



Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química

intelLAB Laboratório de Tecnologias Integradas
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

REGENERAÇÃO TÉRMICA DE ARGILAS COMERCIAIS PARA REUTILIZAÇÃO NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

Autor: Carlos Darlan Duarte de Souza

Orientador: Prof. Dr. Luismar Marques Porto

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de:

MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e
aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis-SC, Fevereiro de 2002

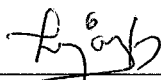
BRASIL

Regeneração Térmica de Argilas Comerciais para Reutilização na Clarificação de Óleo de Soja

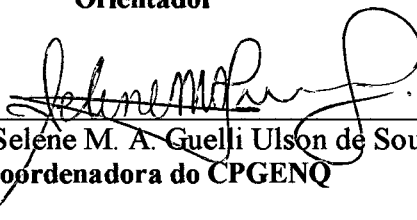
Por

Carlos Darlan Duarte de Souza

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Luismar Marques Porto
Orientador

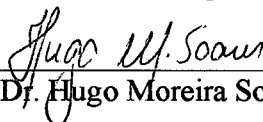


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENQ

Banca Examinadora:



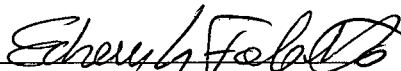
Prof. Dr. Luismar Marques Porto



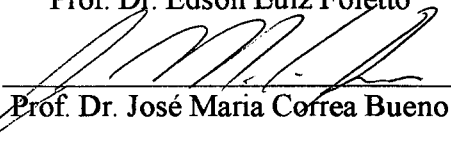
Prof. Dr. Hugo Moreira Soares



Prof. Dr. Dachamir Hotza



Prof. Dr. Edson Luiz Foletto



Prof. Dr. José Maria Correa Bueno

Florianópolis, 26 de Fevereiro de 2002



Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química



Laboratório de Tecnologias Integradas
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

Abstract

THERMAL REGENERATION OF COMMERCIAL CLAYS FOR UTILIZATION IN THE BLEACHING OF SOYBEAN OIL

by **Carlos Darlan Duarte de Souza**


Supervisor: Professor Luismar Marques Porto, PhD
Graduate Program (Master) in Chemical Engineering – CPGENQ/UFSC

The refining process of vegetable oils is usually accomplished by the following steps: degumming, neutralization, bleaching and deodorization. The bleaching or clarification step uses activated clays as adsorbents to remove pigments, phosphatides, gums, soaps, metals and oxidized products that produce undesirable characteristics for edible purposes. Activated clay consumption is estimated to be around 600 thousand tons/year. Clays are used only once and retain 20–35% of their weight in oil. Usually they are disposed on sanitary landfill, causing serious environmental problems. These problems may be avoided by extracting the residual oil and other adsorbed impurities, and the clay may be thermally reactivated and reused in the clarification; on the other hand, the extracted oil may return to the refining process, to produce free fat acids, used for soap fabrication, or to produce feed for animals. In this work, three organic solvents were tested by the Soxhlet extraction method. The clays were reactivated thermally in a furnace at temperatures between 400 and 600 °C under oxidizing atmosphere. Samples were taken in predetermined intervals, starting at 5 min of run until 180 min, in order to obtain kinetic parameters, usually not found in the literature. To determine the regeneration efficiency, samples provided by Bunge Alimentos – Divisão Santista, (Gaspar-SC, Brazil), were tested by bleaching, and compared to a fresh activated commercial clay (Engelhard Grade F-110). The experimental runs were carried out at 100 °C and 1.0% wt adsorbent load for 30 min under vacuum and inert atmosphere to avoid oxidation. Oil samples were withdrawn to be filtered and have their absorbance measured at 420 nm. Good results for regeneration efficiency were obtained, comparable with the fresh commercial sample. As temperature was increased, better regeneration was found up to 550 °C; above that temperature, clay sample shows signs of structural damages.

Keywords: thermal regeneration of clays; clarification of oils, bleaching, soybean oil, environment



Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química

 Laboratório de Tecnologias Integradas
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

Resumo

REGENERAÇÃO TÉRMICA DE ARGILAS COMERCIAIS PARA REUTILIZAÇÃO NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA

por **Carlos Darlan Duarte de Souza**

Orientador: Professor Luismar Marques Porto, PhD
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química (Mestrado) – CPGENQ/UFSC

O processo de refino de óleos vegetais compreende as seguintes etapas: degomagem, neutralização, clarificação e desodorização. A etapa de clarificação utiliza argilas ativadas como adsorventes para retirar pigmentos, fosfatídeos, gomas, sabões, metais e compostos de oxidação que proporcionam características indesejáveis para o consumo. O consumo mundial de argilas ativadas é estimado em 600 mil ton/ano. As argilas são utilizadas apenas uma vez e retêm cerca de 20–35% de óleo em peso. São depositadas em aterros sanitários causando sérios problemas ambientais. Estes problemas podem ser evitados pela extração do óleo e demais materiais adsorvidos, e a argila pode ser reativada termicamente e reutilizada na clarificação; já o óleo extraído pode voltar ao processo de refino, produção de ácidos graxos livres, utilizado para fazer sabão ou para produzir ração para animais. Neste trabalho foram testados três solventes orgânicos, para extração pelo método de Soxhlet. As argilas foram reativadas termicamente em uma mufla com diferentes temperaturas entre 400 e 600 °C em atmosfera oxidante, sendo coletadas amostras em períodos pré-determinados de 5 a 180 minutos, a fim de se obter parâmetros cinéticos, que dificilmente se encontram disponíveis na literatura. Para determinar o grau de reativação, foi testada a clarificação de amostras de óleo de soja neutro, fornecido pela Bunge Alimentos – Divisão Santista Alimentos (Gaspar-SC), em comparação com uma argila ativada virgem Engelhard Grade F-110. Nos ensaios experimentais trabalhou-se com temperatura de 100 °C e dosagem de adsorvente de 1,0% em relação à massa de óleo submetido à clarificação, por 30 minutos sob vácuo e atmosfera inerte para evitar oxidação. As amostras coletadas foram filtradas para determinação de sua absorbância a 420 nm. Os resultados obtidos foram satisfatórios com eficiência na clarificação comparável à amostra comercial virgem. Com o aumento da temperatura há um aumento na regeneração até 550 °C; acima deste valor a amostra de argila começa a sofrer alterações devido à sinterização.

Palavras-chave: *regeneração térmica de argilas, clarificação de óleos, branqueamento, óleo de soja, meio ambiente*

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO BIOGRÁFICO DO AUTOR.....	vii
Capítulo 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo Geral, Importância do trabalho e Justificativa.....	3
1.2 Objetivos Específicos.....	3
Capítulo 2.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Processamento de Óleos Vegetais.....	5
2.1.1 Degomagem	7
2.1.2 Neutralização – Refino Convencional	8
2.1.3 Clarificação	11
2.1.4 Winterização	13
2.1.5 Desodorização - Desacidificação	16
2.1.6 Custo do Processo de Refino	17
2.2 Óleo de Soja.....	18
2.3 Pigmentos.....	20
2.3.1 Clorofilas	21
2.3.2 Carotenos	22
2.4 Adsorventes.....	24
2.4.1 Reaproveitamento do Resíduo Industrial	27
2.4.2 Recuperação e Reciclagem	30
Capítulo 3.....	34
MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 Materiais.....	34
3.1.1 Equipamentos Utilizados	34
3.1.2 Planejamento Experimental	39
3.1.2.1 Experimentos e Estimativa do Erro Experimental	40
3.1.2.2 Método da Análise de Superfície de Resposta	41
3.2 Procedimento Experimental.....	42
3.2.1 Reativação Térmica Sem Extração	42
3.2.2 Reativação Térmica Com Extração	44
3.3 Métodos de Análise de Caracterização.....	47
3.3.1 Fluorescência de Raios-X	47
3.3.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	47
3.3.3 Medidas de Área Superficial	47
3.3.4 Difração de Raios-X	47
3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho	47
Capítulo 4.....	49

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Caracterização do Material.....	49
4.1.1 Fluorescência de Raios-X.....	49
4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	50
4.1.3 Caracterização do Óleo de Soja.....	52
4.2 Extração com Solventes Orgânicos.....	53
4.3 Planejamento Experimental.....	54
4.4 Reativação das Argilas.....	61
4.4.1 Eficiência da Reativação.....	61
4.4.2 Determinação dos Parâmetros Cinéticos de Reativação.....	63
4.4.2.1 Parâmetros Cinéticos de Reativação.....	66
4.4.2.2 Determinação da Energia de Ativação.....	69
4.4.2.3 Propriedades Termodinâmicas.....	72
4.5 Análises da Argila Recuperada.....	73
4.5.1 Medidas de Área Superficial.....	73
4.5.2 Difração de Raios-X.....	74
4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	75
Capítulo 5	79
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

LISTA DE FIGURAS

<i>Número</i>	<i>Página</i>
FIGURA 2.1 – Fluxograma do Refino do Óleo de Soja.....	7
FIGURA 2.2 – Etapas da Degomagem Clássica e Ácida.....	8
FIGURA 2.3 – Estrutura Química da Clorofila.....	22
FIGURA 2.4 – Estrutura Química do β -Caroteno.....	24
FIGURA 3.1 – Esquema do Equipamento Utilizado nos Ensaio Cinéticos...	36
FIGURA 3.2 – Esquema do Equipamento Utilizado na Extração.....	38
FIGURA 4.1 – Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varredura do Adsorvente F-110 Virgem.....	51
FIGURA 4.2 - Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varredura do Adsorvente F-110 Usado.....	52
FIGURA 4.3 – Rendimento da Extração de Óleo de Soja do Adsorvente Usado, com Solventes Orgânicos	53
FIGURA 4.4 – Valores Preditos pelo Modelo Estatístico em Função dos Valores Observados Experimentalmente.....	56
FIGURA 4.5 – Gráfico de Pareto para Determinação dos Fatores Significativos no Processo.....	57
FIGURA 4.6 - Gráfico de Pareto para Otimização do Processo Utilizando um Modelo Estatístico Quadrático.....	59
FIGURA 4.7 – Superfície de Resposta da Otimização do Processo.....	60
FIGURA 4.8 – Distribuição dos Pontos Experimentais na Curva de Contorno.....	60
FIGURA 4.9 – Eficiência da Reativação das Argilas a Diferentes Temperaturas de Calcinação	62
FIGURA 4.10 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 450 °C.....	64
FIGURA 4.11 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 500 °C.....	64
FIGURA 4.12 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 550 °C.....	65

FIGURA 4.13 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 600 °C.....	65
FIGURA 4.14 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 450 °C com Extração.....	67
FIGURA 4.15 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 500 °C com Extração.....	67
FIGURA 4.16 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 550 °C com Extração.....	68
FIGURA 4.17 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 600 °C com Extração.....	68
FIGURA 4.18 – Energia de Ativação do Processo de Recuperação de Argilas Sem Extração do Óleo Residual	70
FIGURA 4.19 – Energia de Ativação do Processo de Recuperação de Argilas Com Extração do Óleo Residual	71
FIGURA 4.20 – Difratoograma da Argila F-100 Virgem e da Reativada	74
FIGURA 4.21 – Espectro de Infravermelho do Adsorvente Virgem e Reativado.....	76
FIGURA 4.22 – Ampliação Parcial do Espectro de Infravermelho da Região de Baixa Frequência.....	77

LISTA DE TABELAS

<i>Número</i>	<i>Página</i>
Tabela 2.1 – Características Físicas e Químicas do Óleo de Soja	19
Tabela 2.2 – Composição de Ácidos Graxos no Óleo de Soja.....	20
Tabela 2.3 – Características dos Adsorventes Ácidos Comerciais.....	25
Tabela 3.1 – Planejamento Fatorial Completo.....	45
Tabela 3.2 – Códigos e Valores das Variáveis Utilizadas	45
Tabela 3.3 – Matriz para Otimização.....	46
Tabela 4.1 – Composição Química do Adsorvente Virgem	50
Tabela 4.2 – Análises de Caracterização do Óleo de Soja Neutro.....	52
Tabela 4.3 – Planejamento Fatorial Completo Para Determinar a Influência dos Fatores	55
Tabela 4.4 – Principais Efeitos Estimados pelo Planejamento.....	56
Tabela 4.5 – Planejamento Experimental para Otimização do Processo	58
Tabela 4.6 – Parâmetros Cinéticos Determinados Pelo Modelo Cinético de Primeira Ordem.....	69
Tabela 4.7 – Propriedades Termodinâmicas.....	72
Tabela 4.8 – Resultados da Análise de Área Superficial BET (N ₂).....	73

AGRADECIMENTOS

Ao professor Luismar Marques Porto, pela orientação;

Aos professores do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, pelas suas contribuições individuais e por cederem equipamentos e materiais que contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, aos professores: Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Humberto Jorge José, Ayres Ferreira Morgado, e Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza;

Aos meus colegas de turma de mestrado: Ana Paula Ribeiro, Carlos Neves, Fábio Rita, Gercino Neto, Henry Brandolt, Janaína Leite, Miriam Lorena Melgarejo, Rogério Luerce, Ticiane Sauer, e Toni Lopes. Em especial, aos meus grandes amigos Fabrício Butierres Santana e Fernanda de Lima Martins;

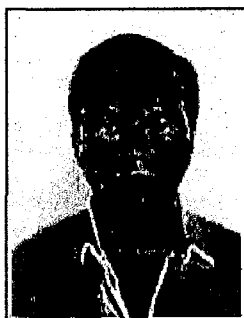
Aos colegas do Intelab: Cristiana Gomes de Oliveira, Carlos Almeida Alves, Edson Luiz Foletto e Liliane Sganzerla;

Aos demais amigos: Andréia, Isabella, Gabriela, Karine, Janaína, Renata, Rosane, Vivian, Audrei, Carmen, Elídio, Cláudio, Cíntia, Leandro, Fábio, Juan, Edelar, Mônica, Ricardo, Kenia, Carlos, Cláudia, e ao Edivilson;

As meus pais, Alderli Fonseca de Souza e Leila Duarte de Souza, e à minha irmã Carla e demais familiares;

Desejo ainda agradecer à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante o período de realização desta dissertação.

RESUMO BIOGRÁFICO DO AUTOR



Carlos Darlan Duarte de Souza, brasileiro, natural de Canguçu - RS, é Engenheiro Químico formado pela Universidade do Rio Grande – FURG(2000). Trabalhou na Companhia Brasileira do Cobre – CBC, de 1990-94 e atuou como estagiário nas Centrais Elétricas do Sul do Brasil S.A. – ELETROSUL (1989) e na Irgovel Indústria de Óleos Vegetais Ltda. (1999). Na Universidade, atuou como monitor de Química Analítica (1997), e bolsista de iniciação científica (1998-99). Participou do Projeto “Hidrogenação de Óleo de Pescado”, na FURG, de 1997 a 1999. Durante o período de graduação e mestrado produziu 5 trabalhos completos e 10 resumos que foram publicados em anais de eventos.

Website: <http://intelab.enq.ufsc.br/port/pessoal/darlan.htm>

E-mail pessoal: cdds01@hotmail.com

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Na indústria de processamento de óleos vegetais utiliza-se grande quantidade de argilas adsorventes naturais e ativadas. No refino desses óleos, que normalmente se faz por contato, resulta no final, um óleo clarificado e uma torta de filtração contendo a argila e as impurezas adsorvidas, juntamente com um certo percentual de óleo retido. Esta torta é descartada, seja seca ou úmida, não sendo regenerada.

Contudo, os óleos insaturados retidos, por ação catalítica da argila, tomam-se bastante reativos, a oxidação dos compostos orgânicos gera um calor excessivo, podendo provocar combustão espontânea (BOYER, 1996), tomando sua disposição ao solo um problema a ser resolvido. O material orgânico também provoca mau cheiro e contaminação no meio ambiente.

Nas indústrias de processamento, há um custo relacionado à geração de resíduos que deve ser levado em consideração. Os problemas relacionados com perdas, manuseio, transporte e, principalmente, forma de descarte do material residual são sem dúvida o reflexo da realidade do processamento. O resíduo é indesejável, e torna-se altamente problemático quando é gerado em grande quantidade. A preocupação com o meio ambiente cresce cada vez mais frente a este contexto. Por esta razão, há um interesse significativo em se

reduzir a quantidade de materiais residuais, reaproveitando-os em produtos de algum valor agregado.

O crescimento do processo de industrialização observado em algumas regiões do país, aliado à contínua expansão demográfica, tem contribuído de forma marcante para o agravamento de nossos problemas ambientais, sendo as conseqüências dessas agressões ao meio ambiente são de grande complexidade e de dimensões ainda não completamente conhecidas.

Diante desses agravamentos ambientais gerados pelo crescimento industrial, tem-se notado que, a cada dia que passa, o interesse pela questão dos resíduos sólidos no Brasil vem aumentando, ficando assim reconhecida a importância que a correta gestão e o tratamento dos resíduos têm com os aspectos de conservação dos recursos naturais, e de manutenção da saúde pública e do meio ambiente.

A problemática dos resíduos sólidos no meio urbano abrange alguns aspectos relacionados à sua origem e produção, assim como o conceito de inesgotabilidade e os reflexos de comprometimento do meio ambiente, principalmente, da poluição do solo, do ar e dos recursos hídricos.

Até bem pouco tempo os resíduos industriais eram considerados pela direção das indústrias como um mal necessário, algo desagradável e inútil, inerente ao grande objetivo da empresa: a fabricação do produto para a obtenção de ganhos financeiros. Com a implementação das normas ambientais ISO-14000 a nível mundial, estes resíduos passaram a ser enfocados não mais como algo

inútil mas, sobretudo, também como uma eterna fonte de despesas, onerando os custos de fabricação, com reflexos na comercialização dos produtos.

1.1 Objetivo Geral, Importância do Trabalho e Justificativa

Frente à grande quantidade de resíduos gerados pelo processo industrial, surge então o interesse no estudo de alternativas para a sua recuperação a fim de se amenizar o impacto ambiental. O estudo da regeneração e reutilização de argilas comerciais é aqui proposto como uma destas alternativas para reduzir a quantidade e o impacto dos resíduos sólidos, classificados como perigosos, conforme enquadramento técnico conferido pela legislação ambiental a resíduos destinados a aterros industriais.

As investigações com embasamento científico melhoram as chances de tornar possível o reaproveitamento de um material indesejável em um subproduto de interesse comercial. Esse subproduto será avaliado principalmente para reutilização na clarificação de óleos vegetais.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os resíduos industriais empregados no estudo;
- Estudar os parâmetros cinéticos e a energia de ativação do processo de reativação e a sua eficiência, em comparação com um adsorvente comercial virgem;

- Estudar a viabilidade técnica de recuperação dos resíduos para reutilização no processo industrial de clarificação de óleos, diminuindo assim o impacto ambiental apresentado atualmente.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão de literatura sobre o processamento de óleos vegetais, com destaque para a etapa de clarificação e temas relacionados, tais como adsorventes, resíduos sólidos, e classificação dos resíduos segundo as normas técnicas de reciclagem e descarte de materiais sólidos.

2.1 Processamento de Óleos Vegetais

A obtenção dos óleos vegetais pode ser realizada por extração mecânica ou por solvente orgânico. O solvente mais utilizado atualmente é o n-hexano, que possui ponto de ebulição próximo a 70 °C. Após a extração, o óleo bruto é submetido a um conjunto de processos (refino) que visam tornar os óleos comestíveis (O'BRIEN, 1998).

O refino pode ser definido como um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis, já que a estabilidade é afetada pela composição dos ácidos graxos livres e tocoferóis contidos nos óleos (CHU e KUNG, 1998). Embora exista o consumo direto de óleos brutos como no

caso do azeite de oliva, de dendê e outros, sem processo de refino, a grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida ao refino para melhorar sua aparência, odor e sabor devidos à remoção de substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos, e produtos de sua decomposição, ácidos graxos livres e seus sais, pigmentos tais como clorofila, xantofila, carotenóides, substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular; substâncias inorgânicas tais como sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e umidade (MORETTO e FETT, 1998).

2.2 Etapas do Refino

As etapas do processamento dependem fundamentalmente do tipo de óleo a ser processado. Fatores como o conteúdo de ceras (estearinas) e a quantidade de pigmentos determinam a inclusão ou a eliminação de etapas para a obtenção da qualidade desejada.

O óleo vegetal bruto contém cerca de 95% de triglicerídeos e 5% de impurezas como fosfatídeos, tocoferóis, esteróis, hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, cetonas, pigmentos e pequenas quantidades de metais, como ferro, cobre, níquel e arsênio (MARTINENGHI, 1963).

As principais etapas do refino são: degomagem, neutralização, clarificação (ou branqueamento), winterização, e desodorização. A Figura 2.1 mostra um esquema das principais etapas de refino para o óleo de soja.

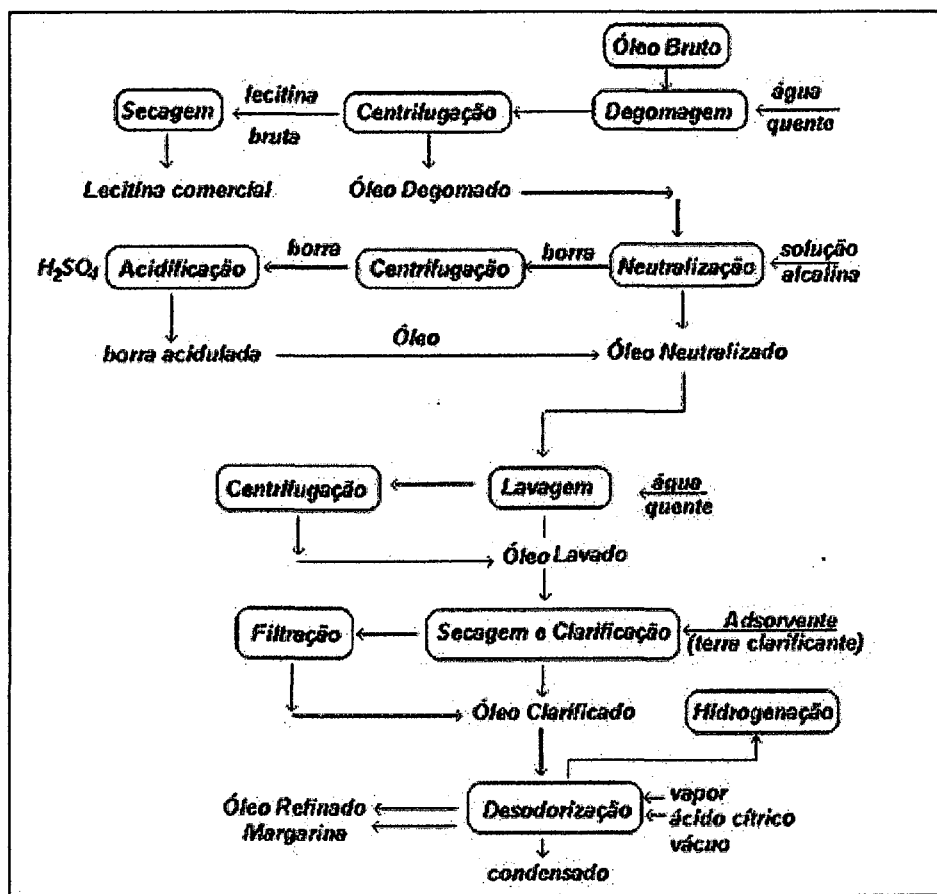


Figura 2.1 – Fluxograma do Refino do Óleo de Soja. (Fonte: OLIVEIRA, 2001)

2.1.1 Degomagem

O objetivo de se realizar a degomagem é a remoção de fosfolipídeos (gomas), proteínas e substâncias coloidais; deve ser realizada logo após a extração para evitar que os fosfolipídeos hidratáveis reajam com a umidade proveniente do ar, formando gomas nos tanques de armazenagem (HODGSON, 1996).

A degomagem do óleo bruto facilita o armazenamento e o transporte, produz fosfolipídeos como um subproduto valioso (lecitina), facilita a neutralização (maior rendimento e qualidade com menor consumo), pois evita perdas no

refino. A eficiência do processo é verificada determinando-se o teor de fósforo no óleo degomado (ANDERSON, 1996). Na Figura 2.2 pode-se ver as etapas da degomagem clássica e a ácida.

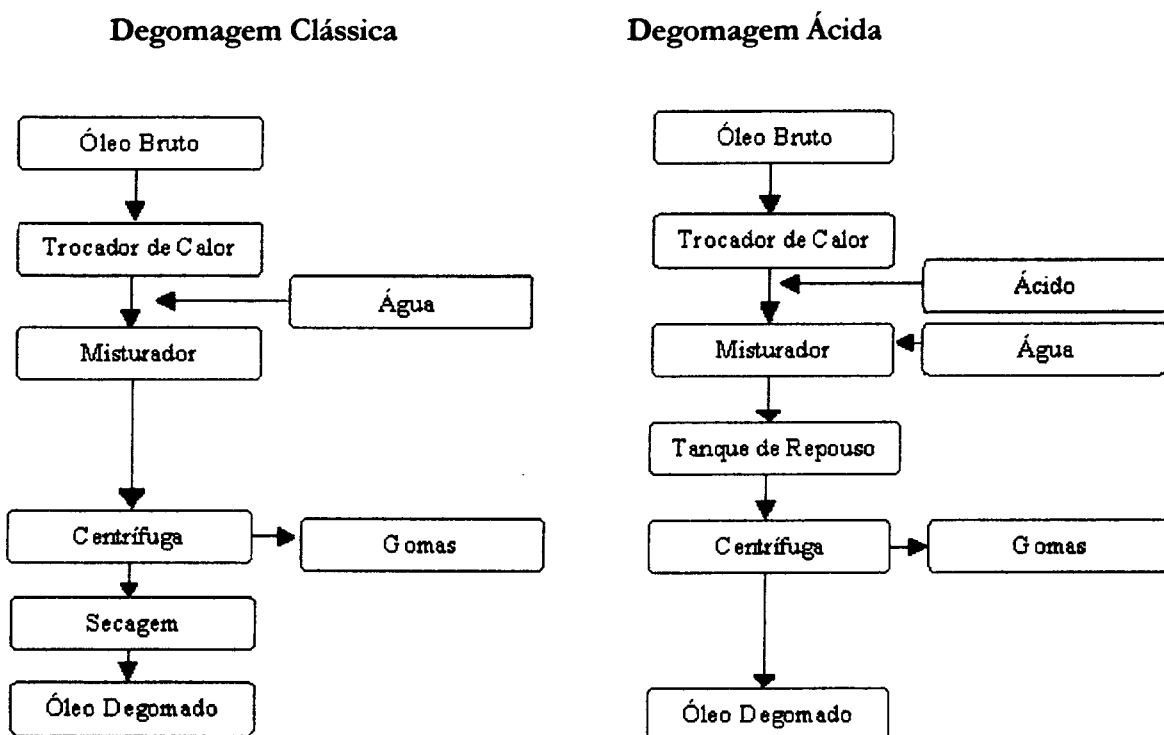


Figura 2.2 – Etapas da Degomagem Clássica e Ácida (Fonte: MORETTO e FETT, 1998)

2.1.2 Neutralização – Refino Convencional

Este processo consiste em neutralizar os ácidos graxos livres (F.F.A. = *free fatty acids*) que existem no óleo, utilizando-se hidróxido de sódio diluído em água. O hidróxido de sódio diluído, ou *lixívia*, é utilizado normalmente em concentrações que variam de 10 a 24 °Bé (6,57 a 17,87%), dependendo do

tipo de óleo, quantidade de F.F.A. nele contido, cor e outros elementos a serem atacados pelo hidróxido de sódio. Antes da utilização da lixívia para neutralização, é indicado tratamento com um ácido ou com diversos ácidos combinados (HODGSON, 1996). O uso do ácido fosfórico é comum, mas podem ser usados também os ácidos láctico, bórico, cítrico, tartárico e outros. A finalidade dos ácidos é permitir a hidratação dos fosfatídeos, normalmente não hidratáveis, quebrar as ligações de fósforo com magnésio e cálcio, oxidar metais dissolvidos, como o ferro e o cobre, e agir sobre pigmentos em conjunto com a lixívia. O aquecimento deve ser controlado e programado adequadamente, porque as reações dos produtos químicos com os componentes de óleo são diferentes nas distintas faixas de temperatura, principalmente com a lixívia. Para que a reação da lixívia com os ácidos graxos seja mais lenta e tenha condições de reagir melhor com fosfatídeos, pigmentos e outros componentes, é aconselhável dosar a lixívia no óleo frio e aquecer a mistura, evitando-se, assim, a reação de saponificação rápida dos ácidos graxos, o que consumiria a solução cáustica, sem que a mesma tenha tempo suficiente para reagir com os outros componentes do óleo que se quer eliminar (O'BRIEN, 1998).

Esse processo, além de melhorar a qualidade do óleo, permite a neutralização com menos excesso de lixívia, economizando hidróxido de sódio, reduzindo as perdas de refino e economizando terra de clarificação.

Após o tratamento com o ácido, álcali, aquecimento ou centrifugação que separa o material saponificante do óleo, este é lavado para eliminar os compostos indesejáveis remanescentes do tratamento.

Normalmente realizam-se duas lavagens seqüenciais tendo-se, assim, condições de se obter um óleo sem sabões. Se a intenção for proceder com a clarificação, uma única boa lavagem pode ser suficiente.

Quando se trabalha com duas lavagens, a água depois de usada na segunda lavagem é usada na primeira para então ser descartada. As águas de lavagem, em condições normais, representam 200 a 300 litros por tonelada de óleo, mas essa quantidade pode ser reduzida para 30 a 50 litros, agindo-se da seguinte forma (BARRERA-ARELLANO, 2000):

- A água da segunda lavagem recebe uma dosagem de ácido cítrico ou tartárico em torno de 50 a 100 ppm, e é reutilizada em circuito fechado nesta lavagem, recebendo uma renovação de 30 a 50 litros por tonelada de óleo processado;
- O excesso de água da segunda lavagem é usado na recirculação da água na primeira lavagem, cujo circuito de água é similar ao da segunda lavagem, sendo o excesso de água descartado. Nesta etapa não se agrega mais ácido;

Nestas condições de trabalho, emulsões de óleo na água são praticamente inexistentes, cobrindo tranquilamente as despesas com ácido e investimento. Este tratamento reduz ainda mais os teores de cálcio, de magnésio, e de fósforo no óleo, e elimina os sabões. O tratamento dos efluentes torna-se, portanto, mais fácil.

Com pequena dosagem de sulfato de alumínio os sabões e gorduras flutam, e a água torna-se cristalina, podendo ser usada na torre de resfriamento. Pode-se também utilizar hidróxido de cálcio, transformando sabões e gordura em sabões insolúveis em água, que precipitam, obtendo-se também água cristalina, porém com pH elevado.

2.1.3 Clarificação

Este processo consiste em retirar do óleo produtos que podem ser prejudiciais para a sua estabilidade e criar problemas e dificuldades na desodorização e hidrogenação (PATTERSON, 1992).

O processo permite corrigir eventuais falhas no processo de tratamento anterior como: preparação das oleaginosas, extração do óleo, degomagem, neutralização e lavagem, e facilita a desodorização.

São retirados com a terra na clarificação fosfatídeos, sabões, metais dissolvidos, pigmentos, clorofila, produtos de oxidação, etc. Às vezes a terra recebe complementos como carvão ativado, ácidos ou álcalis, dependendo da qualidade da terra, do óleo a tratar e de seu destino. Nesta etapa do processo pode ser utilizado também um auxiliar (sílica, por exemplo), que adsorve sabões e fosfatídeos facilitando a adsorção dos pigmentos pela terra, devido ao maior número de sítios ativos livres (ANTONIASSI *et al.*, 1998; BARRERA-ARELLANO, 2000).

Óleos que seguem para o consumo, em estado líquido, podem muitas vezes dispensar a clarificação, desde que se tenha uma boa neutralização, com pré-tratamento ácido e lavagens corretamente aplicados e uma boa desodorização.

Quando se pretende produzir gorduras hidrogenadas, maionese e outros produtos, e ou eventualmente se pretenda processar óleos mistos provenientes de fonte duvidosa, de oleaginosas danificadas por armazenagem ou mal amadurecidas, a clarificação torna-se indispensável, pois traços de clorofila, por exemplo, comprometem a qualidade do produto (SONNTAG *et al.*, 1979).

Deve-se evitar secar os óleos antes da clarificação, o que promove a fixação de certos elementos indesejáveis no óleo, acarretando maior consumo de produtos auxiliares no processo.

Também é importante que toda a terra seja misturada ao óleo ainda úmido e o aquecimento acima de 80 °C deve dar-se sob vácuo para evitar a oxidação atmosférica, onde os tocoferóis se transformam em pigmentos avermelhados e escurecem o óleo (SARIKAIA, 1994). Assim, obtém-se na secagem melhor aderência das gomas, pigmentos e sabões à terra adsorvente.

Misturar terra a apenas uma parte do óleo, para após acrescentar esta mistura ao restante do óleo, reduz a capacidade da terra e aumenta o seu consumo. Aquecer o óleo seco ou úmido sobre pressão, isto é, não exposto ao vácuo, mesmo já misturado com a terra, também é prejudicial ao processo, e são práticas inadequadas e condenadas (BARRERA-ARELLANO, 2000).

A mudança na coloração do óleo pode ser medida com o uso do tintômetro Lovibond (que mede cores por comparação, em uma escala de filtros pré-determinados), ou por espectrofotometria (SARIKALA, 1994).

2.1.4 Winterização

Este processo visa, fundamentalmente, conferir aos óleos as características de permanecerem cristalinos à baixa temperatura ambiente, isto é, até 0 °C. Para o óleo de soja não é necessário esta etapa, mas é muito importante para o óleo de arroz, que possui elevado teor de ceras.

A turbidez no óleo é provocada basicamente por ácidos esteáricos, palmíticos e ceras (MARTINENGHI, 1963). Os ácidos palmíticos e esteáricos não são prejudiciais à saúde, são de fácil digestão, e podem ser considerados como um tipo de margarina natural, porém normalmente atribuem ao óleo frio turbidez. As ceras são de difícil digestão, praticamente indigestas, portanto devem ser eliminadas para que o produto refinado possa ser considerado de boa qualidade.

Para que estes produtos sejam retirados do óleo, tanto para fins estéticos como qualitativos, o produto deve ser resfriado até o ponto em que estas gorduras se cristalizam e possam ser retidas por filtração ou centrifugação.

O primeiro passo é resfriar o óleo adequadamente com controles de temperatura e agitação correta, para que os cristais de ceras e/ou estearinas adquiram tamanho adequado para uma boa separação. O tempo em que se processa este trabalho também é importante, e deve ser gradual, para evitar choques térmicos que pulverizam os cristais, dificultando sua separação e aumentando a perda do óleo neutro.

O processo de resfriamento deve ser gradual e com tempo bem definido, para que os cristais se formem adequadamente, e também se cristalizem todas as ceras e estearinas, evitando-se, assim, eventuais cristalizações posteriores que possam provocar turbidez.

A separação ideal é por filtração, por diversos fatores, cujos principais são:

- ♦ O filtro separa toda a parte sólida em suspensão, isto é, o óleo se torna completamente transparente;
- ♦ O arraste de óleo com a gordura solidificada é menor que 20 a 30% sobre os sólidos separados;
- ♦ O óleo *winterizado* é puro, não contendo umidade e restos de detergentes (sabões);
- ♦ Não exige pós-filtração.

Desvantagens:

- ♦ Utilização de auxiliar de filtração, aproximadamente 0,03%;
- ♦ Limpeza de filtros a cada 18 ou 24 horas.

A separação por centrífuga tem as seguintes vantagens:

- ♦ Não consome terra filtrante;
- ♦ Não há limpeza de filtro.

Desvantagens:

- ♦ Há necessidade de uma certa quantidade de água e sabão para separar as ceras e estearinas;
- ♦ O óleo neutro arrastado com os sabões e estearina chega a mais de 100% sobre os sólidos separados;
- ♦ A capacidade da centrífuga cai a menos de 50% da normal (a quente);
- ♦ A separação não é total, sendo que o arraste de ceras e estearinas é proporcional à água e sabões que a centrífuga deixa no óleo, isto é, são retirados apenas 90 a 92% das gorduras sólidas, permanecendo 8 a 10%;
- ♦ A centrífuga exige uma temperatura mais alta para centrifugar o óleo, 18 a 20 °C, enquanto o filtro trabalha com 12 a 14 °C, o que acarreta em mais arraste de gorduras sólidas fundidas pelo óleo nas centrífugas.

É necessário mais um resfriamento do óleo posteriormente ao branqueamento ou desodorização e filtragem, para se obter um óleo final de boa qualidade, isto é, perfeitamente “cristalino”, o que quase dobra o consumo energético para o resfriamento, já que o mesmo é feito duas vezes quando se utilizam centrífugas.

2.1.5 Desodorização – Desacidificação

Nesta etapa de refino, óleos e gorduras já pré-tratados, dependendo da sua qualidade e procedência (por degomagem, neutralização, clarificação e *winterização*), são desodorizados e desacidificados.

Óleos com altos teores de ácidos graxos livres (*F.F.A.*) e baixos teores de fósforo, são desacidificados, ao mesmo tempo em que são desodorizados (refino físico). Estes óleos normalmente não são neutralizados com hidróxido de sódio em sua etapa de refino inicial, mas são degomados em fase úmida com ácidos por centrífuga, ou à base seca com terra na clarificação. Podem ser *winterizados* ou fracionados antes ou depois da desacidificação/desodorização, conforme característica de cada óleo.

Óleos normalmente submetidos ao refino físico são: óleo de dendê, palma, gorduras de coco, cacau, óleo de arroz, amendoim e, eventualmente, outros óleos como milho, girassol e soja, porém estes últimos devem ter analisados seus prós e contras cuidadosamente. Os equipamentos para desodorização e desacidificação (refino físico) são os mesmos; o que varia é a temperatura do processo, isto é, para o refino físico poderá ser um pouco mais alta ou igual à da desodorização, e o tempo de retenção será mais prolongado, variando este de 20% a 100% a mais, dependendo da quantidade dos ácidos graxos livres a serem destilados e o teor residual final de óleo que se pretende atingir.

Neste processo o óleo é aquecido a 235 ou 275 °C, dependendo do tipo de óleo, sob um vácuo de 0,5 a 1,5 mmHg absoluto, recebendo injeção de vapor ligeiramente sobreaquecido, na quantidade de 1 a 2,5 kg por tonelada de óleo.

O óleo pode permanecer sob estas condições de 45 minutos a duas horas, dependendo se é só desodorizado ou se também é desacidificado.

Depois de concluída esta etapa, o óleo é resfriado e retorna novamente ao vácuo com 60 a 90 °C, onde recebe mais uma injeção de vapor. Este processo de desodorização atribui ao óleo paladar e odor extremamente suave e neutro.

O óleo segue então para os filtros de polimento (cujos meios filtrantes são discos de papel), sendo dosado na saída com excesso de nitrogênio. O óleo com nitrogênio segue para uma coluna de retenção onde se completa a saturação, e daí conduzido para tanques, onde o excesso de nitrogênio cria uma atmosfera inerte que protege o óleo contra a oxidação atmosférica.

2.1.6 Custo do Processo de Refino

Os custos das etapas do refino são individualmente difíceis de serem determinados pois dependem da qualidade do óleo a refinar, e esta determina a quantidade de produtos químicos e perdas que irão ocorrer no processo de refino.

Normalmente o custo do refino sem *winterização* é de cerca de US\$ 65 a 70 por tonelada para óleo de soja, e de US\$ 80 a 85 por tonelada para óleo de canola; no caso do óleo de girassol, algodão e milho, é de cerca de US\$ 100 a 110 por tonelada, sendo que esses números podem variar bastante para casos particulares (ABOISSA, 2001).

2.2 Óleo de Soja

Óleo de soja é o óleo comestível obtido de sementes de *Glycine max* (que contém aproximadamente 20% de óleo) através de processos tecnológicos adequados. A soja é um dos principais produtos de exportação da agricultura brasileira, importante no mercado internacional, independente das cotações. É uma planta originária da China e foi introduzida no Brasil no século XIX. O maior produtor mundial de soja são os Estados Unidos, ficando o Brasil em segundo lugar.

No Brasil, o grão chegou com os primeiros imigrantes japoneses, em 1908, mas foi introduzida oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914. Porém, a grande expansão da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o interesse crescente da indústria de óleo e demanda do mercado internacional.

É uma cultura que se adapta a uma grande variedade de climas, desde os temperados-frios, como no caso do norte dos Estados Unidos ou Canadá, até climas tropicais, como o do Brasil. Contudo, a soja tem maior produtividade em climas quentes, desde que haja uma boa quantidade de água disponível.

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo de soja, e tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos devido às suas qualidades nutricionais, abundância, valor econômico e larga aplicabilidade na formulação de outros produtos.

A legislação sanitária estabelece o regulamento técnico que considera a necessidade de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer os óleos e gorduras vegetais. A Tabela 2.1 apresenta as propriedades físicas e químicas, e a Tabela 2.2, a composição dos ácidos graxos para o óleo de soja (ANVISA, 1999).

Tabela 2.1 – Características Físicas e Químicas do Óleo de Soja

Propriedade	Valores aceitáveis
Densidade relativa	0,919 – 0,925 (20 °C/20 °C) 0,916 – 0,922 (25 °C/25 °C)
Índice de refração (n_{D40})	1,466 – 1,470
Índice de saponificação	189 – 195
Índice de iodo (Método Wijs)	120 – 143
Matéria insaponificável, g/100g	1,5 (Máx.)
Acidez, g de ácido oléico/100g :	
óleo refinado	0,3 (Máx.)
óleo semi-refinado	0,5 (Máx.)
óleo degomado	1,0 (Máx.)
óleo bruto	2,0 (Máx.)
Índice de peróxido, meq/kg	10 (Máx.)
Fósforo, g/100g óleo degomado	0,02 (Máx.)

Fonte: ANVISA (1999)

Tabela 2.2 – Composição de Ácidos Graxos no Óleo de Soja

Ácido Graxo	Nomenclatura	g/100g
C<14	Ácidos:	< 0,1
C14:0	Mirístico	< 0,5
C16:0	Palmítico	7,0 – 14,0
C16:1	Palmitoleico	< 0,5
C18:0	Estearico	1,4 – 5,5
C18:1	Oleico	19,0 – 30,0
C18:2	Linoleico	44,0 – 62,0
C18:3	Linolênico	4,0 – 11,0
C20:0	Araquídico	< 1,0
C20:1	Eicosenóico	< 1,0
C22:0	Behênico	< 0,5

Fonte: ANVISA (1999)

2.3 Pigmentos

A adsorção de pigmentos é uma das etapas mais importantes no processamento dos óleos vegetais, e tem sido muito estudada (PROCTOR e SNYDER, 1987; DAVES *et al.*, 1990; CHAPMAN e PFANNKUCH, 1992; LIEW *et al.*, 1993). O pigmento é uma substância que absorve luz seletivamente. A cor do pigmento é determinada pelo comprimento de onda não absorvida (refletida). Os pigmentos negros absorvem todos os comprimentos de onda, e os pigmentos brancos refletem praticamente toda a energia incidente. Cada pigmento possui um espectro de absorção característico.

2.3.1 Clorofilas

As clorofilas são os pigmentos que dão às plantas a sua cor verde característica. A clorofila **a** é verde-azulada e a clorofila **b** é verde-amarelada. A clorofila **b**, cujo teor é de cerca de 1/3 do da clorofila **a**, está presente nas folhas de plantas superiores e nas algas verdes. Os máximos de absorção (comprimento de onda correspondente a um pico na curva de absorção de luz) da clorofila **a** são 420 e 660 nm nas regiões azul e vermelho, respectivamente. Os máximos de absorção da clorofila **b** correspondem, respectivamente, a 435 e 643 nm nas regiões azul e vermelho.

Tal como se observa na Figura 2.3, a clorofila é uma molécula complexa que possui um átomo de magnésio central, mantido por um anel de porfirinas.

A fórmula molecular da clorofila **a** é $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$, e a da clorofila **b** é $C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$. As estruturas químicas das moléculas de clorofila **a** e **b** são mostradas na Figura 2.3. A molécula de clorofila contém uma "cabeça" porfirínica e uma "cauda" de fitol. O núcleo porfirínico, polar (relativamente solúvel em água), é composto de um anel tetrapirrólico e um átomo de magnésio (TAKAHASHI e NAZÁRIO, 1987). Na clorofila **b**, o grupo $-CH_3$ do segundo (II) anel pirrólico é substituído pelo grupo $-CHO$.

A adsorção da clorofila e seus derivados é um processo muito estudado (SUZUKI e NISHIOKA, 1993) e, segundo MOKAYA *et al.* (1994), que estudaram o mecanismo de adsorção em argilas ativadas com ácido, a adsorção depende essencialmente dos sítios ácidos de Brønsted, confirmando

que as moléculas de clorofila são principalmente adsorvidas (como espécies protonadas) nestes sítios e se fixam eletrostaticamente na superfície da argila.

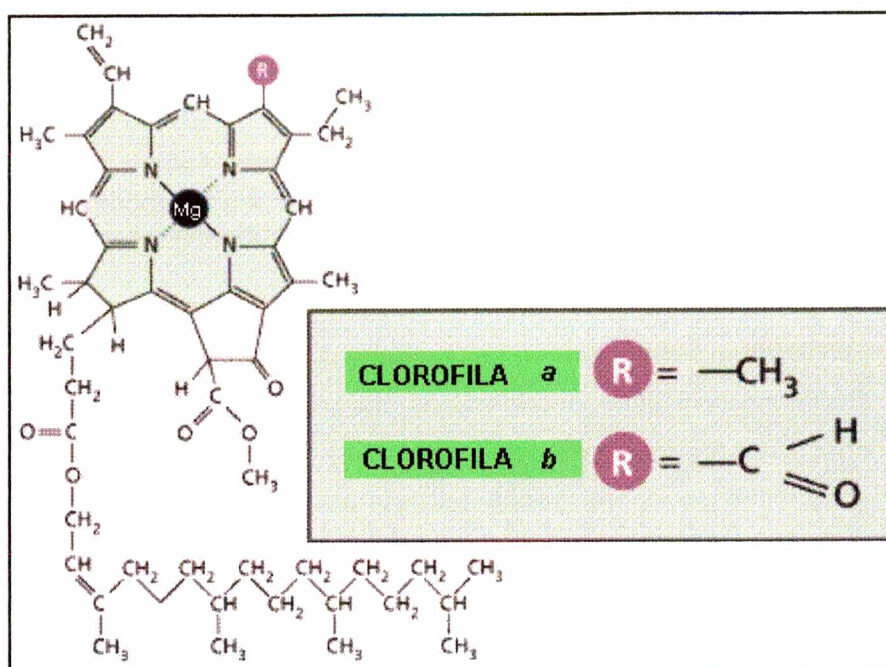


Figura 2.3 – Estrutura Química da Clorofila (Fonte: modificado de TAKAHASHI e NAZÁRIO, 1987)

2.3.2 Carotenos

Os carotenóides são hidrocarbonetos puros (carotenos) ou hidrocarbonetos oxigenados (xantofilas) lipossolúveis altamente insaturados, derivados do poliisopreno, denominados de pigmentos fotossintéticos acessórios, encontrados em todas as células fotossintetizantes. Sabe-se que em gorduras animais e vegetais estão presentes mais de 75 carotenóides diferentes. Os mais frequentes são os carotenos α , β e γ , a licopina, a luteína e as xantofilas, conforme ilustrado na Figura 2.4. Os carotenóides e seus derivados são

normalmente os que proporcionam cor amarela a vermelho intenso nas frutas, hortaliças, cereais e no óleo de palma bruto. São os precursores da vitamina A, apresentando no β -caroteno a maior atividade de pró-vitamina A. Normalmente sua coloração nas folhas é mascarada pela clorofila. Os carotenóides contêm um sistema conjugado de dupla ligação do tipo poliênico. Os carotenóides têm espectros de absorção de luz na região entre 400 a 550 nm. A energia absorvida por esses pigmentos pode ser transferida para a clorofila a durante a fotossíntese. Além disso, os carotenóides protegem as moléculas de clorofilas e proteínas contra a foto-oxidação sob luz excessiva.

Segundo resultados das pesquisas de SARIER e GÜLER (1989), o β -caroteno reage com sítios ácidos de Lewis e também com os de Brønsted na superfície da argila ativada; evidências experimentais obtidas por KHOO *et al.* (1979) indicam que, além de adsorção física, o processo envolve quimisorção e reação química subsequente na superfície do adsorvente. No óleo de soja, grande parte dos pigmentos são compostos pelo carotenóide luteína (PROCTOR e SNYDER, 1987; PROCTOR e PALANIAPPAN, 1989; LIEW *et al.*, 1993).

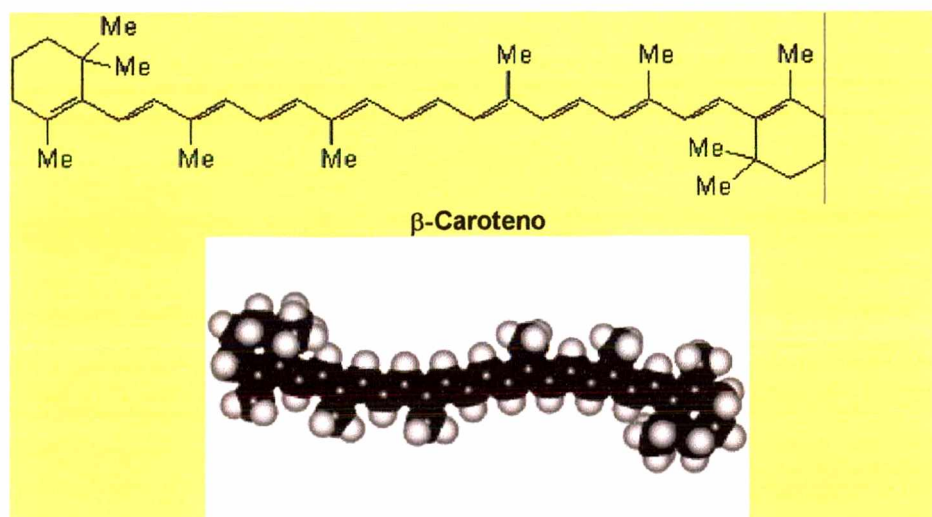


Figura 2.4 – Estrutura química do β -Caroteno (*Me* representa o grupo $-\text{CH}_3$)
(Fonte: modificado de www.leffingwell.com/caroten.htm)

2.4 Adsorventes

Os termos argila descorante, terra descorante, terra de branqueamento, argila clarificante ou argila adsorvente são utilizados nas indústrias de óleos para designar argilas que no estado natural ou após ativação química ou térmica apresentam a propriedade de adsorver as matérias corantes (pigmentos) dissolvidas no óleo (SOUZA SANTOS, 1992). As argilas descorantes são de largo emprego nas refinarias de óleo, e são usadas de duas maneiras distintas:

Processo de percolação – consiste na passagem do óleo através de camadas de argila grosseiramente moída, a fim de permitir uma boa filtração. A grande vantagem deste método é permitir uma fácil recuperação do óleo retido na argila por meio de solventes;

Processo por contato – consiste na agitação do óleo juntamente com a argila finamente moída, sendo o de maior utilização na indústria. O filtrado é obtido por meio de um filtro-prensa sendo que a quantidade de argila utilizada neste caso é menor do que no processo de percolação.

Em linhas gerais, uma boa argila descorante deve:

- Eliminar o máximo possível de corantes vermelhos, azuis e amarelos;
- Reter um mínimo de óleo;
- Filtrar bem e, por conseqüência, necessitar de pequena quantidade para descorar;
- Não agir quimicamente sobre o óleo e não comunicar odor ou sabor;
- Ser de fácil obtenção e de baixo custo.

Tabela 2.3 – Características dos Adsorventes Ácidos Comerciais

Propriedade	Valor Típico
Matéria volátil (%)	20
Umidade livre (%)	15
Acidez (mg KOH/mol)	1,7
Granulometria (%):	
< 100 mesh	100
100 – 200 mesh	94
200 – 325 mesh	75
Retenção de Óleo (%)	35
Taxa de filtração (cm ³ /min)	45
Índice de atividade (%)	100
Eficiência de clarificação (%)	100

Fonte: RICHARDSON (1978)

As argilas utilizadas como matéria-prima para a obtenção de argilas ativadas por ácido que, no estado natural, têm um poder descorante muito baixo, desenvolvem um elevado poder descorante pelo tratamento com ácido mineral forte. Os ácidos mais utilizados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, e a escolha depende de fatores econômicos. As argilas ativáveis por ácidos são geralmente bentonitas cálcicas, isto é, argilas essencialmente montmoriloníticas em que o cátion saturante é predominantemente cálcio (SOUZA SANTOS, 1992, FOLETTO, 2001). A ativação ácida serve para transformar a montmorilonita em montmorilonita ácida pela substituição do sódio, potássio e cálcio pelo cátion hidrogênio ou hidroxônio, e para reduzir o teor de magnésio, ferro e alumínio. Nessa ativação, parte do hidroxônio é substituído por Al^{3+} estrutural (SARIKAYA, 1994), com destruição parcial do argilomineral; a ativação ácida serve também para aumentar a área específica, ou seja, a área externa total e a porosidade aparente (GRIM, 1962). A propriedade de agir como clarificante está diretamente relacionada com a presença de íons H^+ e Al^{3+} como cátions trocáveis (SOUZA SANTOS, 1992).

As propriedades de uma argila clarificante em adsorver componentes traços de óleos dependem: da acidez da superfície, área superficial e porosidade, grau de ativação ácida, tamanho de partícula, e conteúdo de umidade (TAYLOR *et al.*, 1989).

Existem diversos trabalhos na literatura visando correlacionar as mudanças físico-químicas que ocorrem na estrutura das argilas depois de submetidas ao tratamento com ácidos fortes (SIDDIQUI, 1968; VOLZONE *et al.*, 1986;

VOLZONE *et al.*, 1988; MORGADO, 1998; FOLETTTO, 2001). Recentemente foi desenvolvido um método para produzir terras descorantes a partir de bentonitas por meio de ataque com ácido nítrico. Neste processo, a neutralização do resíduo ácido é feita com amônia, semelhante ao processo industrial de produção de nitrato de amônio. Assim, o resíduo ácido é utilizado como uma matéria-prima para produzir um fertilizante de nitrato de amônio. Deste modo podem ser eliminados problemas ambientais que tenham surgido, sem uma mudança significativa na qualidade da bentonita ativada produzida (KÓTAI *et al.*, 2000).

2.4.1 Reaproveitamento do Resíduo Industrial

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da NBR-10004, Classificação de Resíduos, indica critérios segundo os quais os resíduos são classificados em classe I (perigosos), classe II (não-inertes) ou classe III (inertes). Essa classificação é importante para o estabelecimento de manuseio e transporte, e para a definição do sistema de tratamento adequado a que os resíduos sólidos devem ser submetidos.

O resíduo da etapa de clarificação é uma borra resultante da clarificação de óleos vegetais. A alternativa atual para o descarte destes resíduos são os aterros sanitários, e o conseqüente acúmulo dos mesmos.

Como já mencionado, os resíduos podem ser classificados em:

- Resíduos classe I – Perigosos
- Resíduos classe II – Não Inertes
- Resíduos classe III – Inertes.

Nosso material de interesse está classificado como classe I, como veremos a seguir.

Resíduos Classe I. Perigosos, são os resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e que apresentam riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada.

O gerenciamento de resíduos perigosos segue um esquema muito similar ao do gerenciamento dos resíduos sólidos, onde tecnologias de armazenagem, transporte, tratamento e disposição no solo estão envolvidos; a principal diferença é a complexa engenharia requerida para prevenir o contato desses resíduos com o meio ambiente (BOYER, 1996).

Para tanto, o objetivo do gerenciamento de resíduos sólidos perigosos é demonstrar facilidades suficientes para o manejo de cada tipo de resíduos num menor custo possível. Exemplos de resíduos classe I: solventes usados, fluidos dielétricos à base de bifenilas policloradas, borra ácida de processos de

refino de óleos, resíduos e lodo de tinta de pintura industrial e resíduos contendo chumbo de fundo de tanque de indústria de refino de petróleo.

Periculosidade de um resíduo. Conferida aos resíduos classe I.

Inflamabilidade. Um resíduo é caracterizado como inflamável quando apresenta uma das seguintes propriedades:

- (a) Ser líquido e ter ponto de fulgor inferior a 60 °C;
- (b) Não ser líquido e ser capaz de, sob condições determinadas de temperatura e pressão, produzir fogo por fricção, absorção de umidade ou por alterações químicas espontâneas e, quando inflamado, queimar vigorosa e persistentemente, dificultando a extinção do fogo;
- (c) Ser um oxidante definido como substância que pode liberar oxigênio e, como resultado, estimular a combustão e aumentar a intensidade do fogo em outro material.

Reatividade. Para materiais capazes de produzir reação ou decomposição detonante ou explosiva a 25 °C e a 1 atm.

A maior parte dos resíduos industriais e, principalmente, aqueles caracterizados como perigosos são tratados ou dispostos em locais distantes do seu ponto de geração. Esses locais podem estar situados na própria área industrial ou a vários quilômetros, como geralmente ocorre. A operação de levar um resíduo do ponto de geração até seu destino final envolve

geralmente coleta, transporte e armazenamento dentro da própria indústria, e coleta e transporte até o local de tratamento ou disposição.

Essa fase interna é de responsabilidade exclusiva da unidade industrial geradora do resíduo, enquanto que a fase externa é, muitas vezes, de responsabilidade de empresas contratadas. Nestes casos a legislação vigente torna o industrial co-responsável por qualquer acidente ou contaminação que por ventura venha a ocorrer. Isso implica que os resíduos devem ser adequadamente gerenciados pela indústria em todas as fases.

Em um processo industrial, de forma geral existem muitos resíduos que poderiam ser recuperados ou reciclados, na medida em que possam retornar ao próprio processo industrial ou, então servir como matéria prima para outras indústrias. Isso poderá se tornar uma fonte adicional de renda ao empresário, porque, se de um lado ele economiza na aquisição de matéria prima, de outro recebe pela venda de um subproduto e não despende recursos para o transporte e disposição desses resíduos.

2.4.2 Recuperação e Reciclagem

A recuperação e a reciclagem de resíduos ou de seus constituintes que apresentam algum valor econômico são, sem dúvida, as formas mais atraentes de solução dos problemas de tratamento e disposição final, tanto do ponto de vista empresarial como dos órgãos de proteção do meio ambiente.

Com exceção dos resíduos de metal, de papel e papelão, de plásticos e de vidros, a reciclagem e a reutilização dos demais resíduos é pouco utilizada no Brasil porque, entre outros problemas, o controle de resíduos industriais por parte do Estado é ainda deficiente (SISINNO e OLIVEIRA, 2000).

Reciclagem no sentido mais amplo do termo, implica na reintrodução de produtos finais, sub-produtos e resíduos em qualquer estágio do fluxo material (desde o recurso material até o produto final), em um novo ciclo de produção-consumo.

Hoje a reciclagem é promovida também por outras razões: ela é vista como uma maneira de se reduzir a carga de poluentes do meio ambiente, e também face à necessidade de se economizar recursos naturais que são escassos. Com relação a este aspecto, a conscientização para o problema é certamente um passo importante. A questão seguinte é como proceder a reciclagem para melhor aproveitar a matéria prima. Para isto é necessário conhecer o comportamento da natureza, seus recursos e substâncias. Reaproveitá-los e beneficiá-los sem agredir novamente o meio ambiente exige pesquisa, tecnologia, investimento e equipamentos adequados.

Esta é então não apenas uma simples questão de escolha e separação de materiais, ou mesmo uma questão social contemporânea, econômica ou sentimentalista, mas sim uma questão vital, por razões que são claras, segundo as leis da natureza: todos os recursos são finitos; não há na natureza nada que seja infinito sendo a mesma cíclica, e todos os elementos são interdependentes; qualquer alteração em qualquer elemento influencia o

comportamento de outros, a natureza age sempre negativamente quando explorada indevidamente. A reciclagem é duplamente importante, pois quando um recurso natural é reaproveitado outro deixa de ser explorado; o reaproveitamento e a conservação caminham juntos (SISINNO e OLIVEIRA, 2000).

Existem poucos trabalhos na literatura sobre reciclagem de argilas bentoníticas. Métodos para recuperar o óleo residual de argilas clarificantes já usadas no processo industrial, utilizando extração com solventes têm sido sugeridos (ANDERSEN, 1962), sendo que esses dão melhores resultados e de melhor qualidade do que outros métodos. Algumas patentes de regeneração têm sido registradas (ORTH Jr., 1981; Nebergall *et al.*, 1995; SANTOS, 1999). O processo geralmente é constituído de uma extração por solvente, uma ativação ácida e o tratamento térmico. NG *et al.* (1997) estudaram os efeitos da reciclagem das argilas usadas sobre as suas propriedades estruturais. A remoção do óleo residual foi realizada pelo uso dos solventes hexano, metanol, hexano-metanol e por extração supercrítica com CO₂, que apresenta como inconveniente o alto custo. Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamento ácido e térmico.

FEUGE e JANSSEN (1951) descrevem a regeneração de argilas usadas por extração com solventes usando ácidos, éteres e cetonas. Uma cetona de baixo peso molecular foi sugerida como o mais efetivo solvente. Poucos estudos estão disponíveis na literatura abordando a regeneração de argilas usadas por tratamento térmico a altas temperaturas (calcinação). O aquecimento da argila

promove remoção completa do óleo residual e de outros componentes orgânicos presentes aderidos às partículas das argilas. AL-ZAHRANI e DAOUS (2000) testaram solventes orgânicos para recuperação do óleo residual, seguida de calcinação a diferentes temperaturas (400 a 600 °C), para determinar o percentual de óleo extraído e o percentual de clarificação obtido na argila recuperada.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas para reativação térmica dos adsorventes e para os testes de clarificação de óleos vegetais comestíveis para determinação da cinética de regeneração. Descreve também os procedimentos estatísticos do modelo de planejamento experimental aplicado, as matrizes dos ensaios realizados nas condições indicadas e os níveis dos fatores utilizados.

3.1 Materiais

Foram utilizadas neste trabalho duas amostras de adsorventes comerciais tipo Engelhard F-110 (virgem e usado), que estavam sendo utilizadas no processo industrial, e **óleo de soja** neutro, ambos fornecidos pela Bunge Alimentos Ltda.– Divisão Santista, unidade de Gaspar, Santa Catarina.

3.1.1 Equipamentos Utilizados

Reativação Térmica

A reativação térmica do adsorvente foi realizada em cadinhos de porcelana colocados em uma mufla (marca Lavoisier, modelo 400D) com controle de temperatura e fluxo de ar.

Testes de Clarificação

Os ensaios de clarificação de óleo vegetal foram realizados em batelada para calcular o percentual de reativação obtido e coletar dados cinéticos. Todos os ensaios foram realizados à mesma temperatura e com a mesma quantidade de adsorvente. As variáveis estudadas foram o tempo e a temperatura de calcinação.

Nesses ensaios utilizou-se um balão de vidro de três bocas, uma para o agitador mecânico (marca Quimis, modelo Q 235.2), outra para a linha de vácuo (fornecida através de uma bomba de vácuo J/B, modelo DV-200N-250, de capacidade de 0,198 m³/min.) e a última para um termômetro de vidro e entrada do gás inerte, de acordo com procedimento já estabelecido no laboratório (ZANOTTA, 1999; OLIVEIRA, 2001). Para a realização dos ensaios, utilizou-se balão de 250 mL. O aquecimento foi feito através de uma manta de aquecimento (marca Quimis, modelo Q-321 A), em um balão contendo o óleo neutro a ser submetido à clarificação, mantendo-se constante a temperatura do óleo durante o experimento. O sistema é ilustrado na Figura 3.1.

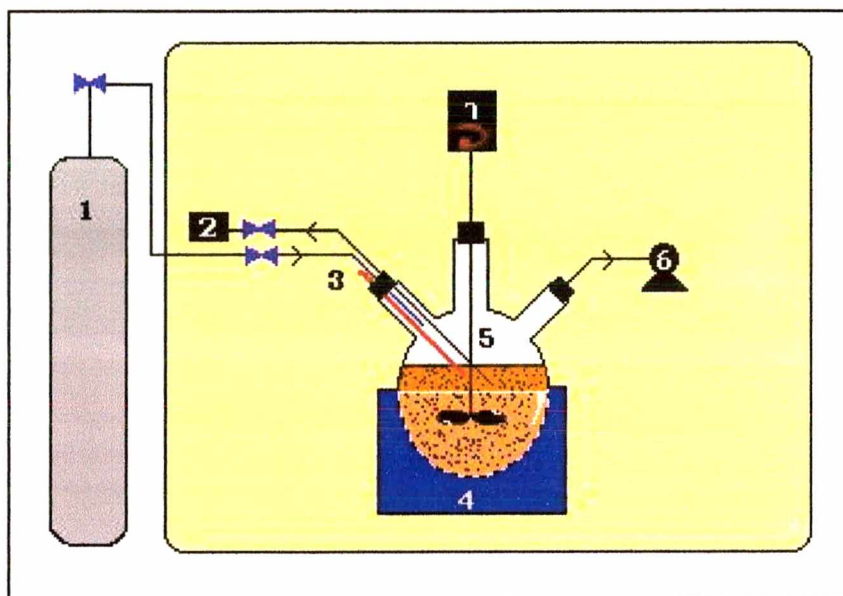


Figura 3.1 – Esquema dos Equipamentos Utilizados nos Ensaio Cinéticos.

(1) cilindro de nitrogênio; (2) coletor de amostras; (3) termômetro; (4) manta de aquecimento; (5) balão; (6) bomba de vácuo; (7) agitador mecânico.

Extração com Solvente

A extração sólido-líquido, também chamada extração com solvente, é uma operação de transferência de massa destinada a separar os componentes solúveis de um substrato sólido, mediante sua difusão em um solvente.

Os componentes da fase sólida podem ser separados por dissolução seletiva de partes solúveis do sólido, mediante o emprego de solventes apropriados. Para que a separação se processe, o sólido deve estar finamente dividido, permitindo assim que o solvente líquido entre em contato com grande porção de soluto. O soluto deve então ser separado da solução soluto/solvente, por

um processo adicional de separação, como a destilação, por exemplo. A destilação é o processo de separação mais amplamente utilizado na indústria química, sendo também chamada de fracionamento ou destilação fracionada. É uma operação de separação que permite fracionar uma mistura líquida em seus diversos constituintes. Esta operação consiste na vaporização de um líquido, ou de uma mistura de líquidos, seguida de imediata condensação dos vapores produzidos. Ocorre então o contato entre a fase líquida e o vapor, com conseqüente transferência de massa entre as fases. Isto permite o enriquecimento do condensado nos componentes mais voláteis e, em contrapartida, o resíduo líquido empobrece nestes constituintes.

Os testes de extração do óleo residual do adsorvente usado, com solventes orgânicos, foram realizados em um extrator de Soxhlet, que funciona da seguinte maneira: o solvente do balão de fundo redondo é aquecido, evapora e condensa sobre o material sólido (o adsorvente usado que está contido em um cartucho de celulose). Quando o solvente condensado ultrapassa um certo volume, ele escoar de volta para o balão por um sifão, onde é aquecido, e novamente evaporado. Os solutos são concentrados no balão. O solvente quando entra em contato com a fase sólida está sempre puro, pois vem de uma destilação. O sistema é ilustrado na Figura 3.2.

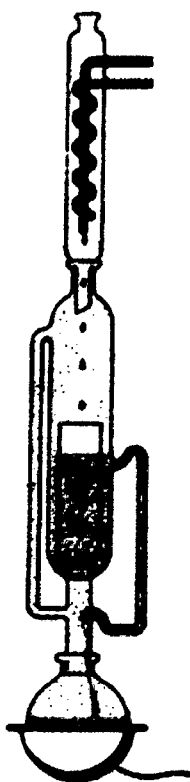


Figura 3.2 – Esquema do Equipamento Utilizado na Extração (Extrator Soxhlet)

Para separar o solvente foi realizada a destilação fracionada, ficando no balão apenas o óleo que estava retido no adsorvente, e o solvente foi reutilizado em novas extrações. O cálculo do óleo extraído foi realizado pela seguinte relação:

$$\% \text{Óleo} = \frac{(m_o)}{(m_A)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde:

m_o = massa de óleo extraído

m_A = massa de amostra

3.1.2 Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma técnica estatística freqüentemente utilizada para otimizar o procedimento experimental. Os métodos de otimização surgiram em função da necessidade de se aprimorar o desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano. Literalmente, otimização corresponde a tomar algo "tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível". Desta forma, pode-se definir otimização como sendo um processo baseado em instruções que permitam obter o melhor resultado de uma dada situação. Cientificamente, estas instruções são freqüentemente expressas através de métodos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo. É na escolha desta propriedade a ser otimizada e das condições de controle que se encontra grande parte das discussões sobre qual a melhor indicação para um desempenho ideal do sistema. Em diversas circunstâncias, esta propriedade a ser otimizada é denominada de *função objetivo* ou *resposta*.

O *planejamento fatorial* tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas, e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo (WERKEMA e AGUIAR, 1996). Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. A

seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados.

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^a , onde a é o número de fatores e b é o número de níveis escolhidos. Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^a são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Entretanto, podemos observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores.

3.1.2.1 Experimentos e Estimativa do Erro Experimental

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes se encontra a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As réplicas devem ser repetições autênticas, devendo representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e réplicas previstos no desenvolvimento fatorial sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos

resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas (BARROS NETO *et al.*, 1995).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+1) e (-1). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento.

3.1.2.2 Método da Análise de Superfície de Resposta

Este método é classificado como um método simultâneo, sendo utilizado na etapa de otimização propriamente dita. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação.

No método da análise de superfície de resposta são realizados planejamentos fatoriais, para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapa de deslocamento e modelagem, respectivamente, são repetidas várias vezes, mapeando a superfície de respostas obtidas na direção da região de ponto ótimo desejado. A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático (PINTO, 1997). Por sua vez, o planejamento fatorial

executado geralmente constitui-se de um número pequeno e pré-determinado de experimentos, que são determinados através do ajuste conseguido para o modelo que foi aplicado na etapa imediatamente anterior. Outro detalhe importante é o uso das variáveis em sua forma escalonada, de forma que suas grandezas não interfiram no desenvolvimento do processo de otimização.

Os cuidados na realização dos experimentos e de suas réplicas devem ser observados. Usualmente, a modelagem é iniciada utilizando-se o modelo linear.

3.2 Procedimento Experimental

O trabalho foi dividido em duas etapas:

- Reativação térmica sem extração do óleo residual;
- Reativação térmica com extração prévia por solventes orgânicos.

3.2.1 Reativação Térmica Sem Extração

Para a reativação térmica sem extração do óleo residual, foi colocado em cada cadinho de porcelana aproximadamente 3,0 g de amostra de argila. Ao estabilizar a temperatura, os cadinhos foram colocados na mufla, e começou-se a marcar o tempo de reativação. Para uma melhor oxidação do material,

deixava-se uma pequena entrada de ar. Os cadinhos foram retirados em tempos pré-determinados para determinação da cinética de reativação, com intervalos menores no início do experimento, onde se observa maior variação. A temperatura utilizada variou entre 400 e 600 °C. Para determinar a eficiência da reativação, foram realizados testes de clarificação de óleo de soja neutro, baseados no método oficial da *American Oil Chemists' Society*, AOCS, método Cc8f-91.

O procedimento adotado consiste em pesar 100 g do óleo vegetal neutro no balão e aquecer a 100 °C sob vácuo de 120 mmHg absoluto com agitação de 1740 rpm e atmosfera de nitrogênio para evitar oxidação do óleo. Quando a temperatura estabiliza o vácuo era interrompido, para a adição de 1,0 g do adsorvente, e logo após restaurado. Essas condições foram mantidas por 30 minutos, período determinado para observar o comportamento dos adsorventes regenerados. Após, o óleo clarificado era filtrado a vácuo e as amostras diluídas com hexano, para permitir uma faixa adequada de leitura de absorbância; para tal utilizou-se um espectrofotômetro digital (marca CELM modelo E-225D). Foi utilizado o comprimento de onda da luz visível de 420 nm que é indicado para se determinar os pigmentos de interesse, clorofila e carotenos (TAKAHASHI e NAZÁRIO, 1987). Para a calibração do aparelho, utilizou-se óleo clarificado industrialmente, como padrão.

O percentual de reativação do adsorvente foi determinado pela seguinte expressão:

$$\boxed{\%RE = \frac{(A_{on} - A_{ar})}{(A_{ob} - A_{av})} \cdot 100} \quad (3.2)$$

onde:

$\%RE$ = percentual de reativação da terra usada;

A_{on} = Absorbância do óleo neutro;

A_{ar} = Absorbância do óleo clarificado com adsorvente reativado;

A_{av} = Absorbância do óleo clarificado com adsorvente comercial virgem.

3.2.2 Reativação Térmica Com Extração

Antes da reativação térmica foi realizada uma extração Soxhlet para se retirar o óleo residual que fica retido no adsorvente durante o processo industrial. Foram testados três tipos de solventes orgânicos: n-hexano, metil-etil-cetona e éter de petróleo.

Aproximadamente 18 g do adsorvente a ser recuperado era colocado no cartucho de celulose e inserido no extrator, no balão com cerca de 200 mL do solvente orgânico, acoplado ao extrator sob aquecimento, conforme mostrado na Figura 3.2.

A extração foi realizada por cinco horas (20 ciclos por hora), e o solvente recuperado por destilação. Após a retirada do óleo residual, o procedimento adotado foi idêntico à reativação sem extração, mas seguindo o planejamento experimental.

A Tabela 3.1 apresenta o planejamento experimental realizado para avaliar a influência do tipo de solvente orgânico utilizado na extração, do tempo de calcinação e da temperatura utilizada sobre a resposta, o percentual de reativação da argila.

Tabela 3.1 – Planejamento Fatorial Completo

Ensaio	Temperatura	Tempo	Solvente
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

A Tabela 3.2 apresenta a relação entre o código do planejamento e o valor real utilizado para as variáveis em estudo.

Tabela 3.2 – Códigos e Valores das Variáveis Utilizadas

Código	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Solvente Orgânico
-1,414	360	12	-
-1	400	20	Hexano
0	500	40	-
+1	600	60	Metil-etil-cetona
+1,414	640	68	-

Depois de determinar os fatores significativos no processo, foi determinado o melhor intervalo de trabalho, para se obter uma maior eficiência, pelo planejamento apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Matriz para Otimização

Ensaio	Temperatura	Tempo
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	-1,414	0
8	0	-1,414
9	+1,414	0
10	0	+1,414

Onde o valor de $\alpha = \pm 1,414$ é determinado em relação ao número de fatores estudados, pela seguinte relação:

$$\alpha = 2^{n/4} \quad (3.3)$$

sendo “n” o número de fatores.

3.3 Métodos de Análise de Caracterização

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química do adsorvente virgem foi determinada por fluorescência de raios-X em um equipamento Philips PW-2400, e a perda ao fogo realizada a 1000 °C. Os ensaios foram realizados segundo os protocolos PT-CC-051, 054, 149, e 151, do Centro de Tecnologia em Cerâmica de Criciúma.

3.3.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises foram realizadas em um equipamento STA Netsch, modelo 409 C com a temperatura variando entre 30 e 1000 °C a uma taxa de 20 °C por minuto, sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.3 Medidas de Área Superficial (BET)

Para a realização das análises de B.E.T., as amostras foram tratadas por degaseificação por um equipamento VacPrep 061, Micromeritics, a uma temperatura de 175 °C.

3.3.3.1 Condições da Análise BET

- Equipamento: Gemini III 2375 Micromeritics
- Adsorbato: Nitrogênio
- Temperatura: 77 K
- Pressão de saturação: 711,40 mmHg
- Faixa de análise (P/P₀): 0,05 – 0,20 (5 pontos em intervalos lineares)
- Taxa de evacuação: 300 mmHg/min
- Modo de análise: Equilíbrio (tempo de equilíbrio: 5 segundos)

Observações do Técnico:

- Nenhuma ocorrência anormal.
- Sem eliminação de substâncias orgânicas.

3.3.4 Difração de Raios-X

As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas num difratômetro X'Pert, Philips, variando-se o ângulo de difração 2θ de $5,025^\circ$ a $59,970^\circ$.

3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos das amostras em pastilhas de KBr (1% amostra/KBr) em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, Perkin Elmer 16 PC, com sistema de registro computadorizado em resolução entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresenta-se a caracterização dos adsorventes utilizados, amostra comercial e amostra recuperada, dados da extração do óleo residual, dados cinéticos da reativação, e a avaliação dos efeitos das variáveis estudadas no planejamento experimental aplicado, seguidos de análise e discussão dos resultados observados.

4.1 Caracterização do Material

A argila virgem utilizada foi caracterizada por Fluorescência de Raios-X (FRX) para determinação da composição química, por perda ao fogo, e por análises termogravimétricas (TG e DSC); na argila usada foram realizadas apenas as análises termogravimétricas para determinar o teor de óleo absorvido.

4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de Fluorescência de Raios-X foi realizada no Centro Tecnológico de Criciúma, e o resultado é apresentado na Tabela 4.1 onde temos a composição química de uma amostra da bentonita comercial, utilizada para a clarificação de óleos vegetais. A determinação da composição química é importante na

caracterização do material que está sendo recuperado, e auxilia na interpretação da análise de Difração de Raios- X.

Tabela 4.1 – Composição Química do Adsorvente Virgem

Componentes	% em massa
SiO ₂	70,60
Al ₂ O ₃	9,44
Fe ₂ O ₃	2,89
CaO	3,14
Na ₂ O	0,44
K ₂ O	0,69
MnO	0,02
TiO ₂	0,79
MgO	1,30
P ₂ O ₅	0,16
Perda ao fogo	10,54

4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Estas análises foram realizadas Labmat-UFSC, e pode-se observar que a Figura 4.1 apresenta uma curva típica da análise termogravimétrica e da calorimetria diferencial de varredura da amostra virgem. Observa-se uma acentuada perda de massa de 16% a partir de 30 °C, até 175 °C, correspondente ao efeito endotérmico, com ponto máximo em 110 °C na curva de DSC, referente à perda de água absorvida. Entre 200 °C e 700 °C ocorre uma pequena perda de massa (2,9%), relativa à dehidroxilação da argila (Makenzie, 1970; Vicente *et al.*, 1996).

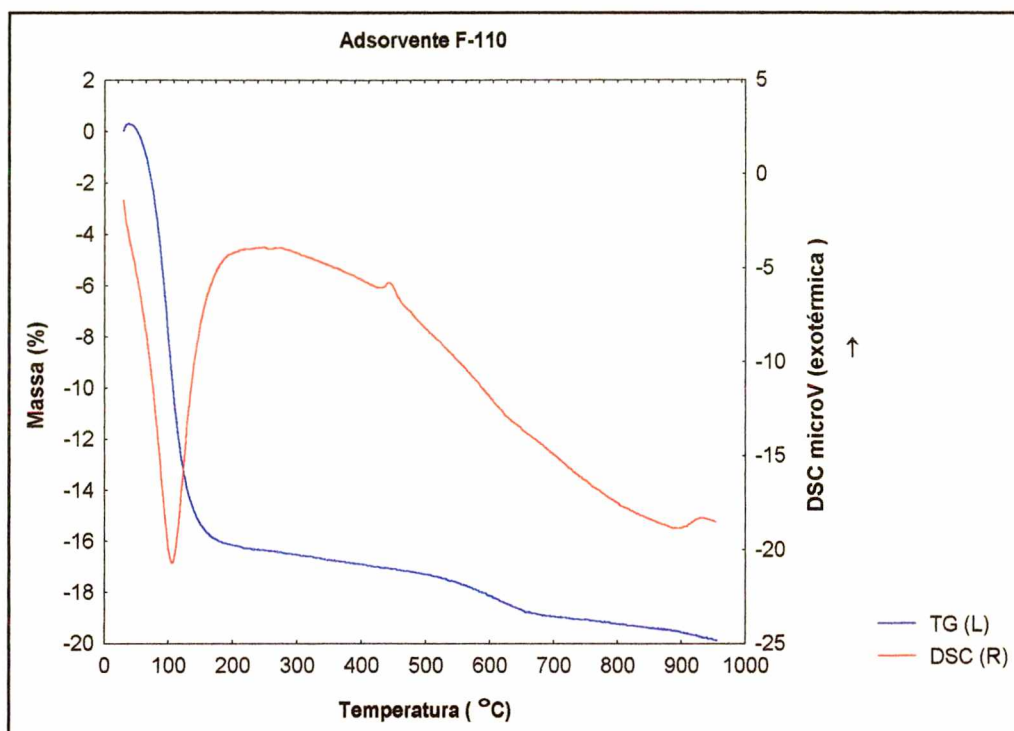


Figura 4.1 – Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varredura do Adsorvente F-110 Virgem

A Figura 4.2 apresenta curvas típicas de análise termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varredura do adsorvente usado. Observa-se uma acentuada perda de massa de 37% , conforme citado por SVENSSON, (1976); NG *et al.*, (1997); AL-ZAHRANI e DAOUS, (2000); a partir de 30 °C até 900 °C, correspondente à curva de TG. Na curva de DSC Há um pequeno efeito endotérmico inicial, com ponto máximo em 110 °C, devido à perda de água absorvida e, posteriormente, nota-se um grande efeito exotérmico com ponto de máximo em 410 °C, devido à dehidroxilação, queima do óleo vegetal, pigmentos, e demais impurezas que estavam adsorvidas.

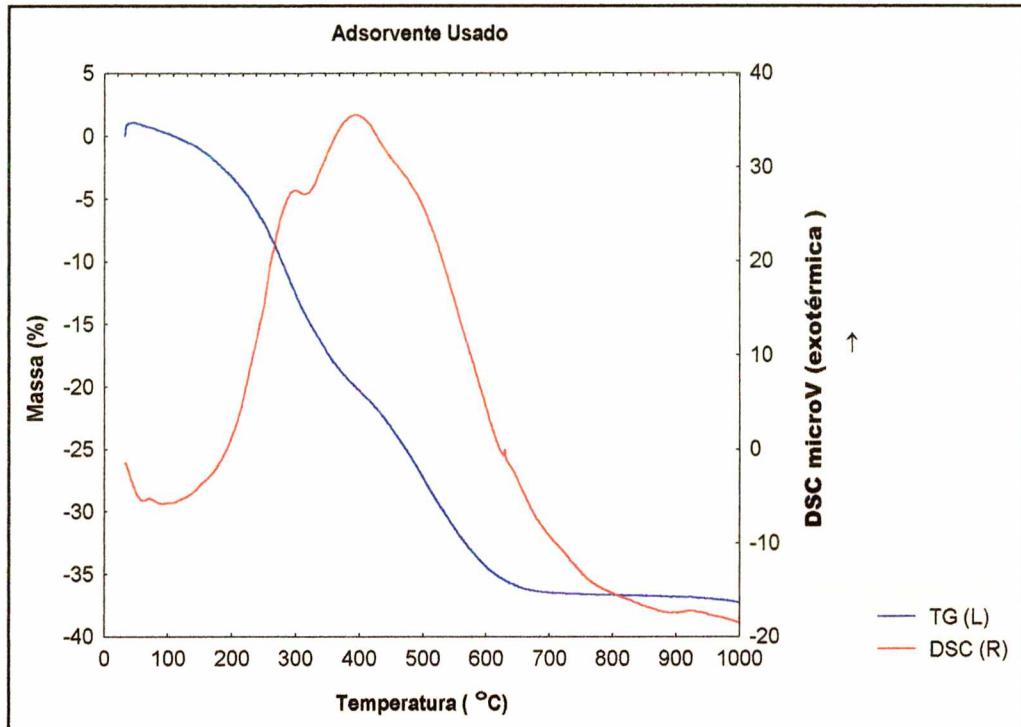


Figura 4.2 – Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varredura do Adsorvente F-110 Usado

4.1.3 Caracterização do Óleo de Soja

Nas amostras de óleo de soja neutro, fornecidas pela Bunge – Divisão Ceval, foram realizadas algumas análises de caracterização pela própria empresa. Este óleo foi utilizado para os testes de clarificação com o adsorvente recuperado. A Tabela 4.2, abaixo, apresenta os valores obtidos.

Tabela 4.2 – Análises de Caracterização do Óleo de Soja Neutro

Análise	Resultado
Vermelho Lovibond	8,1
Amarelo Lovibond	70,0
Clorofila (ppm)	0,62
Acidez (% ácido oleico)	0,047
Índice de peróxido (meq/kg)	1,69

Fonte: Bunge – Divisão Ceval

4.2. Extração com Solventes Orgânicos

Os solventes orgânicos são muito utilizados na indústria para extração de óleos vegetais devido ao seu bom rendimento, baixo custo, e a possibilidade de serem recuperados várias vezes.

Neste trabalho foram testados três solventes orgânicos, e avaliados quanto ao rendimento na extração. Estes resultados podem ser observados na Figura 4.3.

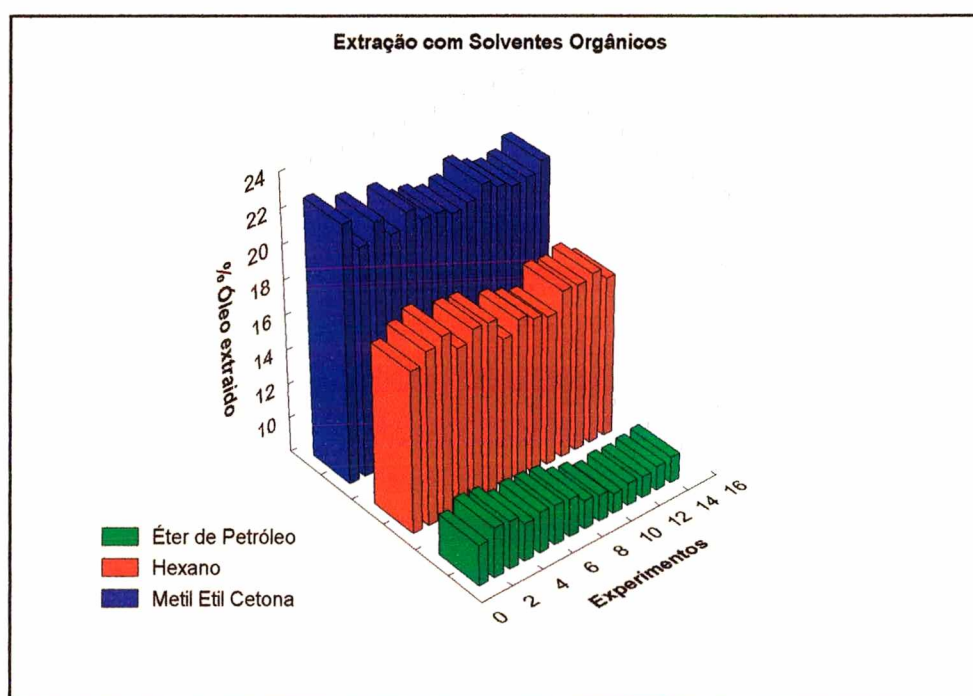


Figura 4.3 – Rendimento da Extração de Óleo de Soja do Adsorvente Usado, com Solventes Orgânicos

A **metil etil cetona**, que é um solvente polar com ponto de ebulição 80 °C, apresentou um rendimento médio de 21,2% de óleo extraído em relação à massa de argila submetida à extração. O óleo extraído era muito denso e escuro, pois solventes polares extraem também parte dos pigmentos adsorvidos na argila (SVENSSON, 1976).

O **éter de petróleo** é um solvente fracamente polar, pouco reativo e com ponto de ebulição 35 °C (MORRISON e BOYD, 1996). Para este solvente, obteve-se um baixo rendimento médio, de 9,9%, porém com boas características físicas do óleo. Devido ao baixo ponto de ebulição, sua aplicabilidade industrial fica restrita, pois geralmente se trabalha na faixa de 60 a 110 °C.

O **n-hexano** é um solvente apolar com ponto de ebulição de 69 °C; teve um rendimento médio de 17,4%; o óleo extraído apresentou boas características físicas. A vantagem deste solvente é ser o mais utilizado nas indústrias para extrair o óleo das sementes, conciliando assim rendimento e baixo custo.

4.3. Planejamento Experimental

O planejamento experimental para este trabalho foi realizado para saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, sem se buscar uma descrição muito rigorosa dessa influência. Representa, portanto, apenas uma triagem inicial dos fatores.

Foi utilizado o planejamento fatorial de dois níveis, com três fatores e uma variável-resposta. Na Tabela 4.3 temos a matriz utilizada com os fatores codificados (Ver Tabela 3.2) e a resposta obtida do processo de reativação.

Tabela 4.3 – Planejamento Fatorial Completo para Determinar a Influência dos Fatores

Ensaio	Temperatura	Tempo	Solvente	% Reativação
1	-1	-1	-1	75,3
2	+1	-1	-1	102,9
3	-1	+1	-1	84,6
4	+1	+1	-1	103,0
5	-1	-1	+1	78,7
6	+1	-1	+1	101,8
7	-1	+1	+1	90,3
8	+1	+1	+1	102,2

O planejamento e a análise dos experimentos para o ajuste de superfícies de resposta foram realizados no *software Statistica* v. 5.1, no módulo *Experimental Design*, para determinar os efeitos principais estimados, que indica se existem ou não efeitos estatisticamente significativos dos fatores sobre a resposta.

De acordo com a Tabela 4.4, podemos analisar os efeitos principais e observar que a temperatura apresenta o maior efeito entre todos os fatores. O efeito principal é, por definição, a média dos efeitos da temperatura nos dois níveis dos outros fatores. Os demais fatores apresentaram um baixo efeito, e as interações entre fatores são negativas ou próximas a zero. Para podermos avaliar a significância estatística dos efeitos, é preciso estimar o erro experimental, que ficou abaixo de 10% para o tempo e 2,5% para a temperatura; os demais não podem ser considerados, pois estão na mesma grandeza do erro ou apresentaram efeito negativo.

Tabela 4.4 – Principais Efeitos Estimados pelo Planejamento

	Efeito	Erro Padrão	T(1)	p	-95,% +95,%	
					Lim. Conf.	Lim. Conf
Média/Inter.	92,344	0,249	371,23	0,0017	89,18	95,50
(1) Temperatura	20,247	0,497	40,70	0,0156	13,93	26,57
(2) Tempo	5,347	0,497	10,75	0,0591	-0,97	11,67
(3) Solvente	1,802	0,497	3,62	0,1714	-4,52	8,12
(1) e (2)	-5,092	0,497	-10,24	0,0620	-11,41	1,23
(1) e (3)	-2,797	0,497	-5,62	0,1120	-9,12	3,52
(2) e (3)	0,662	0,497	1,33	0,4100	-5,66	6,98

A Figura 4.4 mostra a relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo estatístico. Pode-se verificar o bom ajuste linear e a coerência dos resultados calculados, que predizem com exatidão os valores obtidos nos experimentos, já que não apresentam resíduos.

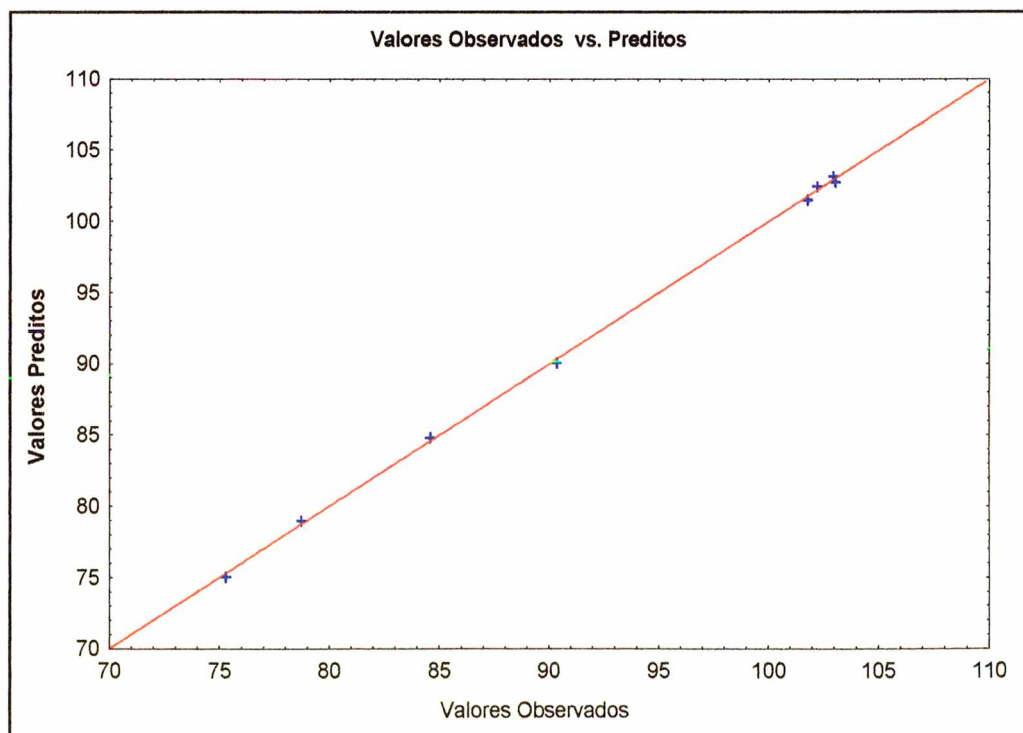


Figura 4.4 – Valores Preditos pelo Modelo Estatístico em Função dos Valores Observados Experimentalmente

O gráfico de Pareto, Figura 4.5, mostra a significância de cada fator e suas interações. Pode-se observar que a temperatura apresenta significância maior do que 95%, e o tempo apresentou significância de 94%, e por isso, será considerado como significativo. Como o tipo de solvente utilizado não se mostrou significativo na triagem de variáveis, foram utilizadas amostras de argila que sofreram extração com hexano, pois este é o solvente de maior uso nas indústrias de extração de óleo vegetal. As interações entre os fatores também não se mostraram significativas, e foram desconsideradas.

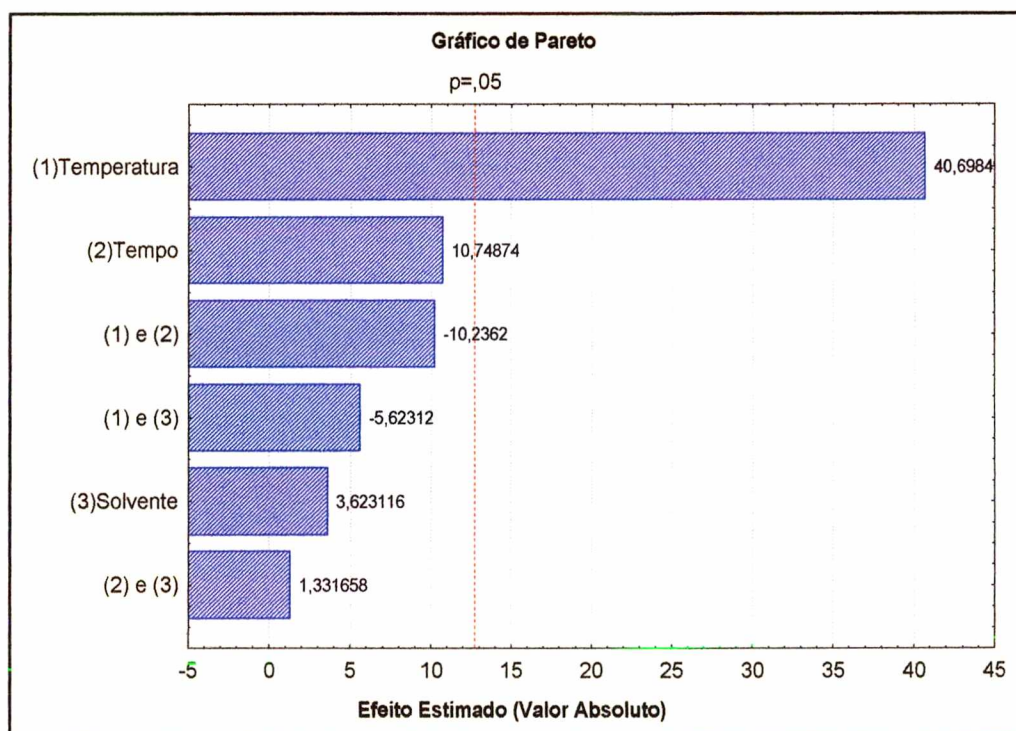


Figura 4.5 – Gráfico de Pareto para Determinação dos Fatores Significativos no Processo

Com base nos gráficos e tabelas acima apresentados, respostas de triagem de variáveis, decidiu-se otimizar os fatores temperatura e tempo, com a finalidade de conhecer seus valores ótimos para um menor tempo de calcinação e um

maior rendimento na reativação. A Tabela 4.5 apresenta a matriz utilizada para a otimização e as respostas obtidas.

Tabela 4.5 – Planejamento Experimental para Otimização do Processo

Ensaio	Temperatura (X_1)	Tempo (X_2)	% Reativação
1	-1	-1	75,3
2	1	-1	102,9
3	-1	1	84,6
4	1	1	103,0
5	0	0	101,5
6	0	0	101,4
7	-1,414	0	84,9
8	0	-1,414	96,2
9	1,414	0	98,0
10	0	1,414	92,5

O estudo da otimização do processo mostrou que realmente a temperatura é o fator mais significativo, sendo o termo linear com significância maior que 95%. Os outros termos não são tão significativos, isto pode ser observado também pelo gráfico de Pareto, na Figura 4.6.

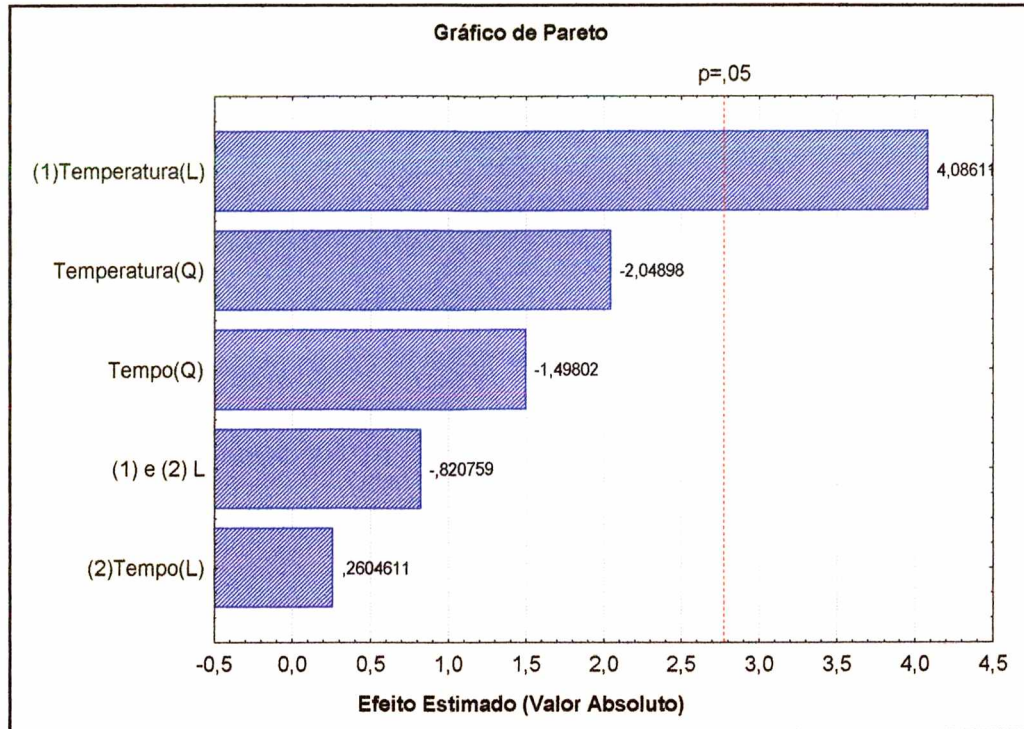


Figura 4.6 – Gráfico de Pareto para Otimização do Processo Utilizando um Modelo Estatístico Quadrático

O planejamento experimental tipo estrela utiliza um modelo quadrático que, para o processo estudado, pode ser representado pela seguinte relação:

$$\%RE = 101,47 + 8,09 * X_1 - 5,37 * X_1^2 + 0,526 * X_2 - 3,92 * X_2^2 - 2,30 * X_1 * X_2 \quad (4.1)$$

O primeiro termo representa o valor médio da resposta em questão, reativação (RE), para uma dada temperatura (X_1) e um tempo (X_2) acompanhados do parâmetro de cada termo do modelo calculado.

A superfície de resposta para o rendimento, gerada a partir do modelo de segunda ordem ajustado aos dados e as curvas de nível correspondentes, estão apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente.

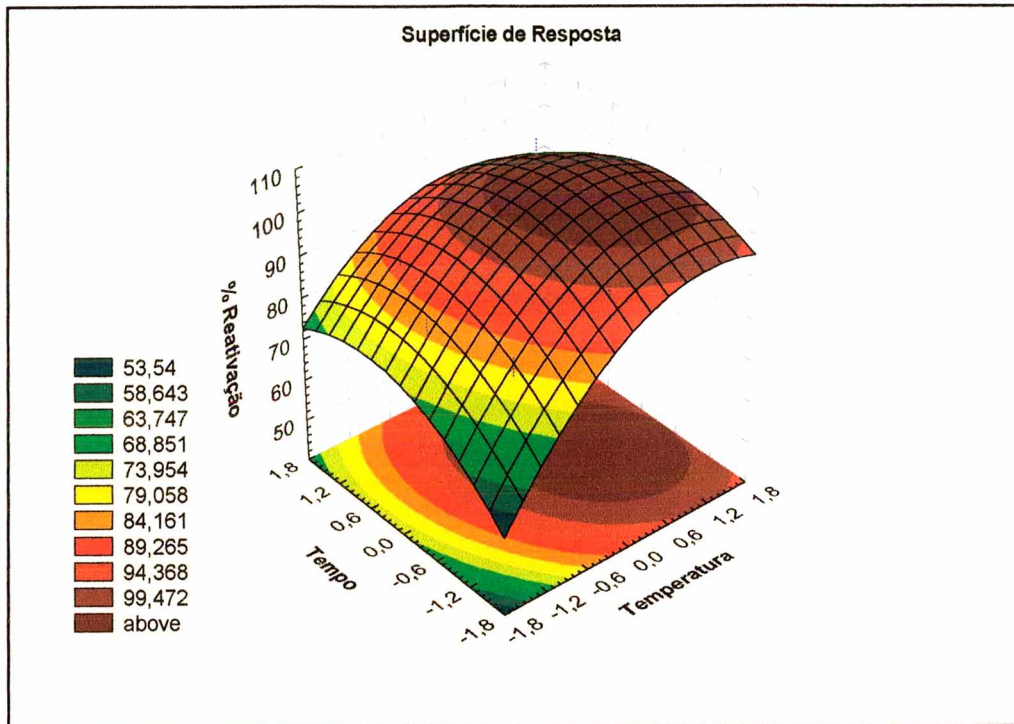


Figura 4.7 – Superfície de Resposta da Otimização do Processo

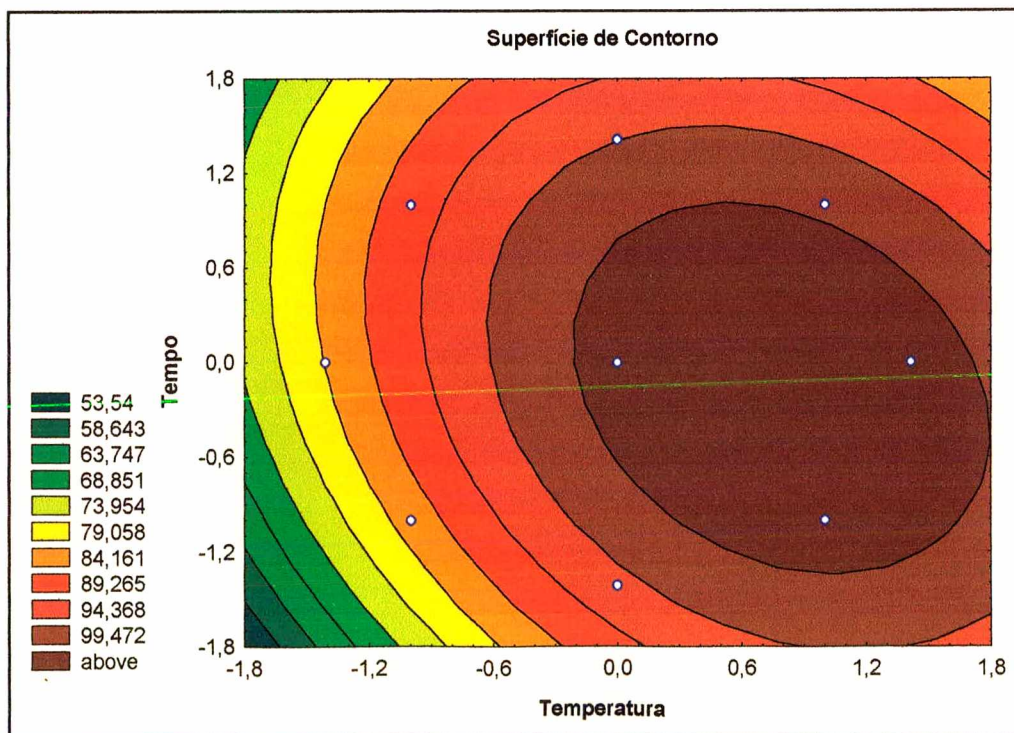


Figura 4.8 – Distribuição dos Pontos Experimentais na Curva de Contorno

A observação das figuras 4.8 e 4.9 indicou que o rendimento máximo que equivale a uma argila virgem com 100% de atividade, é obtido nas condições de operação correspondentes a uma faixa de temperatura entre 480 e 640 °C e tempo entre 20 e 60 minutos. Por isso, nas análises de caracterização do material recuperado, foi utilizada uma amostra calcinada por 45 minutos, à temperatura de 500 °C, valores que estão dentro da faixa de operação sugerida pelo planejamento.

4.4. Reativação das Argilas

A reativação foi realizada pelo tratamento térmico visando a dessorção dos pigmentos e demais impurezas que foram retirados do óleo durante o processo de clarificação na indústria.

4.4.1 Eficiência da Reativação

De acordo com a Figura 4.9, pode-se observar os valores da eficiência do processo de reativação das argilas, calculados pela Equação 3.2, em relação ao tempo de calcinação das amostras.

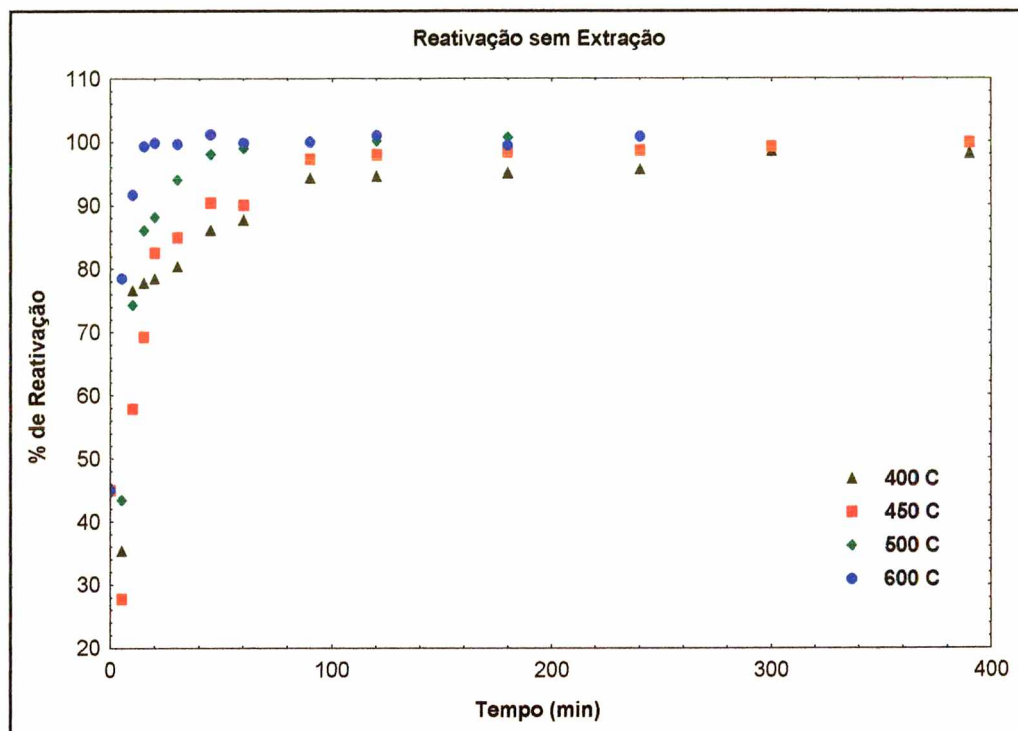


Figura 4.9 – Eficiência da Reativação das Argilas a Diferentes Temperaturas de Calcinação

Os experimentos foram realizados com temperaturas variando de 400 °C a 600 °C. Quanto maior a temperatura, mais rápido será atingida a eficiência da argila comercial virgem. A eficiência da argila usada era de 45% antes da calcinação; com a queima do óleo e dos demais compostos que estavam adsorvidos, este valor aumentou, devido à “liberação” de sítios ativos. Para temperaturas entre 400 °C e 450 °C, precisa-se de aproximadamente 390 minutos para se ter a mesma capacidade do adsorvente virgem, enquanto que a 500 °C tem-se 60 minutos, e a 600 °C, 30 a 45 minutos são suficientes. No primeiro ponto coletado, após 5 minutos de calcinação, pode-se observar que houve redução na eficiência para temperaturas abaixo de 600 °C. Isto porque as amostras ao serem retiradas da mufla ainda apresentavam uma chama. Esta combustão

incompleta pode ter obstruído os poros da argila, bloqueando os sítios ativos, e liberando substâncias que aumentaram a absorvência do óleo, ou seja, aumentaram a cor, explicando assim a redução na eficiência de remoção de pigmentos neste ponto, sendo excluído na determinação do modelo cinético.

4.4.2 Determinação dos Parâmetros Cinéticos de Reativação

Para estimar os parâmetros cinéticos e determinar o modelo que melhor descreva o processo de reativação da argila, e a dessorção dos pigmentos e demais impurezas, para os testes de clarificação que foram realizados, a coleta das amostras foi feita sempre com 30 minutos de clarificação, mantendo-se a temperatura do óleo em 100 °C e a concentração do adsorvente em 1% em relação à massa de óleo, com agitação constante.

Durante a calcinação os sítios ativos foram liberados, e durante o teste de clarificação foram novamente ocupados, sendo esta ocupação determinada pela redução da concentração dos componentes que dão cor ao óleo, que é proporcional à absorvência, baseando-se na lei de Beer-Lambert (BRIMBERG, 1982; TOPALLAR, 1998; ZANOTTA, 1999; OLIVEIRA, 2001). Os dados de concentração foram tratados na forma adimensional (C/C_0), e graficados em relação ao tempo de calcinação, sendo C_0 a absorvência do óleo neutro clarificado com a argila sem tratamento térmico.

As Figuras 4.10-4.13 mostram os dados e o ajuste do modelo de primeira ordem, que apresenta um rápido decaimento na relação C/C_0 nos primeiros pontos, até se reduzir a zero, que é o valor considerado padrão para a clarificação do óleo de soja pela indústria.

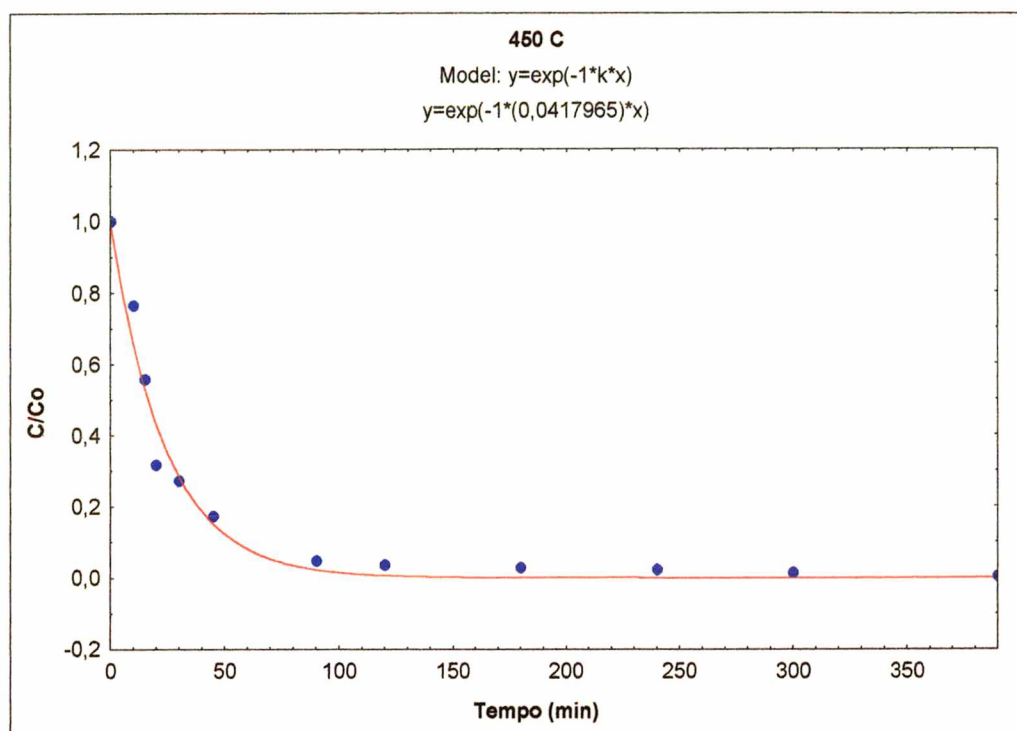


Figura 4.10 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 450 °C

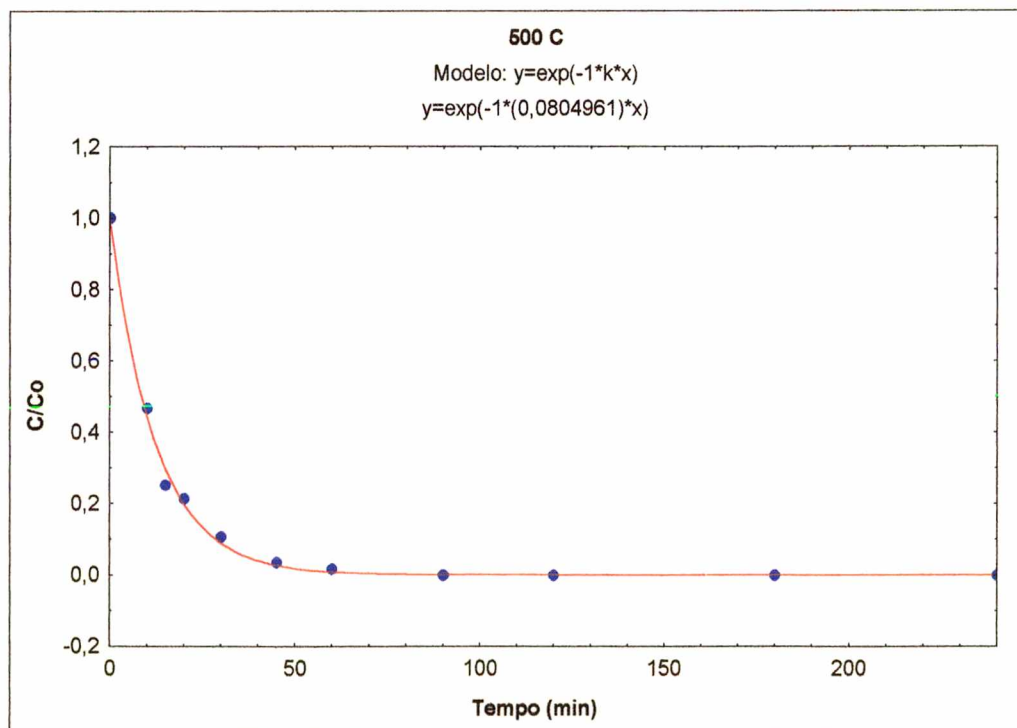


Figura 4.11 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 500 °C

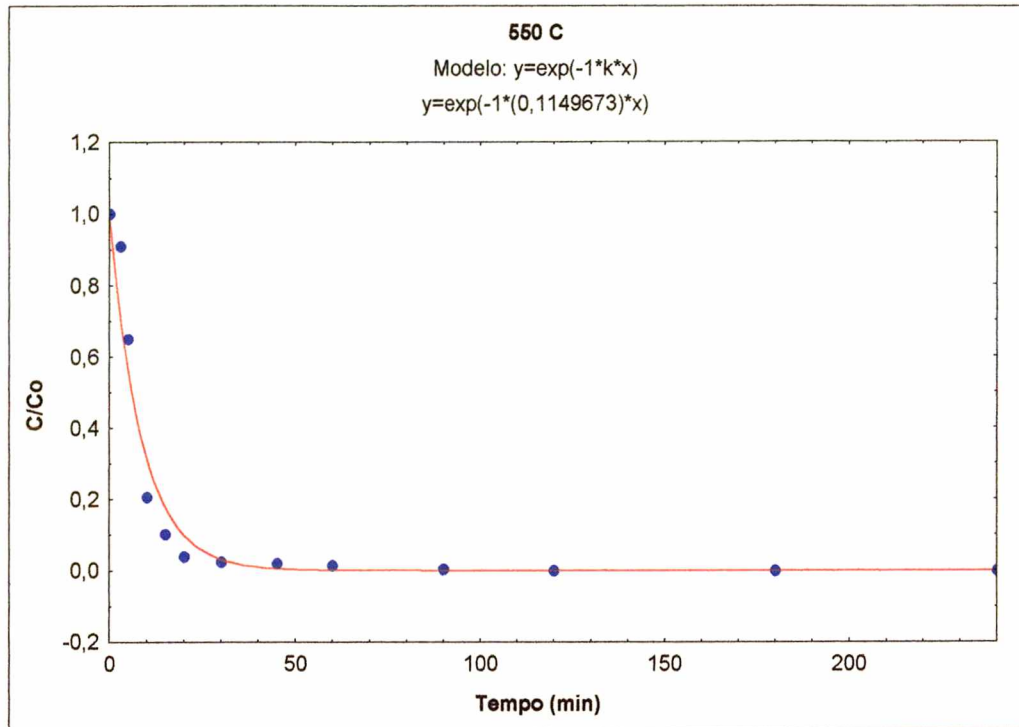


Figura 4.12 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 550 °C

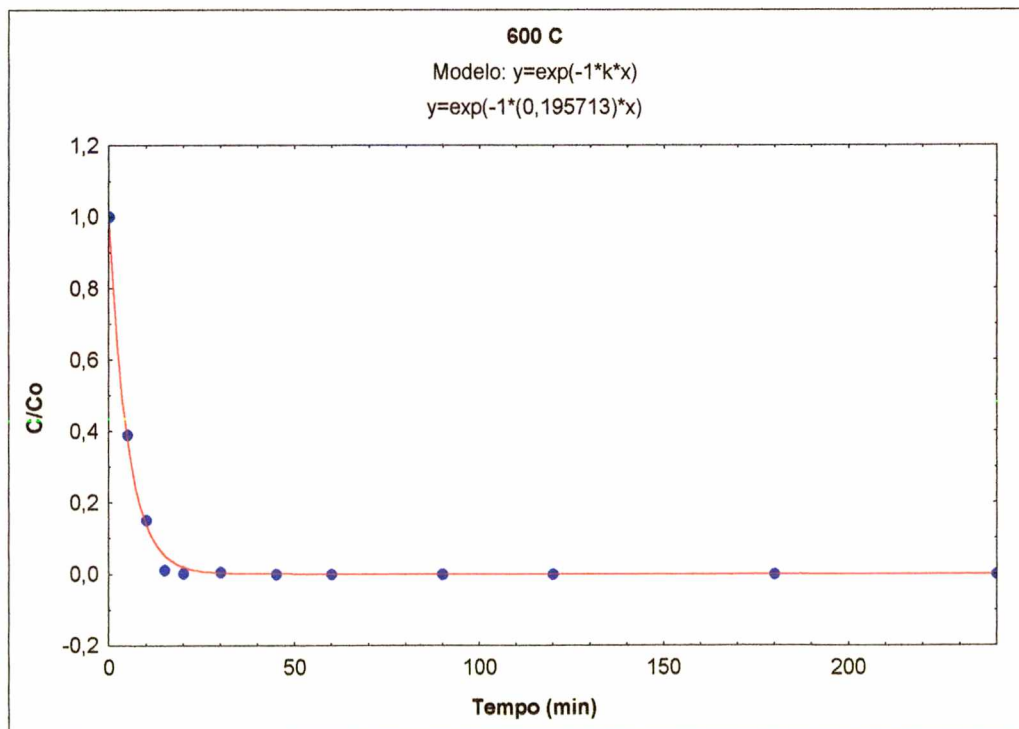


Figura 4.13 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 600 °C

O modelo de primeira ordem utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos apresenta a seguinte equação:

$$y = \exp(-k * x), \text{ ou } C/C_0 = \exp(-k * t) \quad (4.2)$$

onde k é a constante cinética de primeira ordem.

4.4.2.1 Parâmetros Cinéticos de Reativação com Extração

Os parâmetros foram determinados para o processo com extração preliminar do óleo absorvido pela argila antes do tratamento térmico, para se avaliar a variação da constante cinética e a energia de ativação envolvida. Como já salientado, o solvente utilizado na extração foi o n-hexano.

As Figuras 4.14-4.17 mostram os dados e o ajuste do modelo de primeira ordem, que foi o que apresentou o melhor ajuste entre os modelos testados. Apenas a curva da cinética a 450 °C apresentou desvios, pois os pontos experimentais se mostraram com maior lentidão no decaimento da concentração dos compostos que dão cor ao óleo que a equação do modelo prevê.

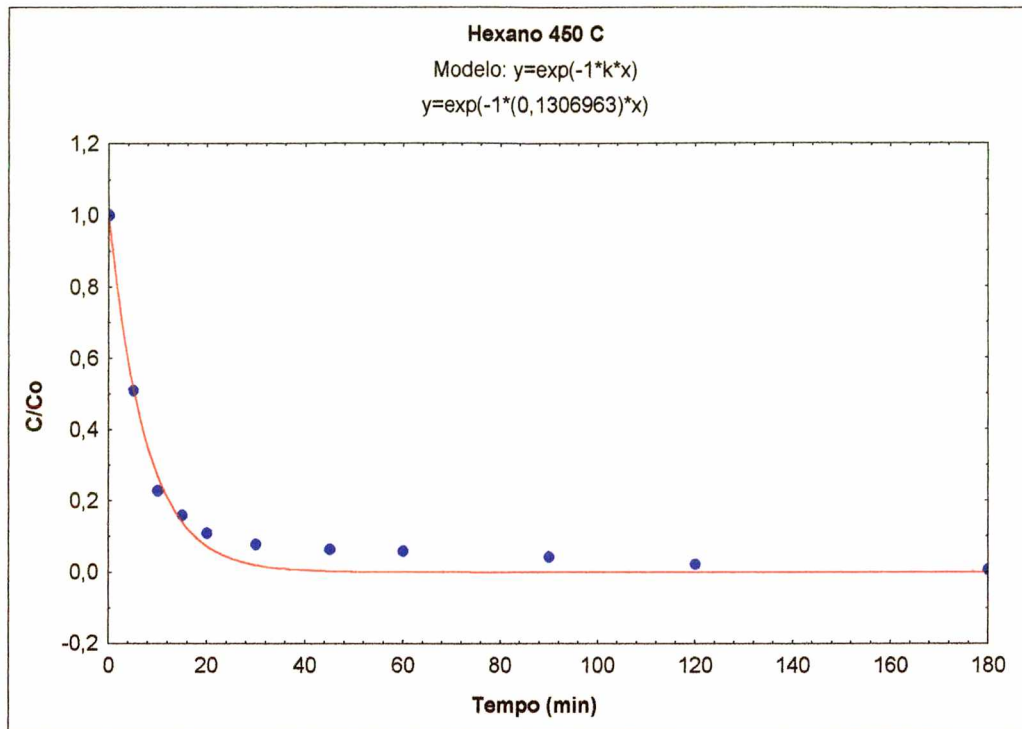


Figura 4.14 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 450 °C com Extração

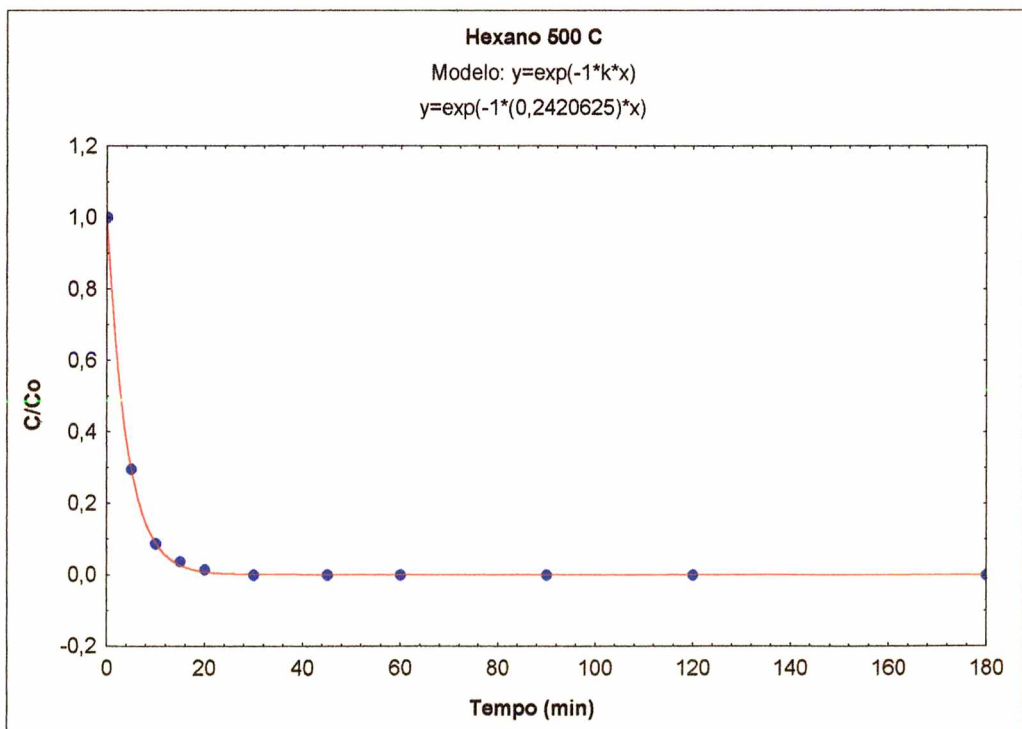


Figura 4.15 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 500 °C com Extração

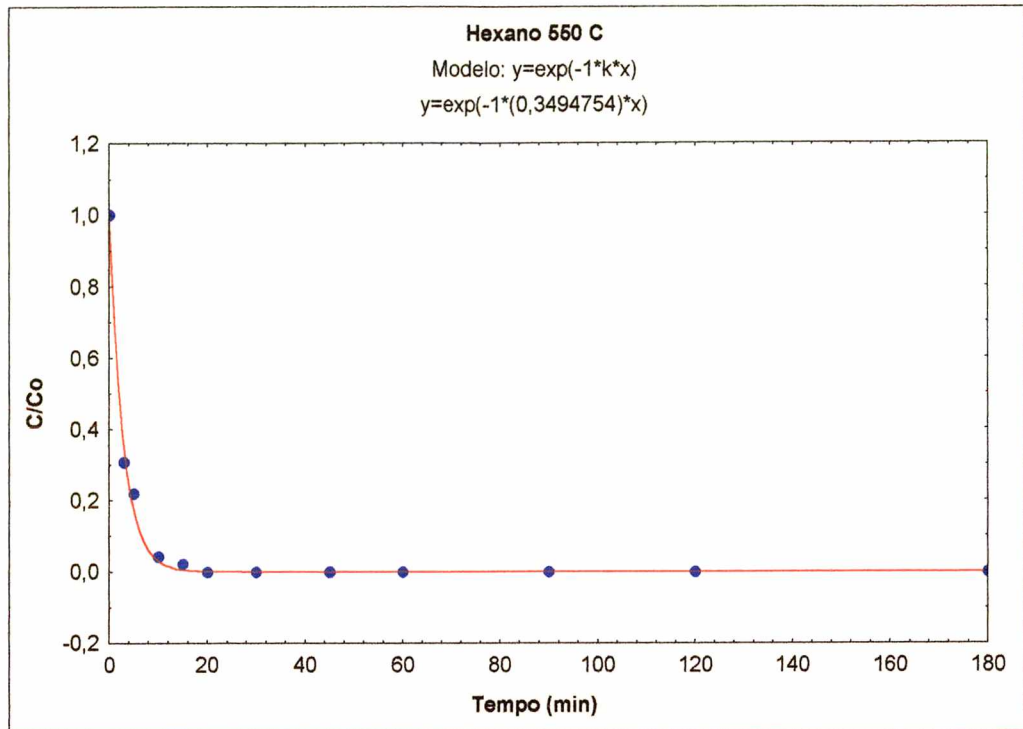


Figura 4.16 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 550 °C com Extração

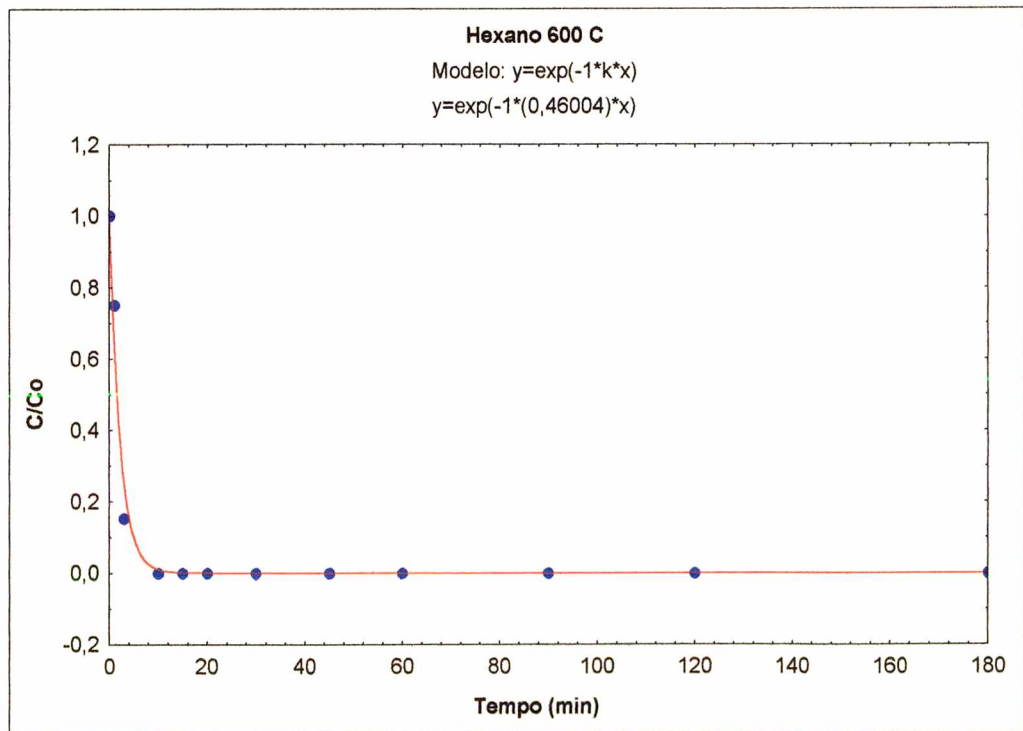


Figura 4.17 – Ajuste do Modelo Cinético de Primeira Ordem para Argila Reativada a 600 °C com Extração

Na Tabela 4.6 temos os valores das constantes cinéticas determinadas pelo modelo para cada temperatura de reativação dos dois processos realizados. Pode-se observar que para o processo sem extração temos uma reativação mais lenta, pois antes de se iniciar a dessorção para liberação dos sítios ativos, ocorre a combustão do óleo. Com extração pode-se dizer que a argila está mais “limpa”, o que facilita o processo. Por isso, o processo é mais rápido, com constante cinética aproximadamente três vezes maior; a 600 °C esta proporção é de duas vezes.

Tabela 4.6 – Parâmetros Cinéticos Determinados pelo Modelo Cinético de Primeira Ordem

Temperatura (°C)	Constante Cinética de 1ª. Ordem k (min ⁻¹)	
	Sem Extração	Com Extração
450	0,0418	0,1307
500	0,0805	0,2421
550	0,1150	0,3495
600	0,1957	0,4600

4.4.2.2 Determinação da Energia de Ativação

Para o cálculo da energia de ativação aparente envolvida no fenômeno de dessorção, foi utilizada a lei de Arrhenius, que fornece uma aproximação para a dependência real da temperatura (LEVENSPIEL, 1974). Com a lei de Arrhenius, podemos construir o gráfico linear ($\ln k$) versus ($1/T$), e pela inclinação da reta determinar a energia de ativação

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram as equações dessas retas, com ajustes considerados satisfatórios para o cálculo das energias de ativação. Foram encontradas os valores de $E_a = 52,4$ kJ/mol para o processo sem extração, e de $E_a = 43,8$ kJ/mol para o processo com extração. A partir destes valores, pode-se dizer que a extração com solvente orgânico facilita um pouco o processo de reativação, já que é necessária uma energia de ativação menor.

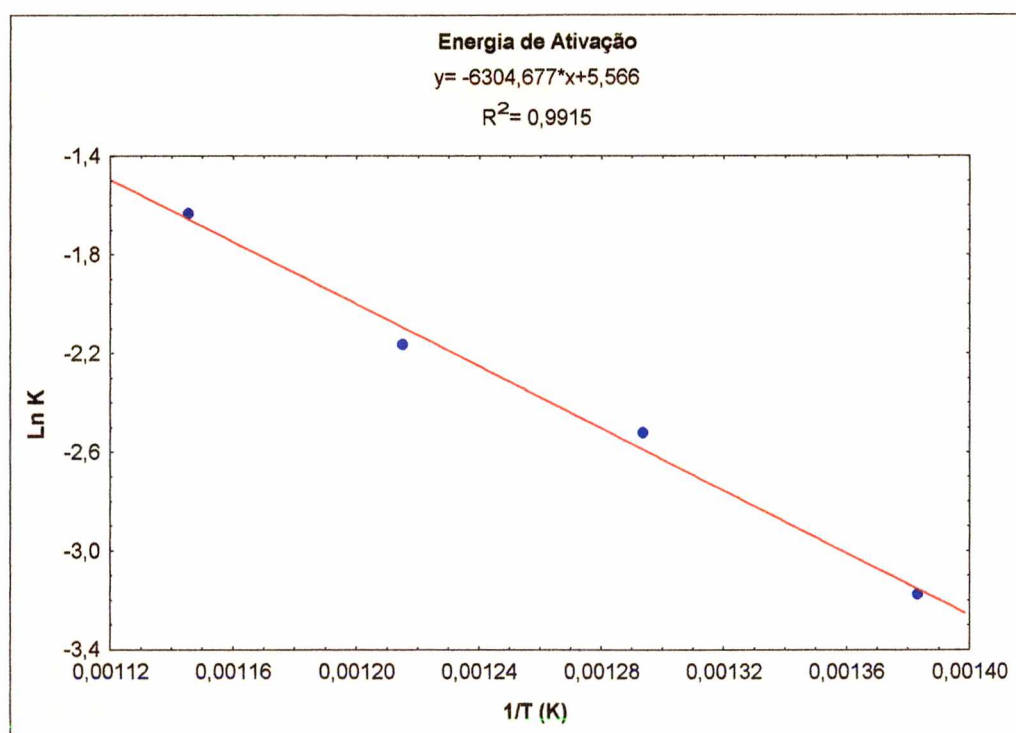


Figura 4.18 – Energia de Ativação do Processo de Recuperação de Argilas Sem Extração do óleo Residual

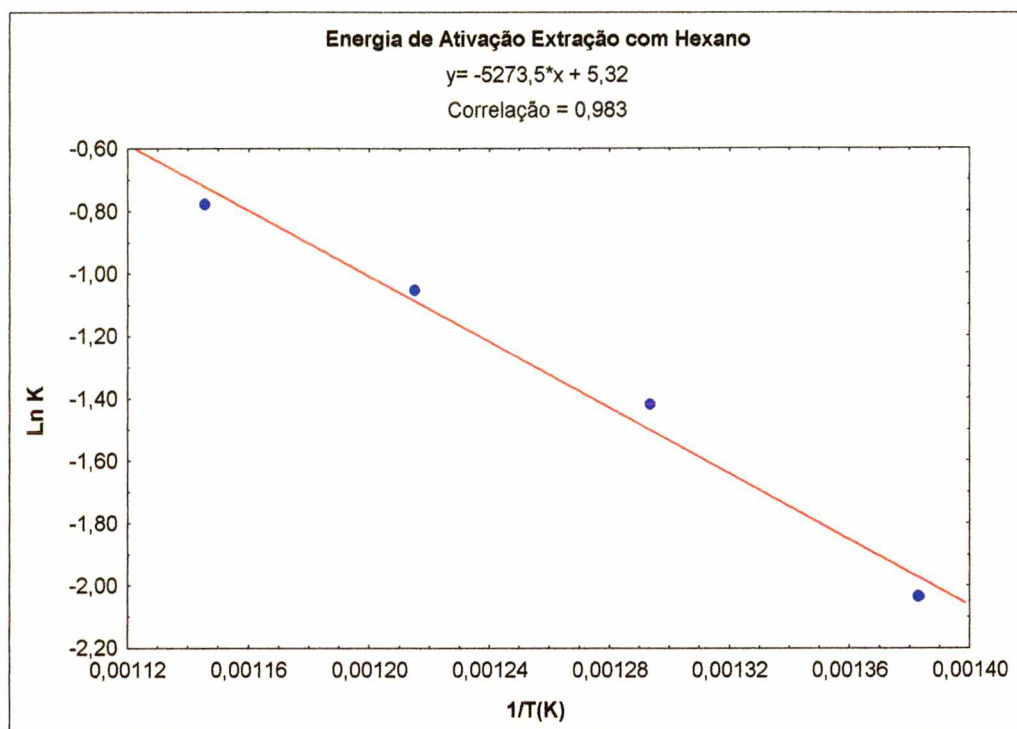


Figura 4.19 – Energia de Ativação do Processo de Recuperação de Argilas Com Extração do Óleo Residual

É difícil se encontrar na literatura valores de energia de ativação para esses processos. Segundo WANG e LIN (2000), que estudaram a reativação de uma argila sem extração prévia para clarificação de óleo de amendoim, o valor encontrado foi de 74,3 kJ/mol, e a argila apresentava uma atividade inicial menor. Deve-se levar em conta que eles utilizaram óleo de amendoim e não se espera que a energia de ativação seja a mesma quando se utiliza óleos extraídos de diferentes fontes oleaginosas e diferentes adsorventes (OLIVEIRA, 2001); mesmo assim, os resultados encontrados estão na ordem de grandeza esperada.

4.4.2.3 Propriedades Termodinâmicas

A partir das energias de ativação dos processos, pode-se calcular outras propriedades termodinâmicas. Primeiro, deve-se calcular o fator de frequência (k_0), para então calcular-se a entropia de ativação, entalpia de ativação e energia livre de Gibbs (TOPALLAR, 1998) pelas seguintes equações:

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad (4.1)$$

$$k_0 = \frac{RT}{Nh} \exp(\Delta S / R) \quad (4.2)$$

$$\Delta H = E_a - RT \quad (4.3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

onde k é a constante cinética, k_0 é o fator de frequência, E_a a energia de ativação, R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T a temperatura (K), N o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), e h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

Na Tabela 4.7 temos os valores calculados para estas propriedades para os dois processos de ativação realizados a uma temperatura de 500 °C.

Tabela 4.7 – Propriedades Termodinâmicas

Propriedade	Sem Extração	Com Extração
$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	4,67	3,70
$\Delta S \text{ (J/mol.K)}$	0,42	0,36
$\Delta H \text{ (kJ/mol)}$	45,99	37,42
$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	45,66	37,14

Pelos valores positivos de ΔS sabe-se que o processo é irreversível; ΔH positivo mostra que os processos absorvem energia para promover a reativação (A dessorção é um processo endotérmico que é favorecido com o aumento da temperatura), e o ΔG também positivo mostra que os processos não são espontâneos.

4.5 Análises da Argila Recuperada

As seguintes análises foram realizadas em argilas que foram recuperadas a 500 °C por 45 minutos em atmosfera oxidante. Para se detectar possíveis alterações na estrutura da amostra, nestas condições, a eficiência da reativação neste ponto foi considerada equivalente à da argila virgem.

4.5.1 Medidas de Área Superficial (BET)

Os resultados da análise são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Resultados da Análise de Área Superficial BET (N_2)

Amostra	Descrição	Área Específica (m^2/g) “Multi-Point”
1	Argila F-110	325,47
2	Argila Reativada	242,77

Pelos valores apresentados na Tabela 4.8, pode-se notar que houve uma redução de 25% na área superficial BET da argila depois da recuperação, mas isto não influenciou o poder de clarificação da mesma pois, mesmo com a área

menor, a eficiência obtida foi a mesma que da argila virgem. Isto se justifica porque nem todos os sítios ativos são ocupados para clarificar o óleo.

Esta redução na área pode ser relativo à queima do óleo e de outras impurezas (gommas, fosfolipídeos, etc), devido ao recobrimento físico na superfície por estas substâncias, que podem entupir os poros da argila (CIOLA, 1981), ou devido ao tratamento térmico que pode ter alterado substancialmente a estrutura da argila.

4.5.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas estão apresentados na Figura 4.20.

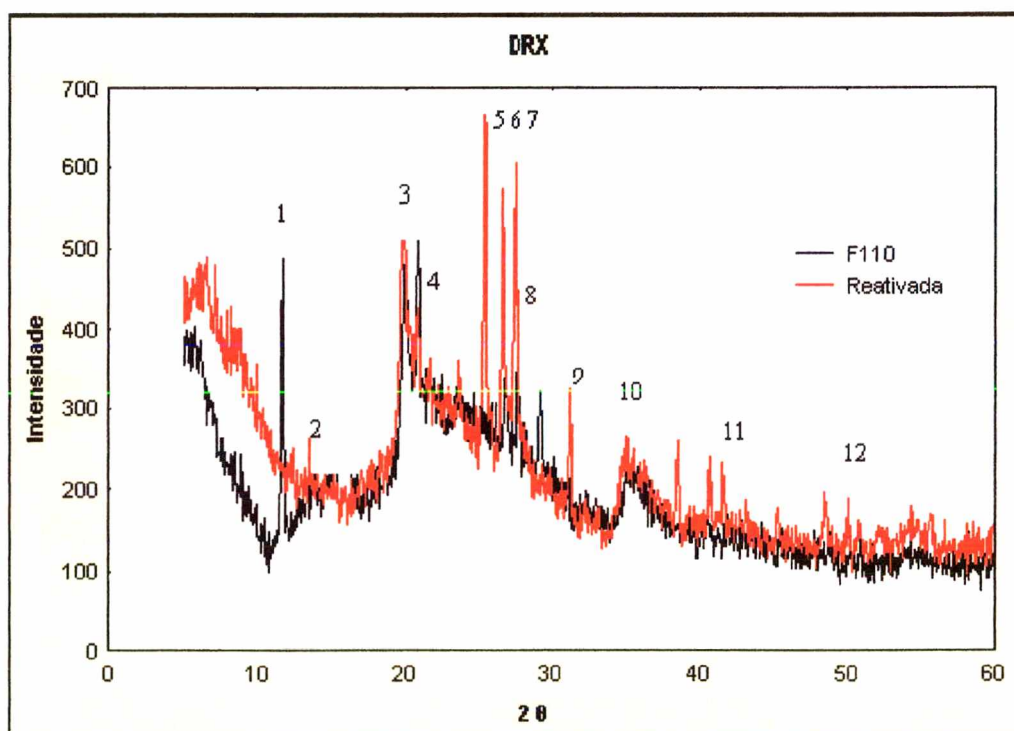


Figura 4.20 – Difratograma da Argila F-110 Virgem e Reativada. 1-Gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$; 2,3,4,7- Sanidina $(\text{K},\text{Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$; 2,4,5,8,10- Fosfato de Ferro $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$; 4,6,12- Dióxido de Silício SiO_2 ; 4,7,11- Microcline KAlSi_3O_8 ; 5,9- Dióxido de Titânio TiO_2 .

Pelos difratogramas pode-se observar as modificações estruturais das amostras com a reativação. A amostra F-110 (virgem) apresenta uma estrutura mais amorfa enquanto a reativada mostra uma forma mais cristalina. As diferenças mais marcantes são referentes à destruição do gesso ($7,56 \text{ \AA}$) e à reflexão do dióxido de titânio ($3,51 \text{ \AA}$), descrita por BRINDLEY e ROBINSON (1947), devido à destruição da caulinita pelo tratamento térmico a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, que mesmo em pequenas proporções mascara a presença do TiO_2 . Houve um maior pronunciamento dos picos dos silicatos devido à perda dos materiais orgânicos pelo alto valor da perda ao fogo ($10,54\%$).

4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 4.21 mostra uma grande semelhança nas posições das bandas no espectro completo de infravermelho da argila virgem em comparação com duas argilas recuperadas a 500 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

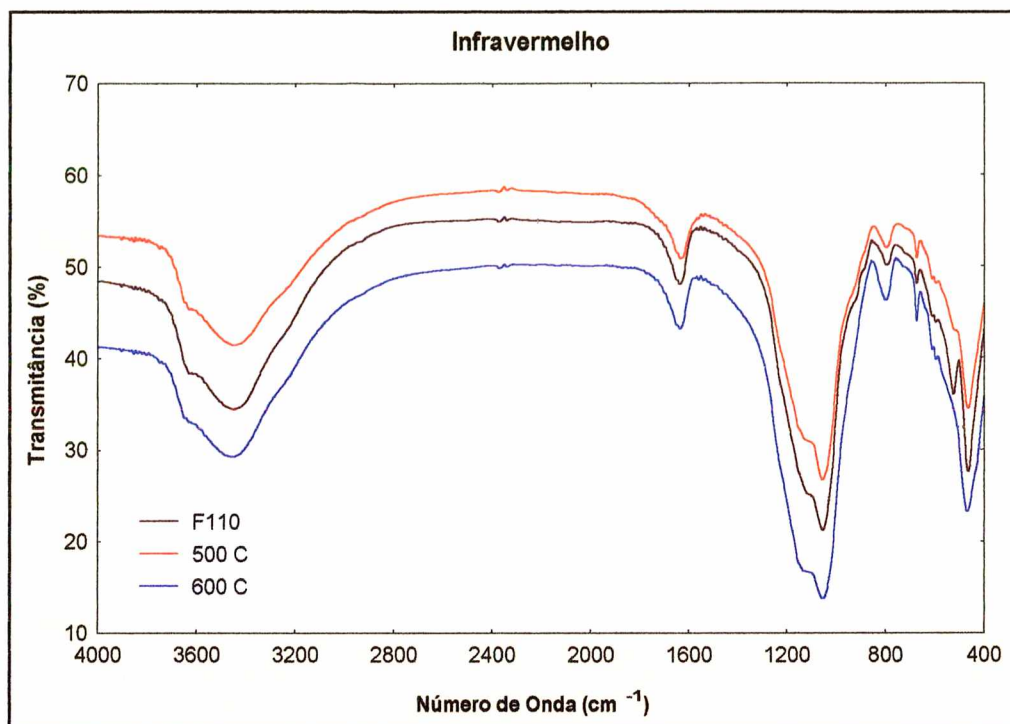


Figura 4.21 – Espectro de Infravermelho do Adsorvente F-110 Virgem e de Duas Amostras Reativadas a 500 e 600°C.

Entretanto, há pequenas diferenças na intensidade e na localização de alguns picos na região de baixa frequência (de 400 a 1800 cm⁻¹), que podem ser identificadas através da Figura 4.22, que é uma ampliação desta região.

A alteração mais significativa pode ser observada na banda localizada a 530 cm⁻¹ (Si–O–Al). Na amostra virgem (F110) pode-se notar o pico, mas nas amostras que sofreram tratamento térmico este é muito reduzido (500 °C) ou totalmente eliminado (600 °C). É provável que o tratamento de reativação tenha desestabilizado a estrutura a tal ponto que um simples tratamento térmico a tenha destruído parcialmente, ou que tenha ocorrido um princípio de sinterização já que o óleo que estava absorvido nos poros e o material que estava adsorvido foi queimado liberando muita energia dentro dos poros.

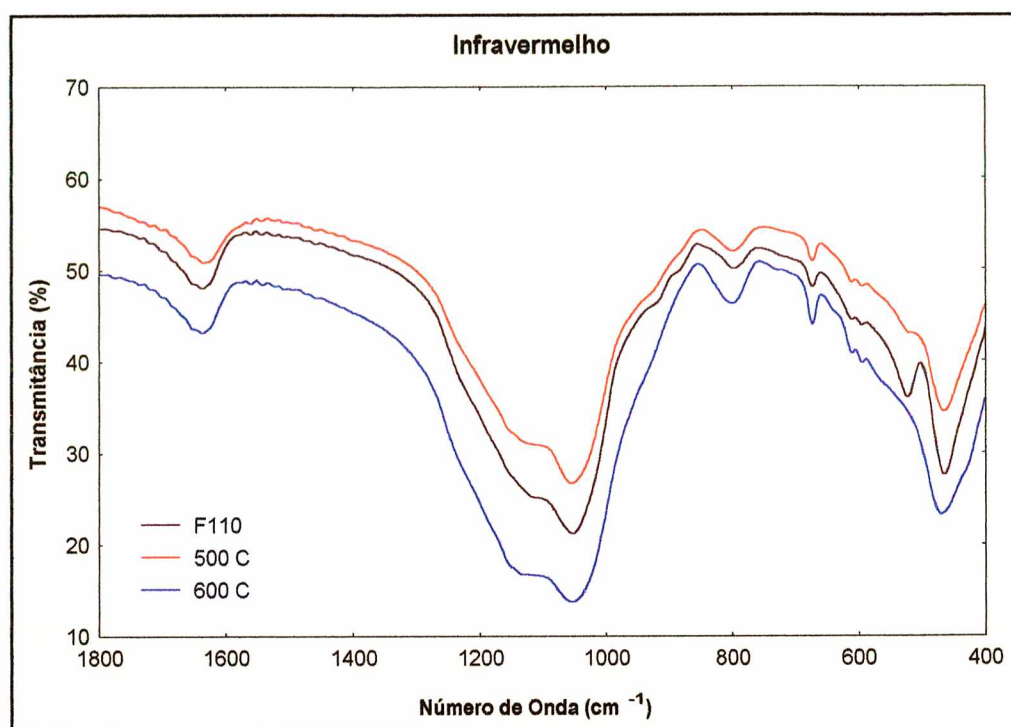


Figura 4.22 – Ampliação Parcial do Espectro de Infravermelho da Região de Baixa Frequência

Os demais picos significativos podem ser identificados na Tabela 4.9, e comparados com valores encontrados na referência citada.

Tabela 4.9 – Posições das Bandas e Possíveis Ligações

Ligação	Posições das Bandas (cm ⁻¹)			
	Virgem	500 °C	600 °C	Ref.: FARMER, 1974
Si–O	458	458	458	426–479
Si–O–Al	530	518	-	537
Si–O–Al	668	668	668	624–693
Si–O–Si	1040	1034	1040	1041

Segundo FARMER (1974), estas posições das bandas podem ser identificadas segundo as ligações mostradas na Tabela 4.9. As bandas de 1616–1626 cm^{-1} são relativas à ligação $\text{H}_2\text{O}-\text{H}$; em 3450 cm^{-1} temos água interlamelar devido à umidade das amostras que podem não ter sido completamente secas antes da análise, e que apresentou um pico grande que encobriu parcialmente a ligação $\text{Mg}-\text{OH}-\text{Al}$ em 3640 cm^{-1} .

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado a reativação de adsorventes comerciais utilizados nas indústrias de refino de óleo vegetal (óleo de soja), através de regeneração térmica, visando sua reutilização no processo e obtendo uma redução no impacto ambiental e preservação de recursos naturais.

Pelos dados e discussões apresentados pode-se concluir que:

O adsorvente usado na indústria retém cerca de 37% em massa de óleo e impurezas e sendo grande parte óleo vegetal que pode ser transformado em sub-produtos de refino, de valor agregado, reduzindo os riscos de inflamabilidade do resíduo sólido descartado.

A extração do óleo residual com solventes orgânicos apresentou bom rendimento e, por estes serem muito utilizados na indústria para extração do óleos das sementes, não representam nenhum novo desafio tecnológico, tendo como característica seu baixo custo e a possibilidade de serem reciclados várias vezes.

A **metil etil cetona** apresentou um rendimento médio de 21,2% de óleo em relação à massa de argila, porém o óleo extraído era muito denso e escuro,

devido às propriedades do solvente de extrair também pigmentos e outras impurezas, restringindo a aplicação do óleo recuperado.

O **éter de petróleo** forneceu um rendimento médio muito baixo, de 9,9% se mostrando um solvente inadequado para o processo de extração do óleo residual, pois tornaria o processo menos viável economicamente.

O **hexano** normal teve um rendimento médio de 17,4%, e o óleo extraído apresentou boas características físicas. A vantagem deste solvente é a de ser o mais utilizado nas indústrias para extrair o óleo das sementes, conciliando assim rendimento, conveniência, e baixo custo.

O planejamento experimental determinou a influência dos principais efeitos estatisticamente significativos dos fatores pesquisados sobre a resposta, sendo a temperatura que apresentou o maior efeito entre todos os fatores. O tempo se mostrou pouco significativo, pois o processo é muito rápido. O tipo de solvente usado (acetona ou hexano) não afetou a resposta significativamente, e não há interações entre fatores. O rendimento máximo equivalente a uma argila virgem, com 100% de atividade, foi obtido nas condições de operação correspondente a 45 minutos numa temperatura de 500 °C, que está dentro da faixa de operação recomendada.

A eficiência do processo de reativação das argilas obteve desempenho igual à argila comercial virgem (100%), partindo-se da argila usada com atividade de 45% antes da calcinação. No processo onde foi utilizada extração prévia, também se obteve a mesma eficiência

Os dois processos de reativação testados apresentaram o mesmo comportamento cinético, sendo o modelo de primeira ordem o que melhor se ajustou aos pontos experimentais, e foi utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos, pelos quais pode-se notar que a velocidade de reativação é maior no processo com extração prévia.

As energias de ativação encontradas para os processo *sem extração*, **52,4 kJ/mol**, e *com extração*, **43,8 kJ/mol**, confirmam que a extração com solvente orgânico facilita um pouco o processo de reativação, já que é necessário uma energia de ativação menor, e os resultados encontrados estão na mesma ordem de grandeza de outros trabalhos semelhantes, publicados na literatura.

A determinação das propriedades termodinâmicas confirmam que os processos são irreversíveis, endotérmicos, favorecidos pelo aumento da temperatura, e não são espontâneos.

Pelas análises do material reativado pode-se concluir que houve mudanças estruturais na argila, mas estas mudanças não afetaram o poder clarificante necessário para atingir o padrão desejado pelas indústrias. O estudo destas mudanças estruturais que ocorrem, a determinação do número de reativações que podem ser feitas em uma argila sem perda na qualidade da clarificação do óleo, e uma avaliação econômica do processo, são algumas das sugestões para complemento deste trabalho e para determinar qual o melhor processo a ser empregado por cada unidade industrial em particular.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. Norma Brasileira Registrada, **NBR-10004**, Setembro 1987.

ABOISSA Óleos Vegetais. <http://www.aboissa.com.br>. Acesso em 02/12/2001.

AL-ZAHRANI, A. A., DAOUS, M. A. Recycling of Spent Bleaching Clay and Oil Recovery. **Trans. IChemE**, vol. 78, part B, p. 224-228, 2000.

ANDERSEN, A. J. C. **Refining of Oils and Fats for Edible Purposes**. 2 ed., Pergamon Press, London, 1962.

ANDERSON, D. **Edible Oil and Fat Products Processing Technology, Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. vol. 4, ed. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1996, Cap. 1, A Primer on Oils Processing Technology, p. 1-60.

ANTONIASSI, R., ESTEVES, W., MEIRELLES, A. A. L. Pretreatment of Corn Oil for Physical Refining. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 75, no. 10, p. 1411-1415, 1998.

ANVISA – Associação Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília, DF
Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999.
http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm.

AOCS, American Oil Chemists' Society. Disponível em:
<http://aocs.org/tech/sectionc.htm>. Acesso em: 06/07/2000.

BARRERA-ARELLANO, D. Curso de Química dos Lipídeos e Refino de Óleos Vegetais. Laboratório de Óleos e Gorduras – DTA/FEA/UNICAMP, 2000.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2 ed., Campinas, SP, Editora da Unicamp, 1995, 299 p.

BOYER, M. J. **Edible Oil and Fat Products Processing Technology, Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. vol. 4, ed. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1996, Cap. 13, Environmental Impact and Waste Management, p. 631-655.

BRIMBERG, U. I. Kinetics of Bleaching of Vegetable Oils. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 59, no. 2, p. 74-78, 1982.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo, Ed. Moderna, Ed. da Universidade de São Paulo, 377 p., 1981.

CHAPMAN, D. M., PFANNKUCH, E. A. Thermodynamic Limitations for Pigment Adsorption During the Bleaching of Triglyceride Oils. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 69, no. 10, p. 1009-1014, 1992.

CHU, Y. H.; KUNG, Y. L. A Study on Vegetable Oil Blends. **Food Chemistry**, Elsevier Science, vol. 62, no. 2, p. 191-195, 1998.

DAVIES, M. E., SHANKS, P. R., ANDERSON, D. S., TAYLOR, R. S. Investigations on the Measurement and Removal of Chlorophyll Derivates from Edible Oils. **Edible Oils and Processing: Basic Principles and Modern Practices**, American Oil Chemistry Society, Champaign, Illinois, 1990.

FARMER, V. C. The Infrared Spectra of Minerals. **Mineral Society**, London 1974, 331 p.

FEUGE, R. O., JANSSEN, H. J. Bleaching of Cottonseed Oil in Hexane. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 28, p. 429-432, 1951.

FOLETTTO, E. L. **Preparação e Caracterização de Bentonitas Modificadas e sua Utilização na Clarificação de Óleos Vegetais**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2001. 112 p., Tese de Doutorado.

GRIM, R. E. **Applied clay mineralogy**. McGraw Hill, New York, 1962.

HODGSON, A. S. **Edible Oil and Fat Products Processing Technology, Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, vol. 4, ed. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1996, Cap. 3, Refining and Bleaching, p. 157-211.

KHOO, L. E., MORSINGH, F., LIEW, K. Y. The Adsorption of β -Carotene by Bleaching Earths. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 56, p. 672-675, July, 1979.

KÓTAI, L., KAZINCZY, B., GÁCS, I., SZENTMIHÁLYI, K., KESZLER, A, SZÁSZ, K. Utilization of Nitric Acid Wastes from Bleaching Earth Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 39, no. 10, p. 3920-3925, 2000.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**, vol. 1 - Cinética Química Aplicada, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1974.

LIEW, K. Y., YEE, A. H., NORDIN, M. R. Adsorption of Carotene from Palm Oil by Acid-Treated Rice Hull Ash. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 70, no. 5, p. 539-541, 1993.

- MACKENZIE, R. C. **Simple Phyllosilicates Based on Gibbsite and Brucite. In Differential Thermal Analysis.** Ed. Academic Press, London, vol. 1, p. 497-537, 1970.
- MARTINENGHI, G. B. **Tecnologia Chimica Industriale Degli Oli Grassi e Derivati.** 3 ed., Editore Ulrico Hoepli, Milano, 1963.
- MOKAYA, R., JONES, W., DAVIES, M. E., WHITTLE, M. E. The Mechanism of Chlorophyll Adsorption on Acid-Activated Clays. **Journal of Solid State Chemistry**, no. 111, p. 157-163, 1994.
- MORETTO, E., FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras na Indústria de Alimentos.** Varela Editora e Livraria Ltda., São Paulo, 1149 p, 1998.
- MORGADO, A. F. **Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, 1998, 122 p., Tese de Doutorado.
- MORRISON, R. T., BOYD, R. N. **Química Orgânica**, 13 ed., Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996, 1510 p.
- NEBERGALL, R. S., TAYLOR, D. R., KUCHARZ, C. J. **Process for Regenerating Spent Acid-Activated Bentonite Clays and Smectite Catalysts.** American Colloid Company, United States Patent no. 5468701, Nov. 21, 1995.
- NG, K. F., NAIR, N. K., NOOR, A. M. Surface and Pore Structure of Deoiled Acid and Heat Treated Spent Bleaching Clays. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 74, no. 8, p. 963-970, 1997.
- O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils, Formulating and Processing for Applications.** Technomic Publishing Company, Inc.; Lancaster, Pennsylvania, 1998, 694 p.

ORTH JR, G. O. Method of Recovering Residual Vegetable Oil Contained in Spent Bleaching Clay and Processing the Bleaching Clay for Reuse. United States Patent no. 4285832, Aug. 25, 1981.

OLIVEIRA, C. G. Proposta de Modelagem Transiente para a Clarificação de Óleos Vegetais - Experimentos Cinéticos e Simulação do Processo Industrial. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2001, 143 p., Dissertação de Mestrado.

PATTERSON, H. B. W. Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice. American Oil Chemists' Society Press, Champaign, Illinois, 1992, 241 p.

PINTO, L. A. A. Curso de Planejamento Experimental Aplicado a Engenharia: Modelagem Estatística. Departamento de Química, FURG, 1997.

PROCTOR, A., PALANIAPPAN, S. Soy Oil Lutein Adsorption by Rice Hull Ash. *Journal American Oil Chemists' Society*, vol. 66, no. 11, p. 1618-1621, 1989.

PROCTOR, A., SNYDER, H. E. Adsorption of Lutein from Soybean Oil on Silicic Acid I. Isotherms. *Journal American Oil Chemists' Society*, vol. 64, no. 8, p. 1163-1166, 1987.

RICHARDSON, L. L. Use of Bleaching Clays in Processing Edible Oils. *Journal American Oil Chemists' Society*, vol. 55, n.11, p. 777-780, 1978.

SANTOS, B. Process for Regenerating Spent Clay. United States Patent no. 5942457, Aug. 24, 1999.

- SARIER, N., GÜLER, C. The Mechanism of β -Carotene Adsorption on Activated Montmorillonite. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 66, no. 7, p. 917-923, 1989.
- SARIKAYA, Y. Blanqueo de Aceites Vegetales y Tierras de Blanqueo. **Aceites y Grasas**, p. 69-72, 1994.
- SIDDIQUI, M. K. W. **Bleaching Earths**. Pergamon Press, Oxford, 1968.
- SISINNO, C. L. S., OLIVEIRA, R. M. **Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde**. Editora Fiocruz, Rio de Janeiro, 2000, 142 p.
- SONNTAG, N. O. V., FORMO, M. W., JUNGERMANN, E., NORRIS, F. **A. Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. vol. 1, 4 ed., John Wiley & Sons, 1979.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 ed., Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, vol. 2, 1992.
- SUZUKI, K., NISHIOKA, A. Behavior of Chlorophyll Derivates in Canola Oil Processing. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 70, no. 9, p. 837-841, 1993.
- SVENSSON, C. Use or Disposal of By-Products and Spent Material from the Vegetable Oil Processing Industry in Europe. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 53, p. 443-445, June 1976.
- TAKAHASHI, M. Y., NAZÁRIO, G. **Monografias de Corantes Naturais para Fins Alimentícios**. 2 ed., Instituto Adolfo Lutz, FEA, UNICAMP, 1987.

TAYLOR, D. R., JENKIS, D. B., UNGERMANN, C. B. Bleaching with Alternative Layered Minerals: A Comparison with Acid-Activated Montmorillonite for Bleaching Soybean Oil. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 66, no. 3, p. 334-341, 1989.

TOPALLAR, H. Bleaching Kinetics of Sunflowerseed Oil. **Journal American Oil Chemists' Society**, vol. 75, no. 4, p. 531-533, 1998.

VICENTE, M. A., SUÁREZ, M., LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. D., BAÑARES-MUÑOZ, M. A. Characterization, Surface Area, and Porosity Analyses of the Solids Obtained by Acid Leaching of a Saponite. **Langmuir**, vol. 12, no. 2, p. 566-572, 1996.

VOLZONE, C., LÓPEZ, J. M., PEREIRA, E. Ativação Ácida de um Material Esmectítico. **Rev. Latinoam. Ing. Quím. Apl.**, 16, p. 205-215, 1986.

VOLZONE, C., ZALBA, P. E., PEREIRA, E. Ativação Ácida de Esmectitas. II – Estudo Mineralógico, **Anales de la Asociacion Quimica Argentina**, 76, p. 57-68, 1988.

WANG, L. H., LIN, C. Kinetics of Heat Regeneration of Spent Bleaching Clay. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol. 33, no. 3, p. 522-525, 2000.

WERKEMA, M. C. C., AGUIAR, S. **Otimização Estatística de Processos: Como Determinar a Condição de Operação de um Processo Que Leva ao Alcance de uma Meta de Melhoria**. Belo Horizonte, MG, Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1996, 331 p.

ZANOTTA, P. A. **Ensaio Cinéticos de Clarificação do Óleo de Soja**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 1999. 99 p., Dissertação de Mestrado.