maio 2017.

1639

1640

1641 ALIMENTUS (Ed.). **O grão de soja**. Disponível em:1642 <<http://www.ufrgs.br/alimentus/objetos-de-aprendizagem/soja/o-grao-de-soja>>.

1643 Acesso em: 25 abr. 2017 a.

1644

1645

1646 ALIMENTUS (Ed.). **Óleo**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus/objetos-de>1647 [aprendizagem/soja/oleo-e-lecitina](http://www.ufrgs.br/alimentus/objetos-de-aprendizagem/soja/oleo-e-lecitina)>. Acesso em: 29 abr. 2017 b.

1648

1649

1650 ANDRADE, L. A. B.; FERREIRA, R. G. S.; FERREIRA, D. G. S. **Cultivo de cana-de-**1651 **açúcar para a produção de cachaça**, Viçosa, CPT, 230p. 2007.

1652

1653

1654 AMERICAN OIL CHEMISYS SOCIETY – AOCS - **Official Methods and**1655 **Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Washington,

1656 2004.

1657

1658

1659 BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da**1660 **combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. 2007. 147.

1661 Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Química) - Universidade Federal

1662 do Rio de Janeiro, 2007.

1663

1664

1665 BARROS, A. R. B. **Remoção de íons Metálicos em Água Utilizando Diversos**1666 **Adsorventes**. 2001. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -

1667 Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001. Disponível em:

1668 <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/81604/181935.pdf?sequence>

1669 =1&isAllowed=y>. Acesso em: 22 maio 2017.

1670

1671

1672 BAYER. **Cana-de-açúcar**. 2017. Disponível em:1673 <<https://www.agro.bayer.com.br/culturas/cana>>. Acesso em: 21 maio 2017

- 1674 BHOSLE, B.M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils:
1675 a review. **Journal of Food Engineering**, v.69, p.481-494, 2004.
- 1676 BRASIL. Instrução Normativa nº 46, de 2006. **Regulamento Técnico de Identidade**
1677 **e Qualidade de Óleos Vegetais Refinados**. Brasília, DF, Disponível em:
1678 <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=643062246>>. Acesso em: 22 abr. 2017.
- 1680
- 1681
- 1682 BORBA, Loiva Liana S. et al. Produção de carvão ativado a partir de bagaço de cana
1683 e endocarpo de coco para tratamento de efluentes no setor de petrolífero. In:
1684 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32., 2009,
1685 Fortaleza. **Anais da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de**
1686 **Química**. Fortaleza, 2009. Disponível em:
1687 <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T2301-2.pdf>>. Acesso em: 29 nov. 2017.
- 1688
- 1689
- 1690 BRASIL. **Regulamento Técnico Para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e**
1691 **Creme Vegetal**. Brasília, DF, Disponível em:
1692 <<http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/27630>>. Acesso em: 22 abr. 2017.
- 1693
- 1694 CALASANS, P. N. **Produção de aroma de coco por *Trichoderma harzianum***
1695 **utilizando bagaço de cana**, Dissertação (mestrado em Engenharia Química) –
1696 Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.
- 1697
- 1698
- 1699 CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na**
1700 **remoção de poluentes**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
1701 Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- 1702
- 1703
- 1704 CONAB, Companhia Brasileira de Abastecimento (Org.). **Acompanhamento da**
1705 **safr brasileira Cana-de-açúcar**, Brasília, v. 2, n. 4, p.11-19, abr. 2016. Disponível
1706 em:
1707 <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_14_09_06_31_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_15-16.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2017.
- 1708
- 1709
- 1710
- 1711 COUTINHO, B.M.F.; GOMES, S.A.; TEIXEIRA, G.V. Principais métodos de
1712 caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, **Química Nova**,
1713 v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- 1714
- 1715
- 1716 CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e**
1717 **fluidomecânicos**. São Paulo: Blucher, 2012.
- 1718
- 1719
- 1720 DEBONI, T. M. **Desacidificação de óleo de soja por resina de troca iônica**. 2012.
1721 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual
1722 de Campinas, Campinas, 2012.
- 1723

- 1724 DEZEM, V.; FREITAS, G. **Brazil's Ailing Sugar Cane Growers Get Boost From**
1725 **Anti-Coal Push**. 2016. Disponível em:
1726 <[https://www.bloomberg.com/news/articles/2016-03-11/brazil-s-ailing-sugar-cane-](https://www.bloomberg.com/news/articles/2016-03-11/brazil-s-ailing-sugar-cane-growers-get-boost-from-anti-coal-push)
1727 [growers-get-boost-from-anti-coal-push](https://www.bloomberg.com/news/articles/2016-03-11/brazil-s-ailing-sugar-cane-growers-get-boost-from-anti-coal-push)>. Acesso em: 03 abr. 2017.
1728
1729
- 1730 DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.;
1731 SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in
1732 aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85,
1733 p. 833–846. 2007.
1734
1735
- 1736 D'ARCE, M. A. B. R.; LIMA, U. A. Soja. In: LIMA, U. A. **Matérias-Primas dos**
1737 **Alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher , 2014. p. 162-178.
1738
1739
- 1740 D'ARCE, M. A. B. R. Extração e refino de óleos vegetais: Importância do
1741 armazenamento da matéria-prima. In: OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R.;
1742 SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri:
1743 Manole, 2006. p. 300-351.
1744
1745
- 1746 D'ARCE, M. A. B. R. Extração e refino de óleos vegetais: Preparo do grão. In:
1747 OETTERER, M.; D'ARCE, M. A. B. R.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência**
1748 **e Tecnologia de Alimentos**. Barueri: Manole, 2006. p. 300-351 b.
1749
1750
- 1751 EMPRAPA. **Embrapa Soja**, Soja em números (safra 2015/2016).2017. Disponível
1752 em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>.
1753 Acesso em: 25 abr. 2017a.
1754
1755
- 1756 EMPRAPA. **Embrapa Soja**, Soja na alimentação. 2017. Disponível em:
1757 <<https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/soja-na-alimentacao>>.
1758 Acesso em: 25 abr. 2017b.
1759
1760
- 1761 EMPRAPA. **Embrapa Soja**. 2017. Disponível em:
1762 <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1>>. Acesso em: 27 mar. 2017c.
1763
1764
- 1765 FARIA, K. C. P., Avaliação da adição de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-
1766 açúcar nas propriedades e microestruturas de cerâmica vermelha, Dissertação
1767 (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte
1768 Fluminense Darcy Ribeiro, 2011.
1769
1770
- 1771 FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução**
1772 **aquosa**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade
1773 Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em:

- 1774 <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102331/224899.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 23 maio 2017.
- 1775
- 1776
- 1777
- 1778 FIGUEREDO, G. P.; PEREIRA, A. I. S.; SILVA, J. W. Clarificação de óleos vegetais
1779 com argilas esmectitas: uma revisão. **Acta Tecnológica**, v. 9, n. 2, p.63-68.
1780 Disponível em:
1781 <<http://portaldeperiodicos.ifma.edu.br/index.php/actatecnologica/article/view/274>>.
1782 Acesso em: 26 maio 2017.
- 1783 GAZETA DO POVO (Paraná) (Ed.). **Paraná é campeão mundial em produtividade
1784 de soja**. 2017. Disponível em:
1785 <[http://www.gazetadopovo.com.br/agronegocio/agricultura/soja/parana-e-campeao-
1786 mundial-em-productividade-de-soja-
1787 5c7yr28iln0v0vijhaw5mb504?utm_source=facebook&utm_medium=midia-
1788 social&utm_campaign=agronegocio](http://www.gazetadopovo.com.br/agronegocio/agricultura/soja/parana-e-campeao-mundial-em-productividade-de-soja-5c7yr28iln0v0vijhaw5mb504?utm_source=facebook&utm_medium=midia-social&utm_campaign=agronegocio)>. Acesso em: 25 abr. 2017.
- 1789
- 1790
- 1791 GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. N. A. Porosity development in activated carbons
1792 obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous
1793 and Mesoporous Materials**, v. 52, n. 2, p. 105–117, 2002. Disponível em:
1794 <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181101004814>>. Acesso em:
1795 4 de junho de 2017.
- 1796
- 1797
- 1798 GONÇALVES, E. V. et al. Pirólise do bagaço de cana em reator de leito fixo:
1799 Influência das condições operacionais na distribuição dos produtos. In: Congresso
1800 Brasileiro de Engenharia Química. 2016. **Anais do XXI Congresso Brasileiro de
1801 Engenharia Química**, ISSN: 21785600, vol. 1, Fortaleza, set. 2016.
- 1802
- 1803
- 1804 GONZALES, F. G., **VitaminaE**, 2008, Disponível em <
1805 <http://www.medicinabiomolecular.com.br/biblioteca/pdfs/Nutrientes/nu-0142.pdf> >
1806 Acesso em: 21 de junho de 2017
- 1807
- 1808
- 1809 GUARIENTI, E. P. et al. Perda da matéria-prima: Um estudo de caso da indústria de
1810 óleo de soja. **Engevista**, v. 14, n. 1, p.58-73, abr. 2012. Disponível em:
1811 <<http://www.uff.br/engevista/seer/index.php/engevista/article/view/309/190>>. Acesso
1812 em: 21 maio 2017.
- 1813
- 1814
- 1815 HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. F. Soybean
1816 Oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6.ed. v. 2, New Jersey:
1817 Wiley Interscience, p. 577-655, 2005.
- 1818
- 1819
- 1820 INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos-físicos para análises de
1821 alimentos**. São Paulo. 4º. ed. São Paulo Instituto Adolfo Lutz, 2008, p. 1020.
- 1822
- 1823

- 1824 KAWA, L. **Resíduos da produção de cana-de-açúcar**. 2015. Disponível em:
1825 <[https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/sucroenergetico/156845-residuos-da-
1827 producao-de-cana-de-acucar.html#.WSTEXRPyut8](https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/sucroenergetico/156845-residuos-da-
1826 producao-de-cana-de-acucar.html#.WSTEXRPyut8)>. Acesso em: 22 maio 2017.
1828
- 1829 LIMA, U. A., Cana-de-açúcar, **Matérias-Primas dos Alimentos**. São Paulo: Edgard
1830 Blucher, 2014. p. 128-140.
1831
- 1832
- 1833 LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão
1834 ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação
1835 química. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 2, p.74-79, 2016. Disponível em:
1836 <[http://www.ucs.br/etc/revistas/index.php/scientiacumindustria/article/viewFile/4467/p
1837 df](http://www.ucs.br/etc/revistas/index.php/scientiacumindustria/article/viewFile/4467/pdf)>. Acesso em: 20 jun. 2017.
1838
- 1839
- 1840 LOPES, K. S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de
1841 planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria
1842 energética no processamento da soja**. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em
1843 Engenharia de Processos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
1844 Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/139.pdf>>. Acesso
1845 em: 25 maio 2017.
1846
- 1847
- 1848 LORINI, I.; MIKE, L. H.; SCUSSEL, V. M. (Ed.) **Armazenagem de grãos**.
1849 Campinas: Instituto Bio Geneziz, p.983, 2002.
1850
- 1851
- 1852 LOVIBOND, Lovibond Colour Measurement-Tintometer Group, 2016. Disponível em:
1853 <<http://www.lovibondcolour.com/instrument/pfxi-880ip17>>. Acessado em: 04 dez.
1854 2017.
1855
- 1856
- 1857 LUDTKE, F. L. **Estudo da degomagem e clarificação do óleo bruto de farelo de
1858 arroz visando refino físico**. 2016. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e
1859 Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.
1860 Disponível em: <[http://cascavel.ufsm.br/tede//tde_arquivos/22/TDE-2016-07-
1862 08T111338Z-7517/Publico/LUDTKE, FERNANDA LUISA.pdf](http://cascavel.ufsm.br/tede//tde_arquivos/22/TDE-2016-07-
1861 08T111338Z-7517/Publico/LUDTKE, FERNANDA LUISA.pdf)>. Acesso em: 25 maio
1863 2017.
1864
- 1865 LUNARDI, H. **Adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado
1866 produzido a partir do endocarpo de butiás**. 2016. TCC (Graduação em
1867 Engenharia Química), Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2016.
1868
- 1869
- 1870 MACHADO, S. S. **Tecnologia da Fabricação do Açúcar**, Santa Maria:Universidade
1871 Federal de Santa Maria, 2012.
1872
- 1873

- 1874 MAGALHÃES, F.; PISSETTI, F. L.; GIUSTO, L. A. R. **Ativação física do carvão**
1875 **presente no resíduo, fuligem do bagaço de cana-de-açúcar, e adsorção do**
1876 **corante azul de metileno**, 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014. Disponível
1877 em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/5/5403-19249.html>>. Acesso em: 12
1878 julho 2017.
- 1879 MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de**
1880 **soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Londrina:
1881 Embrapa Soja, 2001.
- 1882
1883
- 1884 MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de**
1885 **efluentes contendo pesticidas**. 2002. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia
1886 Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível
1887 em:
1888 <[https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/83191/184683.pdf?sequence](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/83191/184683.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
1889 [=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/83191/184683.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>. Acesso em: 22 maio 2017.
- 1890
1891
- 1892 MOURA, J.M. L. N. **Degomagem de óleo de soja bruto através da**
1893 **ultrafiltração**: Degomagem. 2002. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de
1894 Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de
1895 Campinas, Campinas, 2002. Disponível em:
1896 <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000229172>>. Acesso em:
1897 21 maio 2017.
- 1898
1899
- 1900 NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. Caracterização Energética da Biomassa
1901 Vegetal. In: BARRETO, Eduardo José Fagundes (Coord). **Combustão e**
1902 **Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**.
1903 Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. p. 52-63
- 1904
1905
- 1906 NOVA CANA. **Como é feito o processamento da cana-de-açúcar nas**
1907 **usinas**. Disponível em: <[https://www.novacana.com/usina/como-e-feito-](https://www.novacana.com/usina/como-e-feito-processamento-cana-de-acucar/)
1908 [processamento-cana-de-acucar/](https://www.novacana.com/usina/como-e-feito-processamento-cana-de-acucar/)>. Acesso em: 22 maio 2017.
- 1909
1910
- 1911 NEPOMUCENO, A. L.; FARIAS, J. R. B.; NEUMAIER, N. (Ed.). **Características da**
1912 **Soja**. Disponível em:
1913 <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/soja/arvore/CONTAG01_24_2710200](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/soja/arvore/CONTAG01_24_271020069131.html)
1914 [69131.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/soja/arvore/CONTAG01_24_271020069131.html)>. Acesso em: 25 abr. 2017.
- 1915
1916
- 1917 PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à
1918 clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p.171-178, 2014.
- 1919
1920
- 1921 PRADO, E. R. A. et al. Refino de óleos vegetais utilizando lavagem ácida com
1922 recirculação. **Engevista**, v. 16, n. 3, p.384-391, 2014.
- 1923

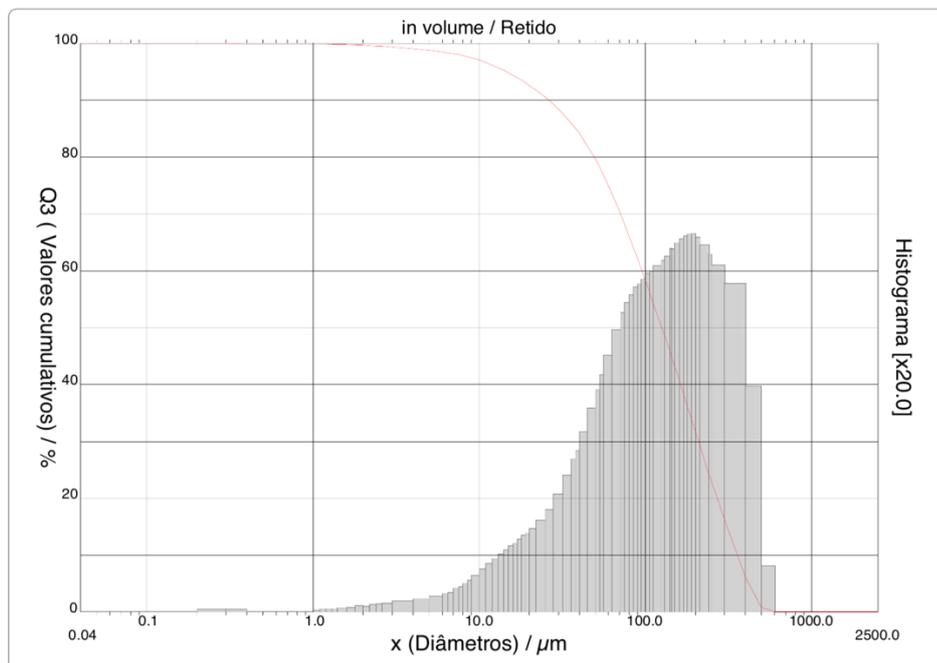
- 1924
- 1925 ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAN, P., **Effect of pretreatments of three**
- 1926 **waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption,**
- 1927 School of Biomedical Sciences, Bioresource technology, 2002.
- 1928
- 1929 SALES-CAMPOS, C.; ARAUJO, L. M.; MINHONI, M. T. A.; ANDRADE, M. C. N.
- 1930 Análise físico-química e composição nutricional de matéria-prima de substratos pré e
- 1931 pós-cultivo de *Pleurotus ostreatus*. **Interciência**. V. 35, n.1, p. 70-76, 2010.
- 1932
- 1933
- 1934 SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à
- 1935 cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n.3, 2007.
- 1936
- 1937
- 1938 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMANN, T. A. **Principles of instrumental**
- 1939 **analysis**. 5 ed. New York: Saunders, 1998.
- 1940
- 1941
- 1942 SOARES, L. C. S. R. **Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de**
- 1943 **bagaço de cana-de-açúcar para utilização em processos fermentativos**. 2012.
- 1944 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em
- 1945 Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia
- 1946 de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.
- 1947
- 1948
- 1949 SOARES, M. S. **Processamento de óleo de soja utilizando ultrafiltração em**
- 1950 **miscela na etapa de degomagem e na obtenção de lecitina**. 2004. 185 f. Tese
- 1951 (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Campinas,
- 1952 Campinas, 2004.
- 1953
- 1954
- 1955 SONY, Why is color Management Necessary?.2017. Disponível em:
- 1956 <<https://www.sony.ie/electronics/support/about-color-management>>. Acessado em:
- 1957 23 nov. 2017.
- 1958
- 1959
- 1960 VALENCIANO, M. D. C. M.; FREIRE, W. J. Características físicas e mecânicas de
- 1961 misturas de solo, cimento e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.2004. Eng. Agríc.
- 1962 Vol. 24, n. 3.
- 1963
- 1964
- 1965 WEBER, W. J. **Physicochemical processes for water quality control**. New York:
- 1966 John Wiley & Sons, 1972.
- 1967
- 1968
- 1969 WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 1970 1 p. (Chemical analysis, v.19).
- 1971
- 1972

1973 WOERFEL, J.B., Extraction. In: ERICKSON, D.R. **Pratical handbook of soybean**
1974 **processing and utilization**. Champaign e St. Louis, AOCS, 1995, Cap.6, p.65-92.
1975

1976

ANEXOS

1977 Anexo 1 - Histograma da distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar
1978 moído.

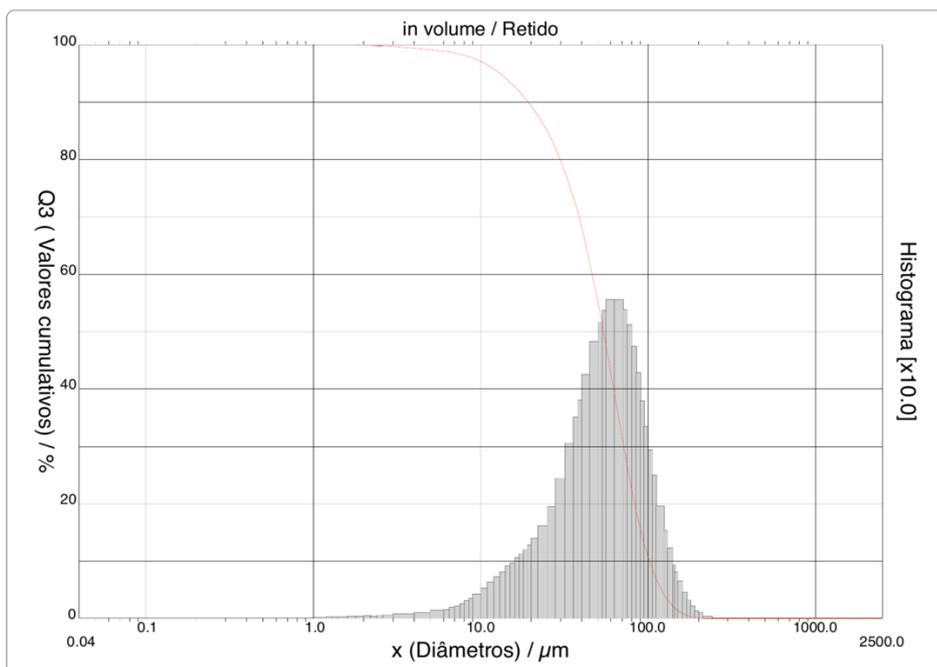


1979

1980 Fonte: Autor (2017).

1981

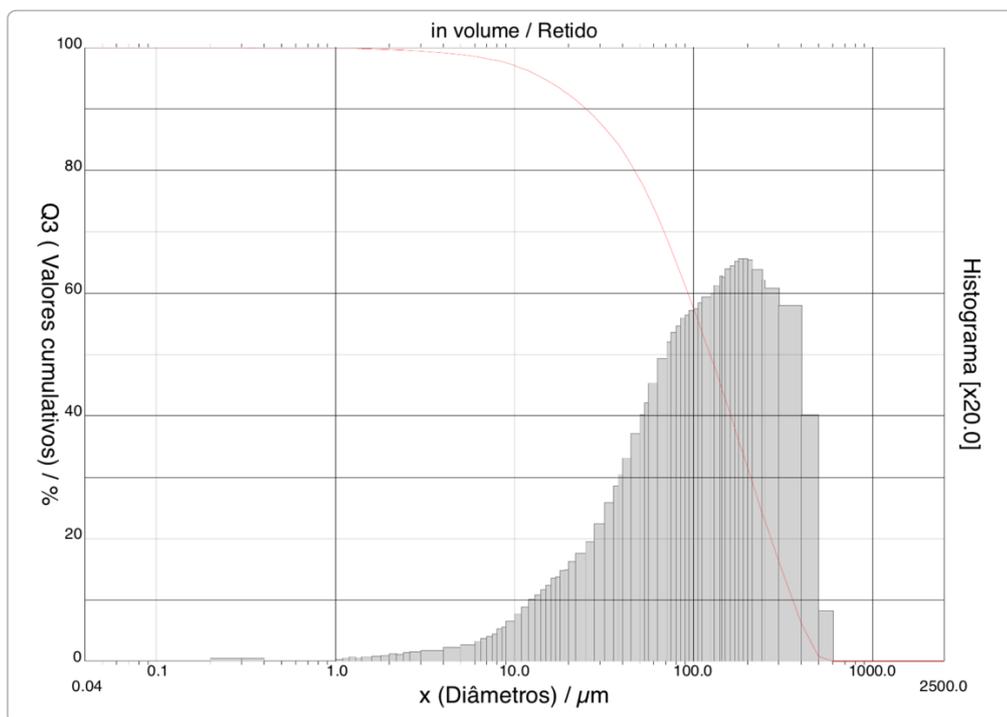
1982 Anexo 2 - Histograma da distribuição granulométrica do carvão ativado
1983 termicamente.



1984

1985 Fonte: Autor (2017).

1986 Anexo 3 - Histograma da distribuição granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar
1987 ativado com H_3PO_4 60%.

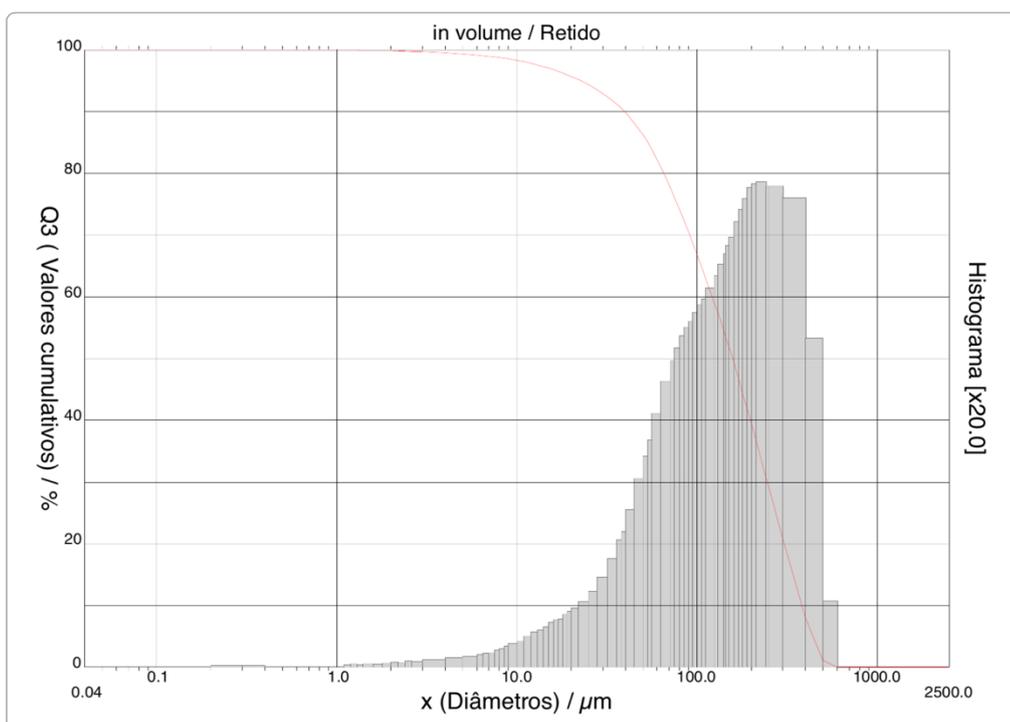


1988

1989 Fonte: Autor (2017).

1990

1991 Anexo 4 - Histograma da distribuição granulométrica do carvão ativado
1992 quimicamente e termicamente.



1993

1994 Fonte: Autor (2017).