



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*RECUPERAÇÃO DE REJEITOS DA CLARIFICAÇÃO DE
ÓLEOS VEGETAIS POR DESSORÇÃO/EXTRAÇÃO*

Nélia da Silva Lima

Recife – PE

Abril, 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nélia da Silva Lima

*RECUPERAÇÃO DE REJEITOS DA CLARIFICAÇÃO DE
ÓLEOS VEGETAIS POR DESSORÇÃO/EXTRAÇÃO*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química,

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Prof. Dr. Augusto Knoechelmann

Recife, 2003

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 24 de abril de 2003
pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (UFPE)
Orientador

Prof. Augusto Knoechelmann (UFPE)
Co-orientador

Prof. Dr. Mohand Benachour (UFPE)
Examinador Interno

Prof. Dr. Fernando Gazelli Sales. (UFC)
Examinador Externo

“Quando se busca o cume da montanha não se dá importância às pedras do caminho”.

Dedico este trabalho a Antônio
Miranda, meu pai, (*in memoriam*).

E ofereço à minha querida mãe
Severina e meu amado irmão Celso
por todo amor dedicado.

AGRADECIMENTOS

Chegada a etapa final dessa jornada tão árdua, agradeço a Deus, minha fortaleza, pela saúde, força e sobretudo ao conhecimento que adquiri durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha mãe Severina, tantas vezes mãe e pai na minha vida, que esteve sempre ao meu lado em momentos de alegrias e preocupações.

Ao meu amado irmão Pê (Celso), que mesmo tão mais novo me ofereceu seu abraço em momentos difíceis e quando rimos juntos tantas vezes.

Ao meu amigo e grande amor Alan Gustavo, por todo amor dedicado, atenção, palavras ou simples gestos de incentivo, realmente obrigada.

À Tatiana, grande amiga de longas datas, agradeço pelas incansáveis horas de companhia nos estudos e elaboração deste trabalho, sem esquecer a companhia nas madrugadas de insônia, especialmente pela amizade dedicada.

Aos meus orientadores César Abreu e Augusto Knoelchman pela orientação sempre presente e implacável, agradeço pelo conhecimento adquirido durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos colaboradores no bom desenvolvimento deste, Juliana e Eliete (Central Analítica – DQF) pelas análises lá realizadas, Paula Tereza pelo apoio no uso do equipamento, à prof^a Valdinete Lins por disponibilizar seu laboratório para o desenvolvimento do trabalho, a Irapuan pelo auxílio com as ferramentas da modelagem, especialmente Henrique Baudel por seu incentivo em inovar e criar novos rumos para o melhor desenvolvimento deste.

A todos que ingressaram juntos na pós-graduação, Genaro, Marcelo, Robson, Janete, Geórgia, Ana Cláudia pela amizade e horas divertidas em especial a Flaviany pela temporada em sua casa e a Luís Carlos pelo apoio nas horas de estudo.

A Maria por todas as horas de companhia e amizade, Carol pela simplicidade de todos os seus atos em prol do meu sucesso e todos os outros pelas horas difíceis e divertidas.

À profª Sandra Sarmiento pela honra de compartilhar suas experiências em meio aos risos e preocupações e pela amizade e carinho dedicados.

A inesquecível D. Dora pelas broncas tantas vezes divertidas.

A UFPE, e o programa de pós-graduação pela oportunidade da realização do mestrado tendo contribuído para o meu engrandecimento profissional e pessoal.

Ao SENAI, por conceder-me a bolsa de apoio técnico para o bom desempenho deste.

Enfim, a todos o meu sincero agradecimento.

RESUMO

Argilas ativadas são normalmente usadas pelas indústrias na etapa de clarificação de óleos vegetais e então descartadas. Como até o momento não se encontrou nenhum uso para as argilas descartadas, isto está se tornando um problema crescente para a indústria e o meio ambiente. Argilas ativadas (Tonsil e Filtrol) utilizadas pelas indústrias de refino de óleos vegetais, na etapa de clarificação com a finalidade de remover pigmentos, são processadas como resíduos, recorrendo-se ao processo de dessorção/extração com solvente. O presente trabalho propõe a recuperação desse resíduo, cuja composição inclui pigmentos (clorofílicos e carotênicos) visando posterior aplicação ou possível reutilização pela indústria de óleos. Utilizou-se o processo de extração em leito fixo (Soxhlet) por solvente orgânico. Operando-se a 78°C, sob refluxo de solvente foram realizados ensaios que permitiram selecionar um melhor solvente eluente com o objetivo de remover a máxima quantidade de pigmentos da argila. Através da análise da eficiência de remoção de pigmentos da argila comprovada pelos balanços de massa e por análise elementar de carbono e hidrogênio, foi selecionado o etanol como solvente eluente-extrator. Remoções de cerca de 11,60% superior ao hexano, 11,70% em relação ao éter de petróleo, 12,77% mais elevado que a mistura éter de petróleo+hexano e 3,21% mais que a mistura éter de petróleo+etanol, foram obtidas após 4 horas de operação com refluxo. Para determinação da uma quantidade total aproximada de matéria orgânica impregnada foram realizados experimentos de calcinação dos quais obteve-se 4,7g de matéria orgânica para 10g de rejeito. Operações de 2 horas de processamento conduziram a uma remoção de cerca de 34% da massa total do rejeito, que representam 72% da massa total de pigmentos adsorvidos. O processo revela-se eficiente para redução de impacto ambiental, significando que de uma tonelada de resíduo é possível se remover aproximadamente 340kg dos pigmentos retidos por adsorção. A descrição do processo de dessorção/extração com solvente em Soxhlet foi caracterizada como heterogênea em leito fixo, utilizando-se a fase sólida em sistema descontínuo e a fase líquida em contínuo. Equações de modelo foram aplicadas nas duas fases(líquida e sólida) quantificando as evoluções cinéticas no resíduo e no solvente extrator.

Palavras-chave: recuperação, rejeitos sólidos, argila ativada, extração/dessorção.

ABSTRACT

Activated clays are usually used by industries to decolorize vegetable oils and then are disposed as solid wastes. As at the moment there is no further use for them, it is becoming an increasing problem to the industry and environment. Activated clays (Tonsil and Filtrol) are used as clarificantes in the vegetable oil industry to remove pigments, are processed as residues and desorption/extraction process with solvent was use. The present work proposes to recover these clays by extracting/desorbing the adsorbed pigments (chlorophyll and carotenoids) so they may be reused by the oil industry or incorporated into clays by the brick industry. The extraction was performed in a fixed bed (Soxhlet) system with organic solvents. Operating at 78°C extraction tests with several solvents and solvent mixtures were performed to choose the most efficient in removing the maximum quantity of pigments from the clay. From mass balances and carbon and hydrogen elementary analysis, ethanol was selected as the eluent-extractor solvent, which presented the highest efficiency for pigments removal. The removal with ethanol reflux after 4 hours was 11.60% higher than with hexane, 11.70% than with petroleum ether, 12.77% than with petroleum ether and hexane mixture and 3.21% than with petroleum ether and ethanol mixture. To determine the impregnated organic material, calcinations tests were performed and for a residue of 10g, 4,7g of organic material was obtained. After two hours of reflux with ethanol, 34% in weight was removed from the waste, which represents 72% of total mass of adsorbed pigments. So, from 1000kg of industrial residue, 340kg of pigments formerly adsorbed may be removed, indicating a solution to an important environmental problem. The desorption/extraction process was characterized as a fixed bed heterogeneous system the solid phase was considered as discontinuous and the liquid as the continuous phase. To evaluate the kinetics in the wastes and in the solvent a model for both phases was proposed.

Keywords: solid wastes, recovery, activated clay, extraction/desorption.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| LISTA DE TABELAS | i |
| LISTA DE FIGURAS | ii |
| LISTA DE SÍMBOLOS | iii |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1 Industrialização das sementes oleaginosas | 5 |
| 2.2 Extração com Solvente | 6 |
| 2.3 Recuperação do Solvente..... | 7 |
| 2.4 Refinação de Óleos Vegetais..... | 8 |
| 2.4.1 Degomagem | 9 |
| 2.4.2 Neutralização | 10 |
| 2.4.3 Clarificação ou Branqueamento | 12 |
| 2.4.4 Desodorização | 25 |
| 2.5 Adsorção..... | 26 |
| 2.5.1 Natureza e Tipos de Adsorção..... | 27 |
| 2.5.2 Aplicações Industriais | 30 |
| 2.5.3 Principais Adsorventes Industriais | 31 |
| 2.5.4 Operações com Adsorção..... | 33 |
| 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 36 |
| 3.1 Materiais Utilizados | 37 |
| 3.2 Extração de Pigmentos Orgânicos por Solvente em Soxhlet..... | 38 |
| 3.3 Remoção de Pigmentos..... | 39 |
| 3.4 Recuperação do Solvente..... | 40 |

| | |
|--|----|
| 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS..... | 42 |
| 4.1 Evolução Cinética de Remoção dos Pigmentos | 46 |
| 4.2 Verificação da perda de matéria orgânica por Análise Elementar | 48 |
| 5. MODELAGEM MATEMÁTICA | 50 |
| 5.1 Modelagem Fenomenológica do Processo de Remoção de Pigmentos, de Óleo Vegetal, Adsorvidos em Argila | 51 |
| 5.1.1 Avaliação do Processo Descontínuo de Dessorção/Extração do Pigmento..... | 51 |
| 5.1.2 Avaliação do Processo Contínuo Transiente de Dessorção/Extração do Pigmento..... | 54 |
| 6. VALIDAÇÃO DO MODELO..... | 58 |
| 6.1 Validação do Modelo e Estimação de Parâmetros | 59 |
| 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 63 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 66 |
| 8. APÊNDICE | |
| 9. ANEXOS | |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA –1 Relação dos reagentes e equipamentos utilizados no estudo experimental | 38 |
| TABELA 2 – Constantes físicas dos compostos orgânicos | 41 |
| TABELA 3 –Extração de pigmentos com seleção do solvente para extração . | 44 |
| TABELA 4 – Evolução cinética do processo de dessorção/extração..... | 47 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 – Esquema simplificado de degomagem do óleo bruto | 11 |
| FIGURA 2 – Esquema simplificado de neutralização do óleo degomado..... | 12 |
| FIGURA 3 – Esquema simplificado do processo de branqueamento do óleo seco neutro | 15 |
| FIGURA 4 – Fórmula estrutural do beta caroteno..... | 21 |
| FIGURA 5 – Fórmula estrutural da clorofila | 22 |
| FIGURA 6 – Esquema de extração industrial em batelada (Gomide, 1988).. | 36 |
| FIGURA 7 – Esquema simplificado de extração em sohxlet..... | 39 |
| FIGURA 8 – Extratores em série | 40 |
| FIGURA 9 – Extração de pigmentos com diferentes solventes | 45 |
| FIGURA 10 – Argila ativada (<i>in natura</i>) | 45 |
| FIGURA 11 – Rejeito sem tratamento | 45 |
| FIGURA 12 – Rejeito tratado com álcool | 45 |
| FIGURA 13 – Rejeito tratado com álcool+hexano | 45 |
| FIGURA 14 – Rejeito tratado com hexano..... | 45 |
| FIGURA 15 – Rejeito tratado com álcool e argila virgem..... | 46 |
| FIGURA 16 – Evolução cinética de remoção de pigmentos de óleo vegetal de argilas ativadas..... | 47 |
| FIGURA 17 – Evolução cinética de remoção de pigmentos de óleo vegetal de argilas ativadas..... | 48 |
| FIGURA 18 – Evolução cinética da remoção de pigmentos de óleos vegetais de argilas adsorventes em teores de carbono e hidrogênio. | 49 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 19 – Descrição esquemática das etapas de remoção de pigmentos por dessorção/extração com solvente. | 53 |
| FIGURA 20 – Esquema simplificado do processo de extração..... | 55 |
| FIGURA 21 – Representação da evolução cinética da remoção do teor de pigmento da fase sólida argila. | 62 |
| FIGURA 22 – Representação da evolução cinética do acréscimo do teor de pigmento na fase líquida eluente etanol. | 63 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| <i>Latinos:</i> | unidades |
|---|----------------------|
| a_{SL} – Área interfacial sólido-líquido | $[cm^2.cm^{-3}]$ |
| A – Constante definida pela equação (A24) do apêndice | $[g.cm^{-3}.s]$ |
| C_P – Concentração de pigmento no seio do fluido | $[g.cm^{-3}]$ |
| $C_{P_{ext}}$ – Concentração do pigmento na interface do poro com o filme | $[g.cm^{-3}]$ |
| d_P – Diâmetro da partícula | $[cm]$ |
| D_{AB} – Difusividade do pigmento no álcool | $[cm^2.s^{-1}]$ |
| k_d – Constante de desorção | $[s^{-1}]$ |
| k_{SL} – Coeficiente de transferência de massa | $[cm.s^{-1}]$ |
| K_A – Constante de equilíbrio | |
| L – Comprimento do extrator | $[cm]$ |
| m_{ARG} – Massa do rejeito no extrator | $[g]$ |
| M_B – Massa molecular do solvente | $[g.gmol^{-1}]$ |
| N_P – Fluxo convectivo do pigmento | $[g.cm^{-3}.s^{-1}]$ |
| q_{Ps} – Quantidade de pigmento na superfície do poro | |
| q_{Pin} – Quantidade de pigmento disperso no interior do poro | |
| q_{Ps0} – Quantidade total de pigmentos impregnados | |
| r_P' – Lei de velocidade | $[s^{-1}]$ |
| Re – Número de Reynolds | |

| | |
|--|---------------------------------------|
| Sc – Número de Schmidt | |
| T – Temperatura absoluta | [K] |
| V _A – Volume molar do pigmento (C ₄₀ H ₅₆ - caroteno) | [cm ³ gmol ⁻¹] |
| V _L – Volume do solvente | [cm ³] |
| w – Massa de resíduo por volume do extrator | [g.cm ⁻³] |

Gregos

| | |
|--|---------------------------------------|
| α - Coeficiente de partição | |
| β - Constante definida pela equação (8) | [s ⁻¹] |
| ε - Porosidade do leito | |
| φ _B – Parâmetro de associação do solvente | |
| γ - Constante definida pela equação (A11) | [cm ³ .g ⁻¹ .s] |
| η - Constante definida pela equação (A11) | |
| φ - Constante definida pela equação (13) | [cm ³ .g ⁻¹] |
| λ - Constante definida pela equação (A11) | |
| λ' - Constante definida pela equação (A24) | [g.cm ⁻³ .s] |
| μ – Viscosidade do fluido | [cP] |
| ρ _{ARG} – Massa específica da argila | [g.cm ⁻³] |
| τ - Tempo de residência definido pela equação (A35) | [s] |
| ω - Constante definida pela equação (A35) | [s ⁻¹] |

ξ - Constante definida pela equação (A19)

$[s^{-1}]$

ψ - Constante definida pela equação (13)

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A acumulação de rejeitos sólidos provenientes dos processos de separação de impurezas que conferem propriedades indesejadas como cor, odor e gosto aos produtos utilizados com fins alimentares, constitui um problema ambiental crescente, afeito ao setor industrial pertinente. Compostos de natureza orgânica são removidos de meios líquidos por recorrência a propriedades de sólidos, as quais lhes conferem características organofílicas. Retidos em grandes volumes de sólidos, estes materiais orgânicos se encontram dispersos representando um risco potencial ao meio ambiente via condução por líquidos (chuvas, rios, etc.), contaminações diretas por percolação no solo, combustões espontâneas, entre outros.

Argilas ativadas por ácido são largamente aplicadas para a remoção de impurezas orgânicas presentes em fases líquidas. As características físicas e químicas destes materiais são responsáveis pelos seus poderes adsorptivos (Rodriguez *et al.*, 1994), os quais se revelam freqüentemente seletivos para compostos responsáveis por cor, odor e gosto em alimentos e produtos correlatos. Áreas superficiais, volumes porosos significantes, além de presença de sítios ativos superficiais específicos garantem afinidade líquido-sólido promovendo uma remoção elevada. Aspectos relacionados às citadas atividades conferem possibilidades de retenções supostamente irreversíveis de componentes desses resíduos exigindo a aplicação de um processo de dessorção específico para suas recuperações, este indicando a aplicação de

um novo meio líquido, com propriedades solventes para os componentes adsorvidos e podendo competir pela adsorção superficial sobre a argila. Os componentes de resíduos qualificados como orgânicos exigem solventes eluentes também orgânicos.

Os processos de clarificação de óleos produzidos por prensagem, sendo de natureza adsortiva, sugerem remoções dos adsorbatos por dessorção regenerativa. Por ocasião do processo de refinação, a argila descorante deve desempenhar várias funções. Além da clarificação dos óleos, ela deve, sobretudo, promover a remoção de substâncias como produtos de oxidação, sabões, gomas, fosfatídeos, ácidos graxos livres e traços de metais pesados.

Neste contexto, e sob o prisma industrial moderno, que considera a valorização dos efluentes, realizou-se no presente trabalho a recuperação da argila impregnada de matéria orgânica proveniente da clarificação de óleo de soja, visando a melhoria do seu manuseio e a diminuição dos riscos de contaminação além de possível posterior aplicação industrial. Foram realizados ensaios de extração em Soxhlet com solventes, com a finalidade de promover a remoção dos pigmentos contidos no interior dos poros. Os solventes foram escolhidos mediante solubilidade dos pigmentos verificada em literatura, cuja eficiência de remoção foi comprovada após ensaios que aprovaram o álcool etílico como melhor eluente.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDUSTRIALIZAÇÃO DAS SEMENTES OLEAGINOSAS

A industrialização das sementes oleaginosas divide-se em duas partes importantes como segue:

- a) A produção de óleo bruto e de torta ou farelo residuais;
- b) A refinação dos óleos brutos produzidos.

Na produção de óleo bruto e dos resíduos industrializados, três etapas do processo globais devem ser enfatizadas:

- armazenamento das sementes oleaginosas;
- preparação da matéria-prima;
- extração do óleo bruto (Mandarino e Roessing, 2001).

Os óleos vegetais e seus derivados utilizados como alimento, como constituintes de produtos de beleza e de tratamento de pele, de tintas, vernizes e lubrificantes. Estes são conhecidos desde os primórdios da história humana. Sua utilização teve início com o linho e o algodão no antigo Egito (10000 a.C.), passando pela extração de óleos de azeitonas pelos gregos e romanos.

Até o século XVI, a produção de óleo limitava-se à indústria caseira, e era considerada atividade secundária da agricultura. No século XIX, foram introduzidas as prensas hidráulicas no processo de extração, resultando num

melhor rendimento de óleo, cujo resíduo na torta variava de 5% a 10%, sendo que a primeira prensa foi utilizada em 1877 por Martiche. Em 1904, Anderson introduziu as prensas contínuas, chamadas de *expeller*, que são utilizadas ainda hoje para algumas oleaginosas (MORETTO, 1998).

2.2 EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

A primeira experiência de extração com solvente foi efetuada por Deis nos meados do século XIX. A partir dos anos 50, houve uma grande evolução em termos de instalações para extração, com a utilização cada vez mais crescente de solvente (hexano), acompanhada de produção em grande escala, o que reduziu custos, tornando as instalações mais econômicas.

O solvente utilizado para a extração deve ter uma afinidade altamente seletiva pelo soluto desejado. As substâncias inertes presentes devem ser insolúveis no solvente. O óleo de soja é extraído utilizando-se o hexano aquecido, próximo ao seu ponto de ebulição (70°C). Nestas condições há uma grande eficiência na transferência do óleo, sem haver a solubilização de outros componentes, não prejudicando assim as propriedades do farelo, como por exemplo, as proteínas. A quantidade ótima para extração do óleo de soja com hexano é de 1m³ para cada tonelada de soja processada. A solução de óleo no solvente é chamada “miscela” e o fator que define a taxa de remoção, é a obtenção do equilíbrio no sistema óleo-miscela-solvente. As principais condições que facilitam o processo de difusão do óleo das sementes para o

solvente são: a espessura dos flocos resultantes da laminação, tão pequena quanto possível; a temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente; e a umidade apropriada do material (Mandarino e Roessing, 2001).

O hexano satisfaz uma série de exigências de um solvente apropriado: dissolve com facilidade o óleo sem agir sobre os outros componentes da matéria oleaginosa; possui uma composição homogênea e estreita faixa de temperatura de ebulição; é imiscível em água, com a qual não forma azeótropos e tem baixo calor latente de ebulição. Contudo, este solvente apresenta algumas desvantagens, tais como, a alta inflamabilidade e o alto custo. Portanto, o uso dos outros solventes, tal como o etanol, parece oferecer uma possibilidade industrial (Mandarino e Roessing, 2001).

2.3. RECUPERAÇÃO DO SOLVENTE

Para a recuperação do vapor de hexano, são utilizados condensadores com água com temperatura entre 30°C e 35°C. Os condensadores são do tipo multitubulares, com o vapor no lado do casco e a água nos tubos com passagens múltiplas, e cujas dimensões são obtidas através das leis de transferência de calor. Para se conseguir uma troca térmica eficiente, existem chicanas que “forçam” o vapor para um escoamento cruzado (Mandarino e Roessing, 2001).

2.4 REFINAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A refinação de óleos vegetais pode ser definida como um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis. Embora existam casos de consumo de óleos brutos, como o azeite de oliva, azeite de dendê e outros, sem processo de refinação, estes são casos isolados. A grande maioria dos óleos e gorduras destinadas ao consumo humano é submetida à refinação cuja finalidade é uma melhora na aparência, odor e sabor pela remoção do óleo bruto dos seguintes componentes:

- substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição;
- ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- corantes como: clorofila, xantofila, carotenóides;
- substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- substâncias inorgânicas tais como: os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros; e
- umidade.

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

2.4.1 Degomagem

Esse processo tem a finalidade de remover do óleo bruto, fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais e produzir óleos crus capazes de serem refinados, por via química ou física com a mínima contaminação ambiental (MORETTO, 1998).

Os motivos que levam a degomagem do óleo bruto são os seguintes:

- facilitar o armazenamento e o transporte do óleo cru;
- produzir fosfatídios como um subproduto valioso;
- facilitar a etapa subsequente de refinação alcalina (maior rendimento e qualidade, menor consumo);
- diminuir os problemas de poluição da água ácida depois do desdobramento da borra;
- eliminar fosfatídios e outros compostos não desejados de forma eficiente para a refinação física.

Os processos existentes para a degomagem de óleos brutos são: degomagem com água; degomagem total (Vandermoortele); super degomagem (Unilever); degomagem especial (Terra Laval); degomagem ultrafina (Krupp) e Enzy Max (Lurgi).

Existem também trabalhos realizados em conjunto com agentes químicos (ácidos e bases) que se apresentam como processos alternativos à refinação química ou como complemento do processo de superdegomagem (MORETTO, 1998).

A seguir, ilustra-se na Figura 1 um fluxograma de degomagem do óleo de soja:

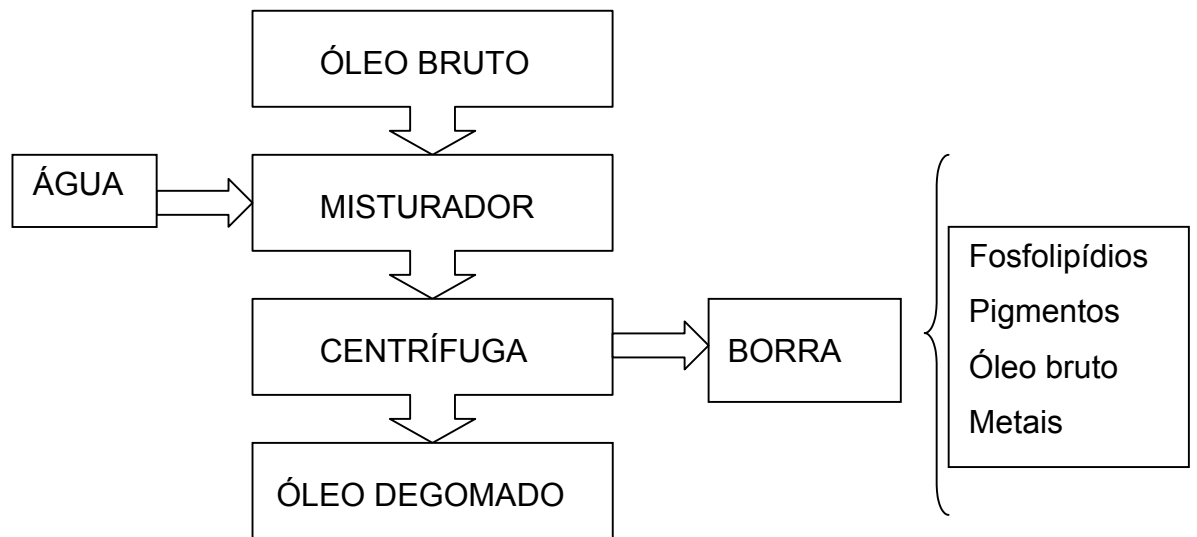


Figura 1 – Esquema simplificado do processo de degomagem do óleo bruto

2.4.2 Neutralização

A adição de solução aquosa de álcalis tais como, hidróxido de sódio, ou às vezes, carbonato de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impurezas” (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos). O processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo.

A neutralização ocorre na interface do óleo e da solução alcalina. Sendo essas fases não intersolúveis, a neutralização exige uma dispersão da solução alcalina em óleo. Existem dois métodos principais de neutralização: o mais

antigo – descontínuo e o mais moderno – o contínuo. Além disso, existem dois modos de aplicação de solução alcalina: a adição de hidróxido de sódio ao óleo, método mais usado; e a adição de óleo à solução aquosa de hidróxido de sódio (método contínuo “Zenith”). De acordo com o conteúdo de ácidos livres no óleo bruto, aplicam-se várias concentrações da solução alcalina e apropriadas condições de processo (MORETTO, 1998).

A seguir, ilustra-se na Figura 2 um fluxograma de neutralização do óleo de soja:

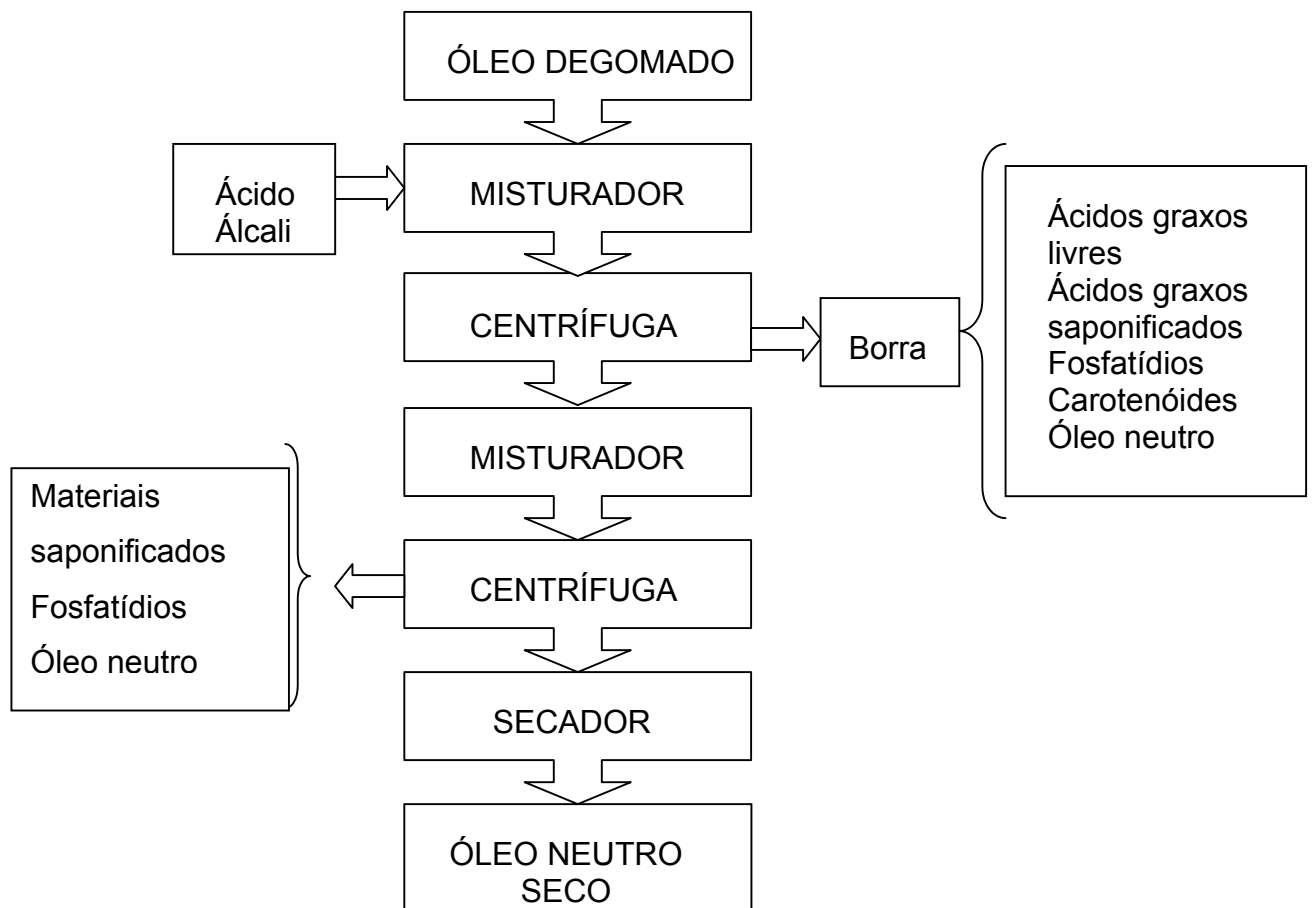


Figura 2 – Esquema simplificado do processo de neutralização do óleo degomado.

2.4.3 Clarificação ou Branqueamento

As sementes oleaginosas armazenadas durante um tempo prolongado, sob condições desfavoráveis de temperatura e umidade, bem como expostas à oxidação pelo ar, fornecem óleos mais escuros do que aqueles fornecidos por sementes novas, devido em parte à deterioração do óleo com formação de oxiácidos graxos, e a reações secundárias entre as proteínas e hidratos de carbono das gomas e mucilagens (MORETTO, 1998).

As temperaturas elevadas dos processos de extração podem provocar o aparecimento de cores escuras nos óleos obtidos, parte pela oxidação do óleo, e parte pelos materiais de cor escura presentes na semente e sua cutícula que o óleo quente arrasta consigo. O escurecimento dos óleos também pode ser causado pela oxidação de alguns dos seus componentes insaponificáveis.

O processo de degomagem já remove uma certa quantidade de corantes presentes no óleo. A neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador devido à coagulação e ação química. Todavia, o consumidor exige atualmente óleos e gorduras quase incolores o que é atingido no branqueamento, através da adsorção dos corantes em terras clarificantes, ativadas ou naturais.

Este processo consiste em retirar do óleo produtos que podem ser prejudiciais na estabilidade, e criar dificuldades na desodorização e hidrogenação.

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 (MORETTO, 1998).

São retirados com a terra no branqueamento fosfatídeos, materiais saponificados, metais dissolvidos, pigmentos, clorofila, etc. Às vezes, em função do custo, a terra pode receber complementos como carvão ativado, ácidos ou álcalis, dependendo da qualidade da terra, do óleo a tratar e do seu destino.

Óleos que seguem ao consumo em seu estado como tal podem muitas vezes dispensar o branqueamento, desde que se tenha uma boa neutralização com pré-tratamento ácido e lavagens corretamente aplicados e uma boa desodorização, como é o caso do azeite de oliva (MORETTO, 1998).

Quando se pretende produzir gorduras hidrogenadas, maioneses e outros, ou eventualmente processar óleos mistos provenientes de fonte duvidosa, ou de oleaginosas danificadas por armazenagem ou mal amadurecidas, o branqueamento torna-se indispensável.

Segundo MORETTO (1998), a clarificação dos óleos vegetais pode ser feita por:

- uso de substâncias de elevada atividade superficial, como carvão ativado e/ou terras clarificantes, que retêm por adsorção os corantes, sem afetarem a composição do óleo;

- processos químicos que destroem os corantes por oxidação, ou os transformando em compostos incolores (sem uso nas indústrias comestíveis);

- hidrogenação em presença de catalisadores (por exemplo, Ni), processo de intenso efeito de clarificação, porém somente usado no Brasil para produção de gorduras, ou hidrogenados industriais;

- uso do calor, processo usado principalmente como desodorização.

O único processo de clarificação de óleos vegetais, usado no Brasil, recorre ao uso de substâncias adsorventes.

A seguir, encontra-se ilustrado o esquema de clarificação do óleo neutro:

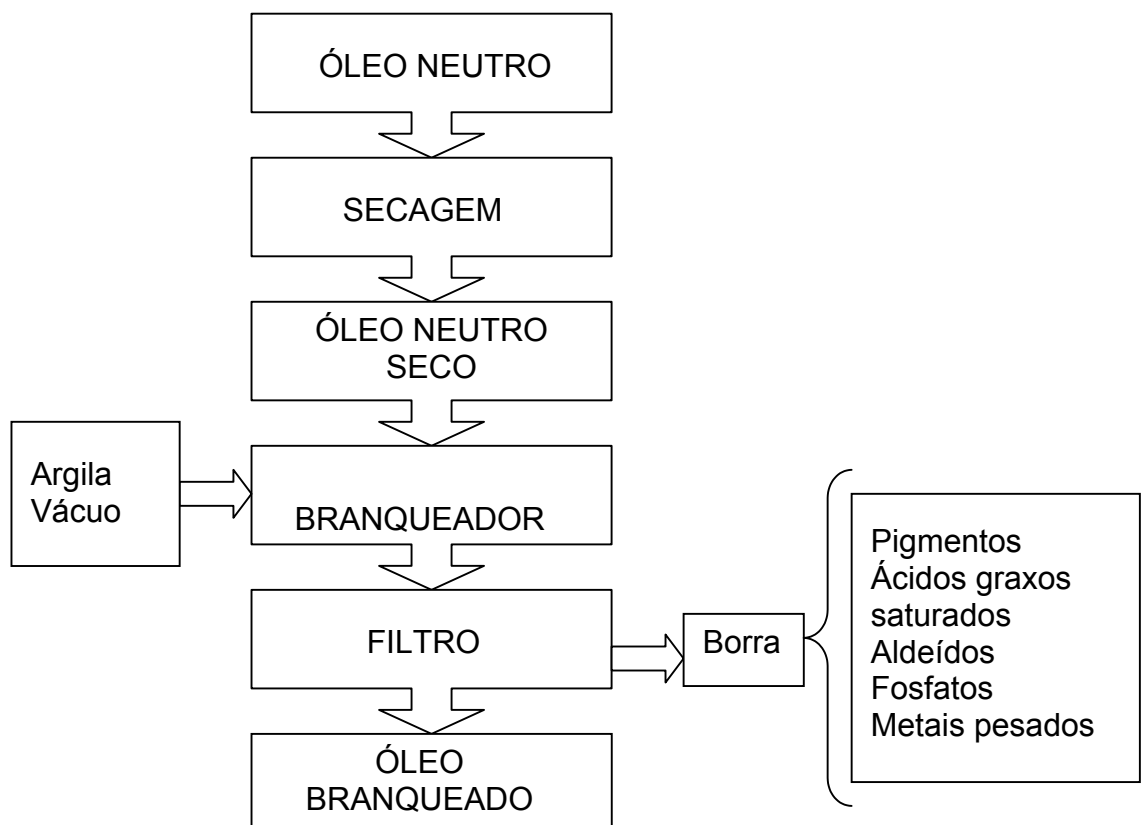


Figura 3 – Esquema simplificado do processo de branqueamento do óleo seco neutro

Clarificação por Adsorção

Os adsorventes utilizados atualmente são as argilas ativadas e as argilas naturalmente ativas, ambas têm a propriedade de adsorver em sua superfície não apenas os corantes, como ainda outras substâncias presentes no óleo na forma coloidal tais como gomas, resinas, e alguns produtos de degradação (Grim, 1939; Stourdézé, 1941; Nutting, 1943; Klinefelter, 1948; Souza Santos, 1963).

Algumas terras no seu estado natural possuem pequeno poder de adsorção, mas se as submetemos a um tratamento com ácidos minerais, como o HCl ou o H₂SO₄, adquirem um poder de adsorção bem mais acentuado. A este grupo de terras, chamamos de “terras ou argilas clarificantes ativadas” para diferenciá-las das naturais.

As terras clarificantes são silicatos de composição diversa, sendo os seus principais constituintes o SiO₂ e o Al₂O₃, ainda contém os óxidos de cálcio, magnésio e ferro, além de água quimicamente combinada.

O óleo neutralizado e lavado contém sempre umidade, mesmo tendo sido submetido à centrifugação. A ação da terra clarificante é mais eficiente em meio anidro, sendo assim a primeira etapa do branqueamento é a secagem.

Segundo MORETTO (1998), um melhor rendimento de clarificação se obtém em temperaturas de até 105°C, mas não em equipamentos abertos nos quais esta temperatura provocará a oxidação dos ácidos graxos de baixo peso molecular, com o surgimento de substâncias de odores e sabores

desagradáveis, além do aumento da fixação da cor do óleo. Por estes motivos, a operação de clarificação é efetuada em temperatura de 90°C a 105°C, e sob um vácuo de 30 mmHg, obtidos por uma bomba de vácuo ou por ejetores de vapor. As vantagens desse processo são:

- diminuir o tempo de clarificação;
- uso de menor quantidade de terras adsorventes;
- redução maior da cor do óleo.

Durante a clarificação alguns cuidados devem ser tomados, como se segue:

- faz-se importante que toda a terra seja misturada ao óleo ainda úmido e o aquecimento acima de 90°C deve dar-se a vácuo, assim obtém-se, secagem uma melhor aderência das gomas, pigmentos e materiais saponificados residuais à terra.

- deve-se misturar terra a apenas uma parte do óleo, para em seguida acrescentar esta mistura ao restante do óleo, para evitar a redução da capacidade da terra e não aumentar o seu consumo.

Realizada a operação de clarificação, há necessidade de se retirar do seio do óleo as terras clarificantes usadas. Para isto, são usados os filtros verticais com placas metálicas, ou os filtros horizontais de quadros ou placas com guarnições de lona. Em qualquer tipo de filtro, vamos encontrar os microfuros por onde irão passar as terras clarificantes devido ao seu pequeno tamanho. Para evitarmos essa passagem de terras, usamos uma terra auxiliar de

filtração, a qual não tem função clarificante, mas sim de impermeabilizar as lonas ou as telas metálicas, fazendo com que a partir deste momento fiquem ali retidas as terras de clarificação. A terra auxiliar de filtração mais usada é a diatomácea ou diatomita.

As terras de clarificação mais empregadas no Brasil são: Filtrol e Tonsil (mexicanas), Terra Fuler, Aporofo, Terra AICAL, etc. (nacionais).

Depois da filtração, o bolo no filtro contém aproximadamente 50% de óleo. A aplicação do ar comprimido reduz esse conteúdo a 35% – 40%. O conteúdo do óleo pode ser ainda mais reduzido com insuflação do vapor direto, mas isso tem efeito adverso sobre os tecidos do filtro-prensa e produz um óleo de baixa qualidade. O bolo de filtragem depois desse tratamento é usualmente enviado em aterros sem nenhum tratamento.

Argilas Descorantes

Os termos “argila descorante”, “terra descorante”, “argila clarificante” ou ainda “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 dissolvidas de óleos minerais, vegetais e animais; não devem ser confundidas com auxiliares de filtração, como diatomito e perlita, os quais retiram as partículas coloridas existentes em suspensão; as argilas descorantes são geralmente, classificadas

em três tipos, a saber: terra fuller, argilas ativadas e bauxitas ativadas (RICH, 1964).

As argilas utilizadas como matéria-prima para a obtenção de argilas ativadas por ácidos são argilas que, no estado natural, têm um poder descorante muito baixo, mas que desenvolvem um elevado poder descorante quando tratadas com ácido mineral.

As argilas ativáveis por ácidos são geralmente bentonitas cálcicas, isto é, essencialmente montmoriloníticas em que o cátion trocável é predominantemente cálcio.

A capacidade de adsorção de argilas descorantes aumenta com o aumento da **área de contato**, com a diminuição do tamanho das partículas. No método de descoramento por contato a adsorção é favorecida pela redução do tamanho da partícula. Entretanto, há fatores como colmatagem de mantas de filtração pelas finas partículas adsorventes e maior retenção mecânica do óleo após filtração pelas partículas que conseguem atravessar as mantas de filtração, que impõem limite ao tamanho das partículas de argila. A argila descorante adsorve alguns tipos de componentes orgânicos melhor que outras. Moléculas polares ou polarizáveis são bem adsorvidas por argila descorantes. No entanto a capacidade adsortiva da argila descorante fica reduzida se o óleo contiver sabões ou gomas em excesso, que neutralizam os sítios ácidos, o mesmo acontecendo quando há muitos ácidos graxos livres, que, como substâncias altamente polares, ocupam parte da superfície do argilomineral.

Pigmentos adsorbatos

Os pigmentos contidos nos óleos são semelhantes em composição química, caracterizam-se por intenso poder corante e são conhecidos como eritrofila ou α e β caroteno (amarelo e vermelho $C_{40}H_{56}$), xantofila (amarela, $C_{40}H_{56}O_2$) e clorofila (azul, $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ e amarela, $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$).

Clorofilas e carotenóides são os principais pigmentos em óleos vegetais, sendo os carotenóides divididos em dois grupos; carotenos e xantofilas. Enquanto carotenos são constituídos de hidrocarbonetos altamente insaturados, ou unidades isoprênicas, arranjados em várias configurações cíclicas e acíclicas, as xantofilas são oxigenadas, e conseqüentemente formam moléculas polares (CERT et al, 2001).

A denominação de carotenóides ou lipocromos é dada a um grupo de pigmentos amarelos ou vermelhos, solúveis nas gorduras, profundamente distribuídos nos tecidos vegetais e animais numa proporção de 0,1% a 0,7% e responsáveis, em grande parte, pela coloração característica amarelo-avermelhadas que apresentam as substâncias graxas. Os carotenóides são facilmente adsorvidos pela *terra Fuler* e carvões ativados, pelo que as cores das gorduras fortemente pigmentadas podem ser reduzidas por um tratamento suficientemente intensivo com estes adsorventes (ROCHA, 1950).

Os carotenos estão classificados no grupo dos carotenóides hidrocarbonetos, admite-se a existência de dois isômeros, alfa e beta, encontrados em quase todos os órgãos vegetais, flores, frutos, sementes e

raízes, em estado amorfo ou cristalino, emprestando-lhes sua coloração característica. O alfa caroteno é dextrógiro; seus cristais vermelhos fundem a 187°C, são insolúveis no álcool metílico, solúveis no álcool etílico, éter etílico, benzeno e clorofórmio, dando respectivamente soluções vermelha e amarela (ROCHA, 1950).

O beta caroteno funde a 185°C e no organismo animal, sob a influência de carotenase, segregada pelo fígado, dá origem à vitamina A. E por essa razão é chamado de pró-vitamina. (ROCHA, 1950) É solúvel em éter, acetona, benzeno e éter de petróleo (em ordem decrescente de solubilidade).

A fórmula estrutural do beta caroteno é ilustrada a seguir na Figura 4:

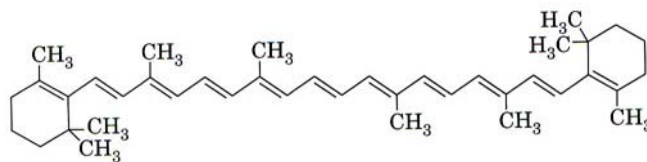
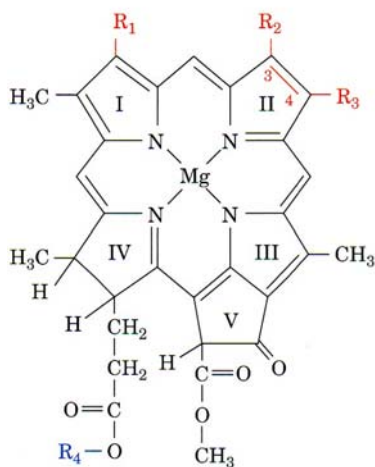


Figura 4 – Fórmula estrutural do beta caroteno

As xantofilas estão classificadas no grupo dos carotenóides encerrando dois grupamentos –OH (C₄₀H₅₆O₂), tendo os isômeros: luteína e a zeaxantina, sendo um composto neutro, pouco solúvel no sulfeto de carbono e no álcool, facilmente na acetona, insolúvel no éter de petróleo e suposto produto de oxidação do caroteno. Cristalizada de soluções alcoólicas, produz cristais prismáticos de cor vermelho-escura, amarelos por transparência, que fundem

a uma temperatura em torno de 173°C. A xantofila ordinária é dextrógira, o que dá margem a supor-se seja derivada do alfa-caroteno (ROCHA, 1950). As clorofilas emprestam sua coloração esverdeada a algumas gorduras, como por exemplo, aos óleos de oliva e de soja. Com exceção do óleo de oliva, a cor verde nos óleos vegetais é sempre indesejável. A cor verde é relativamente difícil de ser removida por adsorventes descorantes, não sendo também reduzida por hidrogenação. Pelo contrário, a cor verde aumenta devido à redução dos carotenóides vermelhos e amarelos (ROCHA, 1950). Clorofilas são estruturalmente insaturadas por um magnésio, contendo derivados de pirol e ésteres de álcool fitol primário insaturado.

A fórmula estrutural da clorofila é ilustrada a seguir:



em que: R₁ – CH=CH₂; R₂ – CH₃ (para clorofila a) e O=CH (para clorofila b); R₃ – C₂H₅ e R₄ – C₂₀H₃₉.

Figura 5 – Fórmula estrutural da clorofila

Em óleos de oliva, por exemplo, os principais carotenóides são beta-caroteno e luteína. O tipo e quantidade de pigmento em óleos vegetais dependem

fundamentalmente da espécie, cultivo, estágio de maturação, e condições agronômicas, etc., e, em geral, sofrem uma variação considerável durante armazenamento e preparação como óleos comestíveis.

Outros pigmentos encontrados em menor frequência nos óleos são as antocianinas vermelha, azul, violácea e parda e o gossipol, complexo sistema de pigmentos vermelhos, amarelos, entre outros, que estão predominantemente presentes no óleo do algodão. A cor do óleo varia, portanto, com a presença dessas substâncias e com a proporção em que se acham presentes. Assim o óleo de oliva deve a sua cor esverdeada à presença de clorofila azul e amarela. Os pigmentos são provenientes das sementes que originam os óleos e são de difícil remoção. O papel do adsorvente consiste justamente em retirar do óleo os corantes nele fixados.

Classificação das argilas descorantes

As argilas que possuem poderes descorantes mais utilizados compõem a seguinte classificação, segundo Nutting (1943) e Souza Santos (1975):

- argilas montmoriloníticas do tipo bentonita, que são inativas e praticamente inativáveis. Essas são argilas naturais, geralmente bentonitas sódicas que incham com água e forma géis tixotrópicos;
 - argilas montmoriloníticas inativas, mas altamente ativáveis por tratamento ácido; estas argilas são geralmente bentonitas cálcicas;
 - argilas ativas e extremamente ativáveis pelo tratamento ácido;
-

- argilas ativas e cuja atividade é pouco afetada pelo tratamento ácido. Trata-se de uma argila montmorilonítica e sua curva de desidratação térmica sugere tratar-se de uma bentonita alterada, misturada como silte;
- argilas ativas cuja atividade é diminuída pelo tratamento ácido (terras *Fuller* paligorsquíticas).

O termo “*terra Fuller*” (GRIM, 1962) tem um significado que varia de país para país, de autor para autor e conforme o produto comercial. O nome provém do uso dessas argilas que data dos romanos antigos, para a limpeza de lã bruta; as argilas eram usadas na forma de lama fluida, na qual a lã era mergulhada, sendo retirados por esse tratamento o óleo natural e as sujeiras aderentes a lã.

O argilomineral predominante é montmorilonita, às vezes em camadas mistas illita-montmorilonita ou clorita-montmorilonita, geralmente sendo magnésio o cátion trocável que existe em maior proporção. Os dois tipos de bentonita mencionados são facilmente diferenciados entre si pelo comportamento em água; contudo a diferenciação entre uma bentonita que não incha e uma terra fuller montmorilonita é bem mais difícil devido à semelhança em composição mineralógica e nas propriedades dos cátions trocáveis. Geralmente, uma bentonita que não incha não produz nenhuma clarificação de óleos, a não ser depois de um tratamento ácido, enquanto quase todas as terras fuller montmoriloníticas são bons agentes descorantes de óleos no

estado natural, diminuindo esse poder descorante pelo tratamento ácido (é o caso das argilas paligorsquíticas).

Assim, *terras fuller* são argilas montmoriloníticas ou paligorsquíticas que, em estado natural, possuem um poder descorante apreciável para óleos orgânicos especialmente óleos vegetais. As *terras fuller* foram durante muito tempo utilizadas como agentes descorantes na indústria de petróleo; contudo, as argilas bentoníticas ativadas por ácido são muito utilizadas como agentes clarificantes de óleos lubrificantes. As *terra fuller* são normalmente utilizadas na clarificação de óleos vegetais e animais, em diluentes para inseticidas e pesticidas, e em agentes absorventes para limpeza de assoalhos e para absorção de rejeitos fisiológicos de animais de estimação; não têm uso cerâmico.

As argilas descorantes possuem a característica de adsorver em suas superfícies substâncias suspensas, como fosfatídios e alguns produtos de degradação, tocoferóis, sabões, metais, ácidos graxos livres e impurezas, além de pigmentos.

Resíduo Formado

A torta que deixa os filtros está carregada de matéria orgânica impregnada nos sítios da argila, com temperatura elevada e pH bastante ácido. O risco de entrar em combustão espontânea é muito alto, tornando difícil o seu manuseio, podendo até mesmo causar queimaduras graves nos operários.

Essa torta é então, encaminhada a aterros para ser rejeitada junto ao lixo hospitalar, residencial como também de outras indústrias, fato esse devido à ausência de coleta seletiva do lixo em nossa região. A umidade elevada e temperatura ambiente também elevada favorecem os riscos de combustão acarretando poluição do ar e também do solo, caso haja chuva, essa torta mistura-se ao solo podendo chegar até os lençóis freáticos comprometendo a qualidade da água.

Como a torta tem uma acidez apreciável, descarta-se a possibilidade de queimá-la em caldeiras, o que poderia futuramente apresentar problemas como corrosão, além de aumentar a poluição do ar. Estudos realizados comprovam que não é possível destinar a torta para ser adicionada ao farelo de soja para servir como ração animal, pois existe a possibilidade de causar câncer nos úberes das vacas, uma vez ativada a argila não apresenta plasticidade apreciável para ser destinada à indústria cerâmica e uma vez “suja” sua acidez induz a formação de vazios na cerâmica. Sendo por esses motivos, rejeitada a torta que deixa os filtros após clarificação.

2.4.4 Desodorização

A última etapa da refinação de óleo é a desodorização que visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis. Durante esta etapa, as seguintes substâncias são removidas:

- a) compostos desenvolvidos durante a armazenagem e processamento das sementes e óleos, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, esteróis, fosfatídios e outros;
- b) substâncias naturais presentes nos óleos, tais como, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média;
- c) ácidos graxos livres e peróxidos.

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

As substâncias odoríferas e de sabor indesejável são, em geral, pouco voláteis. Assim, sob as condições geralmente mantidas durante o processo, pressão absoluta de 2mmHg – 8 mmHg e temperatura de 20°C – 25°C com insuflação do vapor direto, alcança-se não somente a completa desodorização, mas também uma quase completa remoção dos ácidos graxos livres residuais. Um alto vácuo é essencial porque sua aplicação reduz o consumo de vapor direto, o tempo do processo e o perigo de oxidação e hidrólise do óleo. Este processo atribui ao óleo paladar e odor extremamente suave e neutro.

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua

superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Quando diversos componentes puderem ser adsorvidos, geralmente o sólido é seletivo, o que torna possível fracionar a solução. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5% e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar excepcionalmente a 50%. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas (Gomide, 1988).

Existem vários exemplos de aplicação industrial para adsorção, dos quais podem ser citados a remoção da umidade da gasolina, o branqueamento das soluções de açúcar, dos óleos vegetais e minerais, a desodorização do gás carbônico e das bebidas, entre outros.

2.5.1 Natureza e Tipos de Adsorção

Sabe-se da existência de forças na superfície externa dos sólidos, onde uma parte das ligações químicas acha-se livre. Forças desse tipo encontram-se igualmente na superfície externa dos líquidos, de modo que a adsorção também pode ocorrer numa interface líquido-sólido. Quando as moléculas de um fluido que é posto em contato com o sólido incidem nesses sítios ativos de valências parciais, uma força de atração mais ou menos intensa entre o sólido

e as moléculas do fluido pode provocar sua concentração na superfície do sólido. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido (principalmente das características da superfície) e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente (Gomide, 1988).

Dependendo das circunstâncias, a união entre o sólido adsorvente e o adsorbato (a substância adsorvida) poderá ser tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química. Porém ocorrendo em condições que impossibilitam a formação de qualquer composto por reação química. Este tipo de processo chama-se adsorção ativada ou quimissorção. Em outras situações a união é fraca e o processo pode ser invertido com facilidade, de modo a liberar a substância adsorvida, neste caso o processo é dito fisissorção ou adsorção física.

Fisissorção

A adsorção física, ou de Van der Waals, é um processo rápido e facilmente reversível que decorre da ação de forças de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. O adsorbato pode ser removido do adsorvente com facilidade, sendo suficiente aumentar a temperatura ou reduzir a pressão. O sucesso de um adsorvente industrial no campo das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com

que o adsorbato pode ser retirado, seja para fins de seu aproveitamento, como para regenerar o adsorvente (Gomide, 1988).

Quimissorção

A adsorção ativada, ou quimissorção resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente. Embora a intensidade da ligação varie consideravelmente de um caso para outro, é certo que forças de valência têm participação nestes processos, sendo a energia posta em jogo da ordem de grandeza das entalpias de reação (10kcal/mol a 100 kcal/mol). Mas a maior evidência de que forças de valência participam dos processos de quimissorção é o alto valor da energia envolvida, fato que também permite concluir que a adsorção ativada é um processo lento a baixas temperaturas. Esta energia de ativação é freqüentemente da ordem de grandeza de reações entre um radical livre e uma molécula, o que permite supor que a quimissorção é o resultado da reação de um átomo e uma molécula gasosa, sendo bem possível que a adsorção ativada provoque o estiramento das moléculas sobre a superfície do adsorvente, provocando uma dissociação em átomos (Gomide, 1988).

2.5.2 Aplicações Industriais

Inúmeros exemplos de operações cuja etapa fundamental é a adsorção, podem ser citados. Alguns são típicos de sistemas líquidos, enquanto outros envolvem misturas gasosas.

No caso de sistemas líquidos, dois modos de aplicação do adsorvente podem ser utilizados. No primeiro, a percolação, o adsorvente granular é mantido fixo sob a forma de um leito poroso através do qual o líquido a tratar sobe ou desce. O segundo método é a filtração de contato, que consiste em dispersar o adsorvente finamente dividido no líquido a tratar, promovendo simultaneamente uma agitação intensa da suspensão, após o que o adsorvente é filtrado. São exemplos do primeiro tipo de operação a eliminação do cheiro e cor de certas soluções, da água e outras substâncias, a retirada de um ou mais componentes de uma solução ou a eliminação da turbidez de certos produtos líquidos contendo sólidos coloidais em suspensão. Exemplos de operações do segundo tipo são o branqueamento do açúcar com carvão de ossos e a clarificação de óleos lubrificantes empregando argilas tratadas com ácidos (Gomide, 1988).

O emprego da adsorção aos gases pode ser exemplificado pela remoção do odor no preparo de refrigerantes, a recuperação de vapores de solventes valiosos ou poluentes arrastados por correntes gasosas, o fracionamento de misturas de hidrocarbonetos leves, como a produção de gasolina a partir do gás natural ou a separação de hidrocarbonetos parafínicos

e aromáticos, o controle da poluição do ar e a secagem do ar e de gases em geral.

2.5.3 Principais Adsorventes Industriais

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros).

Os adsorventes de importância industrial são apresentados a seguir, na ordem decrescente de consumo:

1. Terra fuller. É o adsorvente empregado em maior quantidade. É uma argila natural (silicato de alumínio e magnésio), principalmente atapulgita ou montmorilonita, semiplástica quando úmida, e dura como rocha quando seca. Contém 40% a 60% de água livre no estado natural. Para ser utilizada como adsorvente deve ser moída e secada em fornos rotativos para adquirir uma estrutura porosa, sendo finalmente moída em moinho de cilindros até atingir uma granulometria entre 1mm (16 mesh Tyler) e 0,073mm (200 mesh Tyler). Emprega-se no branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais e animais. Graxas e gorduras também são branqueadas com terra fuller.
2. Argila ativada. Certas argilas, como a bentonita, fornecem adsorventes com características superiores às da terra fuller quando tratadas com ácido

clorídrico ou sulfúrico. Após o tratamento a argila deve ser filtrada, lavada, secada e finalmente moída até um tamanho entre 2mm e 5 mm. Emprega-se para branquear produtos de petróleo e óleos vegetais.

3. Bauxita. Como a terra fuller, emprega-se para clarificar produtos de petróleo e óleos vegetais, sendo ativada em temperaturas que variam de 250°C a 800°C. A qualidade dos produtos depende muito da temperatura em que é feita a queima. Emprega-se também na secagem de gases. Granulometria entre 1mm e 2 mm, porosidade de 35%, massa específica 0,85 t.m⁻³.
 4. Alumina. A ativação consiste em retirar a umidade por aquecimento, resultando um produto altamente poroso, granular ou em pó, e que encontra aplicação principalmente na secagem de gases e líquidos.
 5. Sílica gel. É um produto granular duro e de grande porosidade obtido por precipitação da sílica com ácidos a partir de soluções de silicato de sódio. O gel formado é lavado e secado até conter cerca de 4,5% a 7% de água. As aplicações industriais mais importantes são: secagem de gases, condicionamento de ar, purificação de gases (CO₂, H₂, O₂, N₂, Cl₂), fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, refino de produtos destilados do petróleo, cromatografia preparativa, dentre outros.
 6. Carvão de ossos. Os ossos são britados, moídos e queimados em temperaturas que variam de 600°C a 850°C. A granulometria ideal está em torno de 1 mm. Emprega-se principalmente no refino do açúcar.
 7. Carvões descorantes. Podem ser obtidos de vários modos: 1 – matéria vegetal carbonizável (serragem, alga ou turfa) depositada sobre uma base
-

inorgânica porosa, como pedra-pomes, terra de ifusórios ou mais insolúveis, é aquecida até carbonização total; 2 – mistura de materiais vegetais e inorgânicos, como cal, gesso, CaCl_2 ou MgCl_2 , seguida de carbonização e lavagem para eliminar o material solúvel remanescente; 3 – carbonização direta, em condições controladas, de serragem, linhito, lixívia residual de celulose ou madeira, seguida de ativação com ar quente. Granulometria entre 0,5mm e 5 mm, porosidade de 50% a 80%, densidade $0,45 \text{ t.m}^{-3}$ a $0,5 \text{ t.m}^{-3}$.

8. Carvão para adsorção de gases. É feito pela carbonização de materiais porosos, como casca de coco ou babaçu. Diversos tipos de madeira, carvão ou caroços de frutas. Depois da carbonização o carvão deve ser ativado por um processo de oxidação parcial com ar quente ou vapor d'água. Seu maior emprego é na recuperação de vapores orgânicos, no fracionamento de hidrocarbonetos gasosos e em máscaras contra gases. (Gomide, 1988).

2.5.4 Operações Com Adsorção

A recuperação de solutos a partir de soluções líquidas ou a remoção de contaminantes dessas soluções difere consideravelmente da recuperação de vapores de solventes arrastados pelas correntes gasosas, do mesmo modo que o fracionamento de líquidos por adsorção envolve técnica bem diferente da empregada para fracionar misturas gasosas de hidrocarbonetos. Esta

variedade de técnicas é muito própria da adsorção. De um modo geral, as operações podem ser realizadas:

a) em estágios

por contato contínuo entre as fases

b) quanto à continuidade

em batelada

em operações semicontínuas

em operações contínuas

a) Operações em estágios

Muitas adsorções industriais são realizadas em estágios, tanto em batelada como em operações contínuas. A filtração de contato para eliminar contaminantes e cores indesejáveis de líquidos ou para recuperar solutos de valor comercial, como o iodo das salmouras ou a insulina, são exemplos de operações em batelada. O adsorvente (em partículas menores que 0,073mm ou 200 mesh) é agitado vigorosamente com a solução líquida durante 10 min a 30 min, sendo filtrado logo depois. Opera-se à maior temperatura possível a fim de facilitar a difusão do soluto e o movimento das partículas adsorventes. O adsorvente filtrado é lavado para retirar a solução retida na torta. Muito pouco adsorbato é retido durante a lavagem. Se for o adsorbato o produto da operação, deve-se lavar a torta com um solvente apropriado diferente do da solução, ou dispersando o sólido no solvente. Se o adsorbato for volátil pode-

se operar à pressão reduzida ou então passar pelo leito uma corrente de ar quente ou vapor d'água de baixa pressão. Deve-se evitar excesso de temperatura quando o leito for de carvão a fim de evitar a queima das partículas. Um esquema típico da aparelhagem é apresentado na Fig.6.

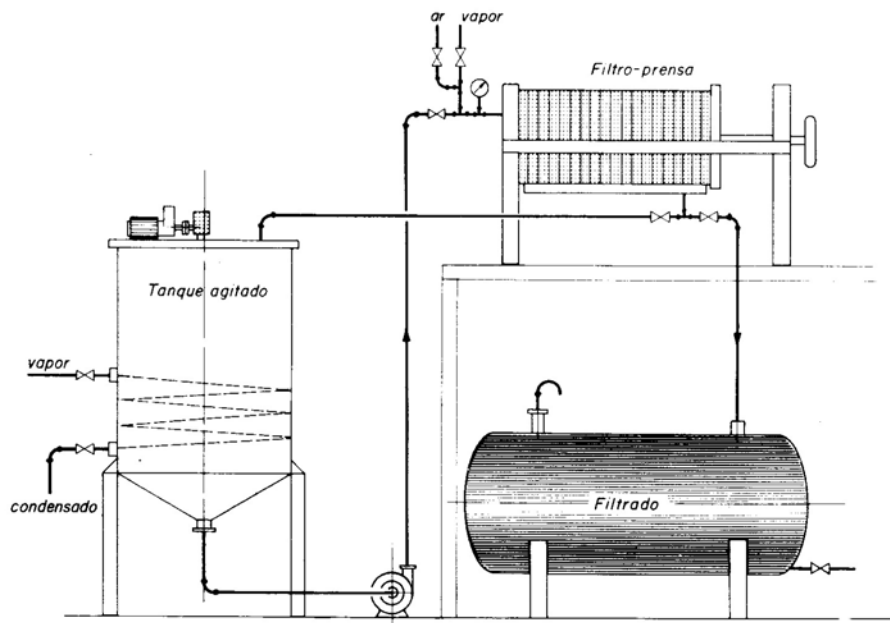


Figura 6 - Esquema de extração industrial em batelada (Gomide, 1988).

A Figura 6 é uma forma exemplificada de extração de óleo de soja por uso de solvente orgânico (hexano), na qual o óleo é separado da argila no filtro prensa e recolhido num tanque posterior, enquanto a argila é então encaminhada para fora da indústria para ser descartada.

O tempo de contato depende do grau de agitação, granulometria do adsorvente, viscosidade do líquido e concentração. Os tanques de mistura têm agitadores e chicanas para garantir um regime turbulento. A temperatura varia entre 300°C e 400°C no tratamento de óleos lubrificantes pesados com argilas, e entre 100°C e 150°C quando o óleo é leve (caso dos óleos vegetais).

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

A amostra utilizada para estudo foi o rejeito formado após a clarificação do óleo de soja. O rejeito é constituído pela argila ativada (neste caso, TONSIL) e os compostos orgânicos por ela adsorvidos.

Para tal estudo foram tomados os seguintes reagentes e equipamentos dispostos na tabela abaixo:

Tabela –1 Relação dos reagentes e equipamentos utilizados no estudo experimental

| Reagentes | Equipamentos |
|--------------------------------|--|
| Álcool Etílico P.A (Vetec) | Extratores Soxhlet com refluxo em série (60ml); |
| Hexano P.A (Vetec); | Cartuchos de Papel de filtro quantitativo – Whatman, diâmetro 185mm; |
| Éter de Petróleo P. A. (Vetec) | Analisador Elementar CHNS - O, modelo EA 1110 marca: Carlo Erba |

Com o intuito de determinar uma quantidade máxima aproximada para o total de matéria orgânica impregnada na argila ativada foi realizada uma calcinação do rejeito a 450°C em mufla. Essa determinação serviu para tomar um valor de referência mediante os teores de pigmentos extraídos por dessorção/extração.

3.2 Extração de pigmentos por solvente orgânico em Soxhlet

O princípio de extração em Soxhlet, Figura 7, assegura um contato íntimo da amostra matriz com o solvente extrator promovendo a dessorção da matéria a ser extraída. O método utilizado neste trabalho baseia-se no método EPA 4320 e pretendeu-se remover, por dessorção e extração, compostos orgânicos de óleo vegetal impregnados na argila ativada. Para isto tomou-se 10g do rejeito e, dentro de um cartucho de papel quantitativo, carregou-se para o extrator Soxhlet.

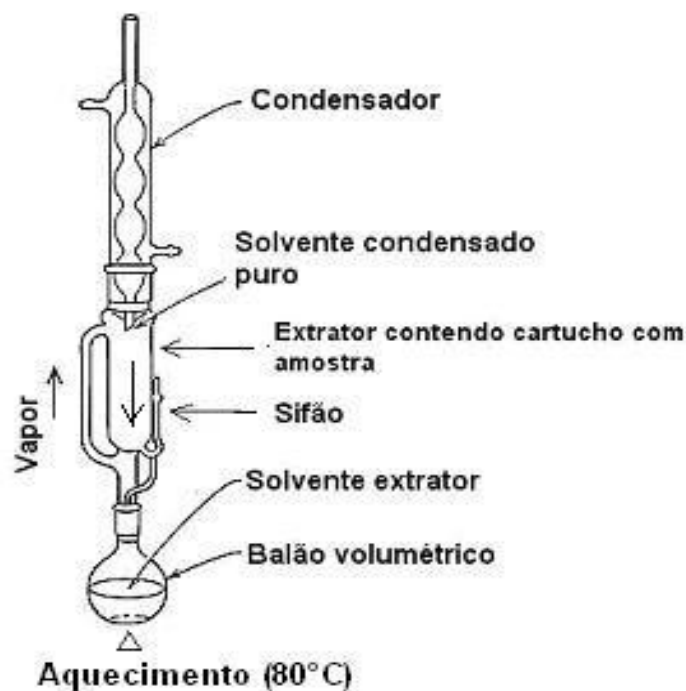


Figura 7 – Esquema simplificado de extração em sohxlet

Inicialmente foram realizados ensaios para selecionar o melhor solvente orgânico eluente para melhor remover os pigmentos impregnados. Tomando-se iguais quantidades de amostra, foram adicionados aos balões de 250ml um volume de 200ml de solvente (álcool etílico, hexano, éter de petróleo, éter de petróleo + álcool etílico e éter de petróleo + hexano), baseando-se na solubilidade dos pigmentos nesses solventes, e segundo a temperatura de ebulição de cada um deles. Operações de até 12 horas de contato sólido-líquido foram realizadas.

3.3 Remoção de pigmentos

A Figura 8 apresenta a montagem experimental utilizada:



Figura 8 – Extratores em série

Baseando-se na Tabela 1 verificou-se a melhor eficiência de remoção no álcool, os ensaios seguintes foram realizados no intuito de completar-se sua

capacidade máxima dessortiva, sendo observada a saturação do solvente após 12 horas de extração contínua.

Tabela 2 – Constantes físicas dos compostos orgânicos

| Compostos | M | Ponto de Fusão (°C) | Solubilidade |
|------------------|----------|----------------------------|--|
| Alfa caroteno | 886,35 | 187,5 | Éter etílico, álcool etílico, benzeno, clorofórmio |
| Beta-caroteno | 886,35 | 184 | Éter etílico, álcool etílico, acetona, benzeno |
| clorofila-a | 15,398 | 150 | Álcool etílico, éter etílico |
| clorofila-b | 947,09 | 120-30 | Álcool etílico, éter etílico |

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, 1993-1994

3.4 Recuperação do solvente

Finalizada a extração retirou-se o cartucho encaminhando-o à estufa para secagem eliminando o solvente residual na amostra tratada. O solvente que contém os pigmentos é então, recuperado da solução por aquecimento, enquanto os pigmentos concentram-se no fundo do balão.

Com o rejeito tratado devidamente livre do solvente, após secagem na estufa (100°C), uma alíquota é então encaminhada para realização de análise elementar, a qual é realizada em Analisador Elementar CHNS – O, modelo EA 1110 marca: Carlo Erba, utilizando cerca de 3mg da amostra. A análise elementar foi realizada no intuito de estudar a diminuição dos pigmentos no rejeito tratado. Sendo os pigmentos formados por grandes cadeias carbônicas

a sua diminuição foi verificada analisando a perda de carbono e hidrogênio da amostra do rejeito tratado.

Uma vez que a extração não altera a estrutura dos pigmentos não foi necessário realizar-se a análise elementar do resíduo extraído da amostra do rejeito.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Ensaio experimentais prévios foram necessários visando selecionar o melhor solvente eluente, tendo em vista a utilização de condições ótimas do processo, segundo propriedades do solvente, tais como: temperatura de ebulição e tempo de extração.

Os seguintes resultados, listados na Tabela 3, identificam a eficiência de remoção de matéria orgânica mediante análise elementar do rejeito tratado, comparando com o rejeito sem tratamento e a argila ativada *in natura* (isenta de óleo):

Tabela 3 – Extração de pigmentos com seleção do solvente para extração

| Solvente do tratamento | tempo de extração (h) | siglas | carbono (%) | hidrogênio (%) |
|---------------------------------|------------------------------|---------------|--------------------|-----------------------|
| rejeito sem tratamento | 0 | RS | 28,09 | 4,15 |
| álcool | 4 | A | 12,23 | 1,55 |
| hexano | 4 | H | 23,81 | 3,36 |
| éter de petróleo | 4 | E | 23,94 | 3,71 |
| éter de petróleo + álcool | 4 | EA | 15,43 | 2,10 |
| éter de petróleo + hexano | 4 | EH | 25,00 | 3,56 |
| argila ativada <i>in natura</i> | - | AA | 0,33 | 1,22 |

Na Figura 9, estão representados os resultados da Tabela 1.

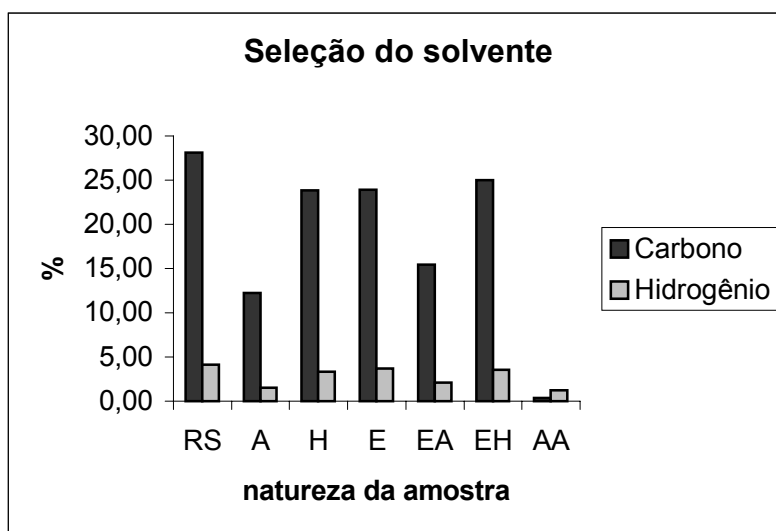


Figura 9 – Extração de pigmentos com diferentes solventes. Condições de tratamento do rejeito: amostra = 10g, solventes utilizados em seus referentes pontos de ebulição.

Uma análise visual das argilas é mostrada a seguir para efeito comparativo entre as amostras



Figura 10 – Argila ativada *in natura*



Figura 11 – Rejeito sem tratamento



Figura 12 – Rejeito tratado com álcool



Figura 13 – Rejeito tratado com álcool+hexano



Figura 14 – Rejeito tratado com hexano

Mediante os resultados experimentais obtidos verificou-se por análise elementar a melhor eficiência de remoção de matéria orgânica quando se aplicou etanol como solvente. Observou-se ainda visualmente, através da comparação dos tratamentos com os diferentes solventes, que o tratamento que produz um rejeito com cor mais próxima da argila ativada *in natura* é o tratamento com etanol (Figura 15).

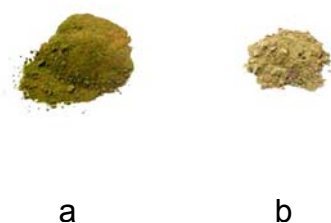


Figura 15 – Rejeito tratado com álcool (a) e argila ativada *in natura* (b).

4.1 EVOLUÇÃO CINÉTICA DE REMOÇÃO DE PIGMENTOS

Selecionado o solvente, foram realizados experimentos tendo em vista a quantificação cinética do processo de dessorção/extração dos pigmentos. Levou-se em consideração o tempo de extração total de 12 horas, tomando inicialmente intervalos de tempo curtos de 15 minutos, seguidos de intervalos mais espaçados de 2 horas.

Os resultados obtidos, correspondente a massas perdidas de argila e massas de resíduo formado na fase líquida estão expressos na Tabela 4 e representados na Figura 16.

4.1 EVOLUÇÃO CINÉTICA DE REMOÇÃO DOS PIGMENTOS

A Tabela 4 mostra a evolução cinética do processo de dessorção/extração.

Tabela 4 – Evolução cinética do processo de dessorção/extração
Condições de tratamento do rejeito: T = 78°C, solvente = etanol; Pressão Atmosférica

| tempo de extração (h) | terra suja (g) | terra tratada (g) | Resíduo (g) | Balanço (g) |
|-----------------------|----------------|-------------------|-------------|-------------|
| 0,0 | 10,00 | 10,00 | 0,00 | 10,00 |
| 0,25 | 10,00 | 8,32 | 1,58 | 9,90 |
| 0,50 | 10,00 | 7,95 | 2,02 | 9,97 |
| 0,75 | 10,00 | 7,85 | 2,07 | 9,92 |
| 1,00 | 10,00 | 7,15 | 2,83 | 9,97 |
| 1,25 | 10,00 | 6,99 | 3,01 | 10,00 |
| 1,50 | 10,00 | 6,87 | 3,11 | 9,98 |
| 2,00 | 10,00 | 6,84 | 3,11 | 9,96 |
| 4,00 | 10,00 | 6,56 | 3,27 | 9,83 |
| 6,00 | 10,00 | 6,54 | 3,30 | 9,84 |
| 8,00 | 10,00 | 6,33 | 3,35 | 9,68 |
| 10,00 | 10,00 | 6,26 | 3,36 | 9,62 |
| 12,00 | 10,00 | 6,25 | 3,43 | 9,68 |

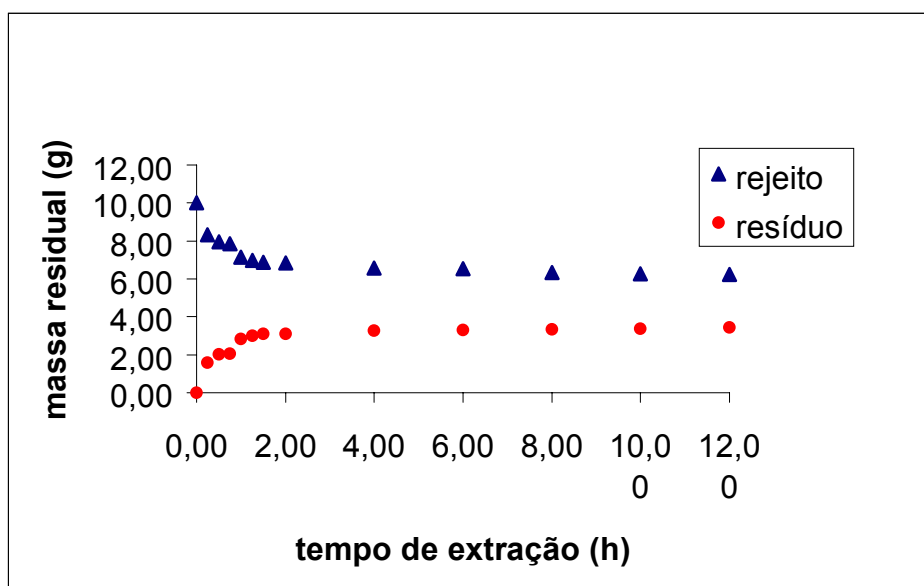


Figura 16 – Evolução cinética de remoção de pigmentos de óleo vegetal de argilas ativadas. Condições: rejeito = 10g, solvente = 60ml, razão mássica rejeito/solvente = 1/20, T=78°C.

Verificou-se na Figura 16 que a partir de duas horas de contato líquido-sólido, os teores de pigmento nas fases líquida e sólida (argila) tendem a um equilíbrio cinético. Há nítida estabilização, devendo ocorrer equilíbrio de repartição entre as fases. Entre 0 e 2 horas se caracteriza o processo cinético. Observa-se que de 2 horas em diante a massa de pigmentos retidos no rejeito não pode ser mais extraída, representando aproximadamente cerca de 3,40g por 10,0g do rejeito. É possível que os pigmentos estejam adsorvidos irreversivelmente na superfície dos poros da argila ativada, formando uma camada superficial, onde suas moléculas (clorofila e carotenos) estão adsorvidas segundo interações do tipo químicas. Os pigmentos removidos (3,4g/10g do rejeito) possivelmente constam de camadas superiores adsorvidas fisicamente sobre as primeiras camadas, razão pela qual puderam ser removidos em até 2 horas de operação. Os resultados mais detalhados obtidos neste intervalo estão representados na Figura 17:

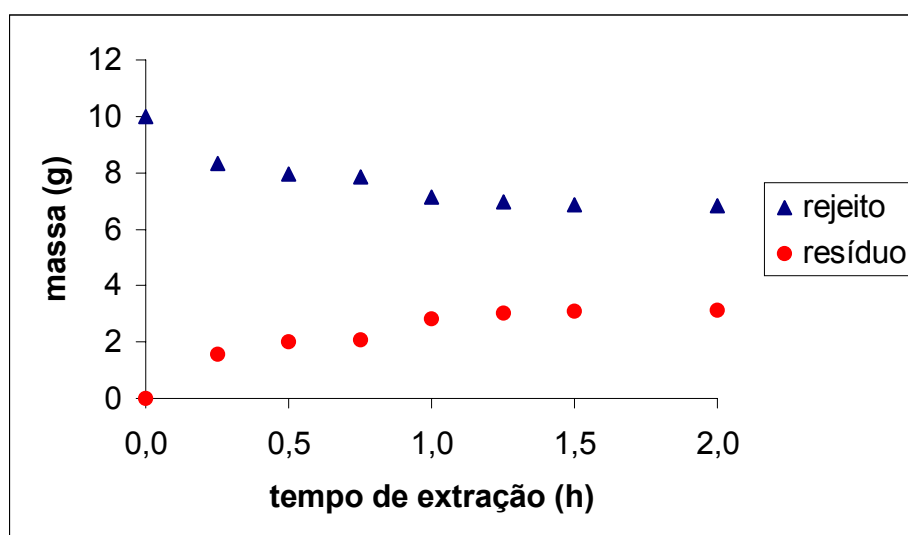


Figura 17 – Evolução cinética de remoção de pigmentos de óleo vegetal de argilas ativadas. Condições: rejeito = 10g, solvente = 60ml, razão mássica rejeito/solvente = 1/20, T=78°C.

4.2 VERIFICAÇÃO DA PERDA DE MATÉRIA ORGÂNICA POR ANÁLISE ELEMENTAR

Para verificação da perda de matéria orgânica por remoção de pigmentos foram realizadas análises elementares das amostras dos rejeitos tratados nos intervalos de tempo do processo cinético de dessorção/extração com solvente. Segundo esta análise é possível quantificar percentuais de carbono e hidrogênio na remoção de pigmentos da argila. Os resultados das determinações encontram-se dispostos na Figura 18:

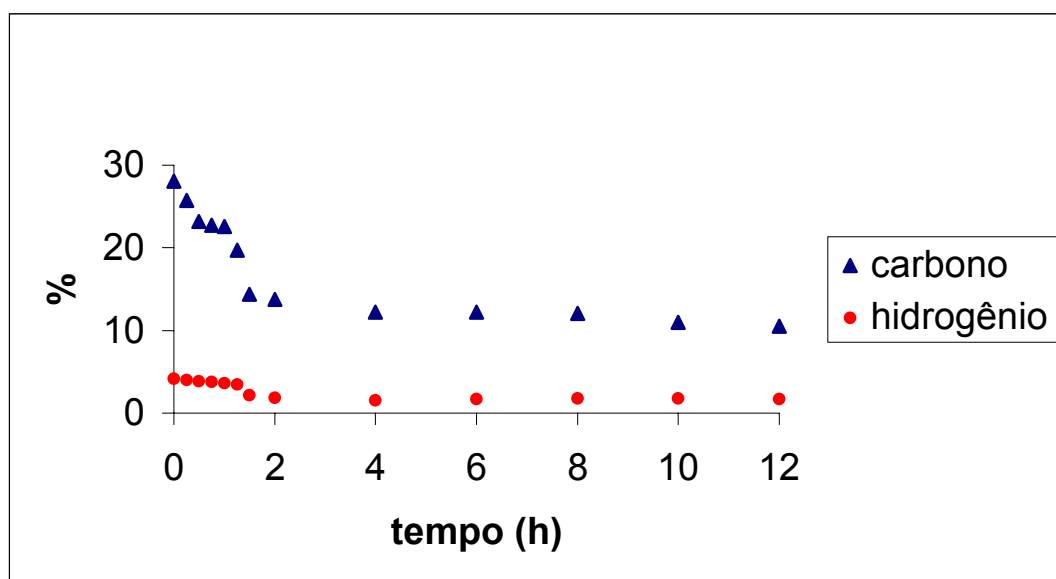


Figura 18 – Evolução cinética da remoção de pigmentos de óleos vegetais de argilas ativadas em teores de carbono e hidrogênio. Condições: rejeito = 10g, solvente = 60ml, razão mássica rejeito/solvente = 1/20, T=78°C.

Na seqüência da evolução cinética do processo, agora expresso em termos de percentual de carbono e hidrogênio se estabelece que a partir de

duas horas o sistema se estabiliza. Entre $t=0$ e $t=2h$, há uma clara diminuição dos teores de carbono e hidrogênio, indicando redução de teores dos pigmentos no interior do rejeito.

Os pigmentos clorofílicos e carotênicos possuidores de conteúdos de carbono e hidrogênio, têm suas remoções caracterizadas. Os teores de hidrogênio em níveis mais baixos são justificados por sua massa ser pequena comparada aos demais constituintes dos pigmentos.

MODELAGEM MATEMÁTICA

5. MODELAGEM FENOMENOLÓGICA

5.1 MODELAGEM FENOMENOLÓGICA DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE PIGMENTOS DE ÓLEO VEGETAL ADSORVIDOS EM ARGILA

5.1.1 Avaliação do Processo Descontínuo de Dessorção/Extração do Pigmento

Os pigmentos retidos em argila ativada, resultado de suas adsorções do óleo vegetal, constituem fator de elevação de rejeito sólido. Suas remoções são realizadas via extração dessortiva com solvente. Segundo este processo mantém-se contato do rejeito contendo pigmento com um solvente que o solubilize. Durante a interação são admitidas

as ocorrências das seguintes etapas:

dessorção do pigmento adsorvido na superfície do rejeito e sua dissolução no meio líquido contido no sólido;

repartição do pigmento entre o líquido contido no interior do rejeito e aquele externo à estrutura porosa do sólido;

transferência de massa da superfície externa do sólido para o seio do líquido que circunda o sólido.

Com base nos fenômenos inerentes as etapas descritas são representados a taxa de dessorção do pigmento ($r_p' g_{PIGMENTO} / g_{ARGILA}$), o equilíbrio de partição do pigmento sólido/líquido (α_p) e o fluxo volumétrico de massa do pigmento do sólido para o seio do líquido ($N_p g_{PIGMENTO} / cm^3.s$). De forma esquemática descreve-se a fenomenologia citada na (Figura 19).

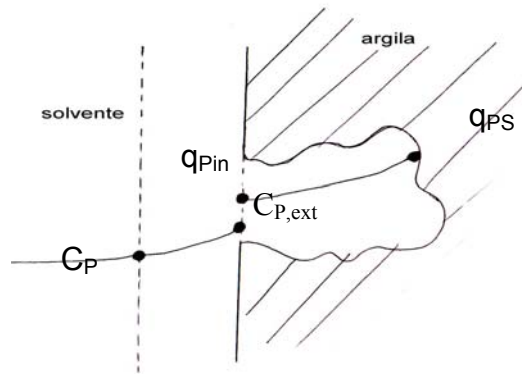


Figura 19 – Descrição esquemática das etapas de remoção de pigmentos por dessorção/extração com solvente.

Com base na ocorrência das etapas descritas identificam-se de forma quantitativa os fenômenos decorrentes:

$$r_P' = k_d (q_{Ps} - K_A q_{Pin}) \quad [s^{-1}] \quad (1)$$

$$C_{P,ext} = \alpha_P q_{Pin} \rho_{ARG} \quad (2)$$

$$N_P = a_{SL} k_{SL} (C_{P,ext} - C_P) \quad \left[\frac{g_P}{cm^3 \cdot s} \right] \quad (3)$$

nas quais k_d , K_A , α_P , a_{SL} e k_{SL} são respectivamente, a constante de dessorção do pigmento, a constante de equilíbrio de adsorção do pigmento, o coeficiente de repartição do pigmento, a área interfacial sólido-líquido e coeficiente de transferência de massa do pigmento, enquanto q_{Ps} , q_{Pin} , $C_{P,ext}$ e C_P são respectivamente, as concentrações do pigmento na superfície do rejeito, no interior dos poros do rejeito, na superfície externa do rejeito e no seio do solvente.

Considerando regime estacionário entre as etapas cinéticas de dessorção e transferência de massa, escreve-se:

$$N_P = \rho_{ARG} \cdot r_P' = r_P \quad (4)$$

Assim, expressando-se os parâmetros representativos das etapas em forma de resistências tem-se:

$$r_P = \frac{C_{P,ext} - C_P}{a_{SL} k_{SL}} = \frac{q_{Ps} - K_A q_{Pin}}{\rho_{ARG} k_d} \quad \left[\frac{g_P}{cm^3 \cdot s} \right] \quad (5)$$

Introduzindo-se a relação de repartição Equação (2) e combinando os termos da igualdade Equação (5) na forma de proporções obtém-se a seguinte expressão:

$$r_P = \rho_{ARG} \left[\frac{1}{a_{SL} k_{SL}} + \frac{1}{K_A k_d} \right]^{-1} \left(\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}} \right) \quad \left[\frac{g_P}{cm^3 \cdot s} \right] \quad (6)$$

A equação 6 representa a taxa de retirada do pigmento do rejeito para o meio líquido solvente com o qual o sólido mantém contato.

Estabelecida uma lei cinética de remoção do pigmento torna-se possível representar a evolução cinética do processo de dessorção/extração praticado no presente trabalho.

5.1.2 Avaliação do Processo Transiente de Dessorção/Extração de Pigmento

A Figura 20 representa um esquema simplificado do processo de extração em Soxhlet:

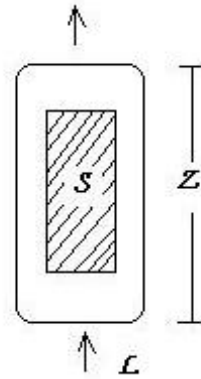


Figura 20 – Esquema simplificado do processo de extração

Visto que se faz o contato do líquido solvente com o sólido em extratores Soxhlet admite-se que esta operação, em relação ao sólido, seja do tipo descontínua, sendo o volume de líquido (V_L) mantido constante, com a massa do rejeito (argila impregnada) (m_{ARG}) sob operação em batelada. Assim, para a avaliação do processo efetua-se um balanço de massa para o pigmento removido do sólido pelo líquido (Equação 7).

$$m_{ARG} \cdot r_P' = V_L \frac{dC_P}{dt} \quad (7)$$

Introduzindo-se a Equação 6 nesta equação de balanço obtém-se:

$$\frac{m_{ARG}}{V_L} \frac{1}{\rho_{ARG}} \beta \rho_{ARG} \left(\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}} \right) = \frac{dC_P}{dt} \quad (8)$$

$$\text{na qual: } \beta = \left[\frac{1}{a_{SL} k_{SL} \alpha} + \frac{1}{\rho_{ARG} K_A k_d} \right]^{-1}$$

No decorrer do processo é estabelecido que: $[(q_{P0} - q_P)m_{ARG}/V_L] = C_P$,
tratando-se de relação que pode ser introduzida na Equação 8, resultando a seguinte
equação diferencial:

$$-\frac{1}{\beta} \frac{dq_{Ps}}{dt} = \left(\frac{1}{K_A} + \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} \right) q_{Ps} - \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} q_{Ps0} \quad (9)$$

A solução desta equação diferencial, sob a condição inicial $t = 0$; $q_{Ps} = q_{Ps0}$, se
apresenta na seguinte forma:

$$\ln \frac{q_{Ps} - \eta}{q_{Ps0} - \eta} = -\xi t \quad (10)$$

onde: $\xi = -\beta \lambda$ (ver apêndice)

ou na forma exponencial:

$$q_{Ps} = \eta + q_{Ps0} (1 - \eta) \exp(\xi t) \quad (11)$$

A equação 11 representa a perda de pigmento do interior do rejeito.

Avaliado como contínuo, o processo de dessorção/extração de pigmentos retidos em argila ativada de óleos vegetais é submetido a uma análise quantitativa tomando como referência o teor de pigmento na fase líquida solvente. Este, escoando ascendentemente com velocidade \underline{u} , faz contato com o leito de argila, removendo teores de pigmento após interação líquido-sólido desde a base do leito até o topo deste.

O escoamento da fase líquida é admitido do tipo convectivo pistonado. O balanço de massa para o componente pigmento (p) na fase líquida é transiente, visto que suas características dessortivas o introduzem na fase fluida proveniente da fase sólida.

Tomando o balanço para a fase líquida, tem-se:

$$-u \frac{\partial C_P}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \rho_{ARG} r_P' = \varepsilon \frac{\partial C_P}{\partial t} \quad (12)$$

Para as dadas condições iniciais e de contorno:

$$t = 0, C_P = 0; z = Z, C_P = C_P(t)$$

Tomando a Equação 6 e aplicando a relação

$$[(q_{P0} - q_P) m_{ARG} / V_L] = C_P, \text{ e substituindo-a na Equação 12 do balanço de}$$

massa, na fase fluida, tem-se:

$$-u \frac{\partial C_P}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \rho_{ARG} \beta [\psi - \varphi C_P] = \varepsilon \frac{\partial C_P}{\partial t} \quad (13)$$

$$\text{na qual : } \psi = \frac{q_{P0}}{K_A} \text{ e } \varphi = \left(\frac{V_L C_P}{K_A m_{ARG}} + \frac{1}{\alpha} \right).$$

Aplicando o método de transformada de Laplace (Apêndice A), tem-se como solução geral:

$$C_P(z, t) = \frac{A}{\lambda'} [1 - \exp(-\omega t)] + M \cdot \exp(-\lambda' \tau) \delta(t - \tau) \quad (14)$$

$$\text{na qual: } A = (1 - \varepsilon) \rho_{ARG} \beta \psi \text{ e } \lambda' = (1 - \varepsilon) \rho_{ARG} \beta \varphi$$

a qual sob aplicação da condição $t = 0$; $C_p = 0$ e $z = L$ (comprimento do cartucho) resulta:

$$C_p(t) = \frac{A}{\lambda'} [1 - \exp(-\omega t)] \quad (15)$$

na qual: $\omega = \frac{\lambda'}{\varepsilon}$

As Equações 11 e 15 representam as evoluções das concentrações do pigmento no leito de sólido e na fase líquida eluente.

VALIDAÇÃO DO MODELO

6. VALIDAÇÃO DO MODELO

6.1 VALIDAÇÃO DO MODELO E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Os parâmetros $a_{SL}k_{SL}$, α e k_d , representativos das etapas envolvidas no processo de remoção de pigmentos de óleos vegetais do rejeito da clarificação, caracterizam de forma quantitativa os efeitos de transferência de massa do pigmento do sólido para o líquido eluente, o equilíbrio de partição deste pigmento entre a argila e o álcool, e a velocidade de desorção do pigmento.

Resultante da descrição do comportamento cinético do processo de remoção do pigmento, através do modelo elaborado e aplicado aos resultados experimentais foram quantificados valores de $a_{SL}k_{SL} = 1,10 \pm 0,05 \text{ s}^{-1}$; $\alpha = 0,42 \pm 0,02$ e $k_d = 4,57 \pm 0,23 \text{ s}^{-1}$.

Sendo, os valores acima calculados mediante as seguintes equações:

$$\text{Área Interfacial} \quad a = \frac{6w}{\rho_p d_p}$$

$$\text{Coeficiente de transferência de massa} \quad \frac{k}{\mu L} Sc^{1/3} = 1,48 Re^{-0,52} \quad (\text{EVAN, 1953})$$

e a constante de desorção foi obtida mediante conhecimento da constante de adsorção $k_a = 0,67 \text{ cm}^3/\text{g.s}$ (PORTO, 2000)

Tais quantificações indicam a possibilidade de repartição do pigmento no sentido de sua dissolução na fase líquida alcoólica, isto ocorrendo com velocidades específicas que denotam maiores resistências relativas à etapa de

transferência de massa quando comparada à dessorção do pigmento da superfície do rejeito. A resistência à dessorção do pigmento, na superfície da argila, é cerca de quatro vezes inferior à resistência à transferência de massa do pigmento do sólido para o seio do solvente alcoólico. As baixas vazões praticadas no extrator, decorrentes do escoamento por inundação do leito fixo de argila, conduzem a significantes efeitos de resistências ao transporte do pigmento do sólido para o líquido solvente.

As interações adsorptivas, relativamente fracas, dos componentes do pigmento com o sólido podem ser explicadas em associação com a impossibilidade de remoção de uma quantidade fixa de pigmento após 2 horas de contato líquido-sólido. A quantidade removida na primeira etapa do processo ($t \leq 2h$) constitui camada de pigmento possivelmente adsorvido por fisissorção, enquanto o restante não removido, pode ser interpretado do ponto de vista das propriedades adsorptivas da argila ativada Tonsil e destacando as atividades funcionais dos componentes clorofílicos e carotênicos do pigmento, que interagem nas camadas mais superficiais da argila. Sob efeito do solvente o equilíbrio de adsorção é deslocado, favorecendo a dessorção.

A Figura 21 a seguir descreve a evolução cinética do comportamento do pigmento, segundo sua dessorção/extração do rejeito até o seio do fluido. A curva representativa do modelo ajusta-se bem aos dados experimentais, com precisão quantificada por um desvio médio de 0,02. É possível observar um decréscimo rápido do teor de pigmento retido na argila durante as duas primeiras horas de contato líquido-sólido. Após este tempo constata-se que não é possível mais remover os pigmentos, como mencionado na seção 4.1 referente à Figura 17. Devido a uma ligação muito forte entre o pigmento e a

superfície do poro da argila ativada pode-se crer que se trata a ocorrência de adsorção química irreversível, justificada pelas características adsorptivas do sólido e pela funcionalidade química dos componentes (clorofila e caroteno, Figuras. 4 e 5). Resta no adsorvente a uma massa de $0,13 \text{ g}_{\text{Pig.}} \cdot \text{g}_{\text{ARG.}}^{-1}$ (valor estimado com base na massa de matéria orgânica obtida pela calcinação de 4,7g, ou seja, $0,47 \text{ g}_{\text{Pig.}} \cdot \text{g}_{\text{ARG.}}^{-1}$ diminuído da massa removida por extração/dessorção de 3,4g ou $0,34 \text{ g}_{\text{Pig.}} \cdot \text{g}_{\text{ARG.}}^{-1}$) denotando reduções de 34% na massa do rejeito e 72% do teor inicial de matéria orgânica do rejeito.

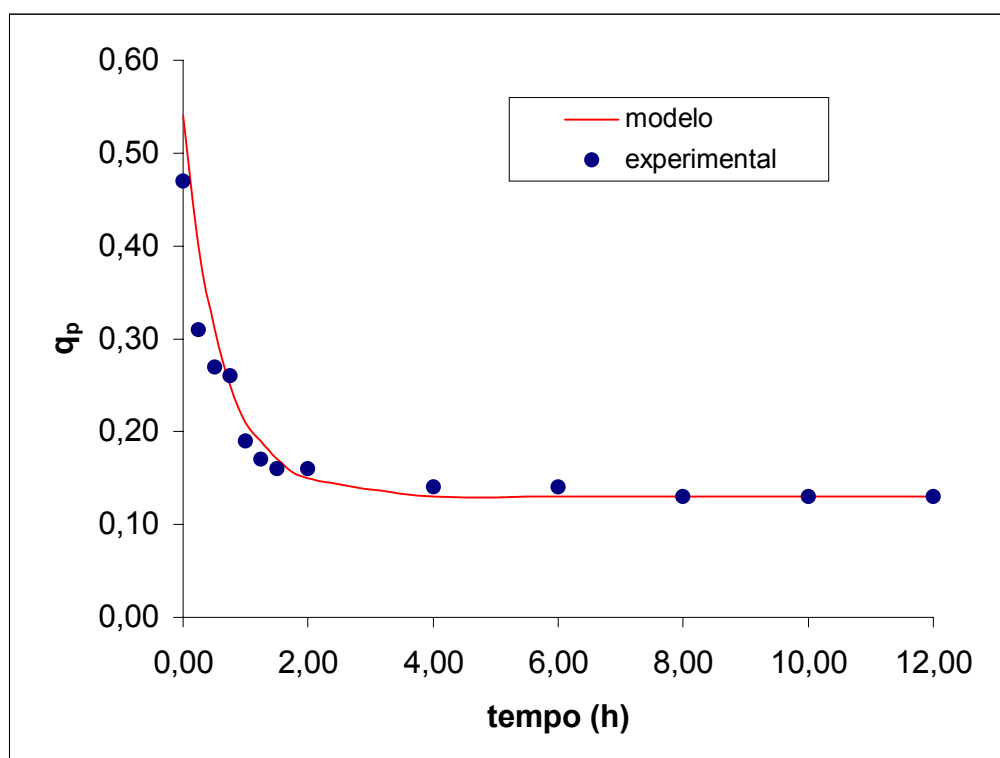


Figura 21 – Representação da evolução cinética da remoção do teor de pigmento da fase sólida argila.

Condições: argila = 10g, solvente = 60ml, razão mássica argila/solvente = 1/6, T=78°C.

Na figura 22 está descrito o comportamento cinético da remoção do pigmento para o seio do fluido, referenciando-se à concentração do pigmento na saída do leito fixo do rejeito contido no extrator. Comparam-se as previsões

do modelo proposto com os valores obtidos experimentalmente no topo do leito de sólido. Observa-se uma rápida evolução cinética durante as duas primeiras horas de experimento atingindo-se concentrações de $0,076\text{g}_{\text{pig}}\text{ cm}^{-3}$. De modo similar ao ajuste observado para a descrição fornecida pelo modelo para a remoção a partir da fase sólida, obteve-se um bom ajuste entre os dados experimentais e àqueles do modelo elaborado para a fase líquida em escoamento com precisão quantificada por um desvio médio de 0,004.

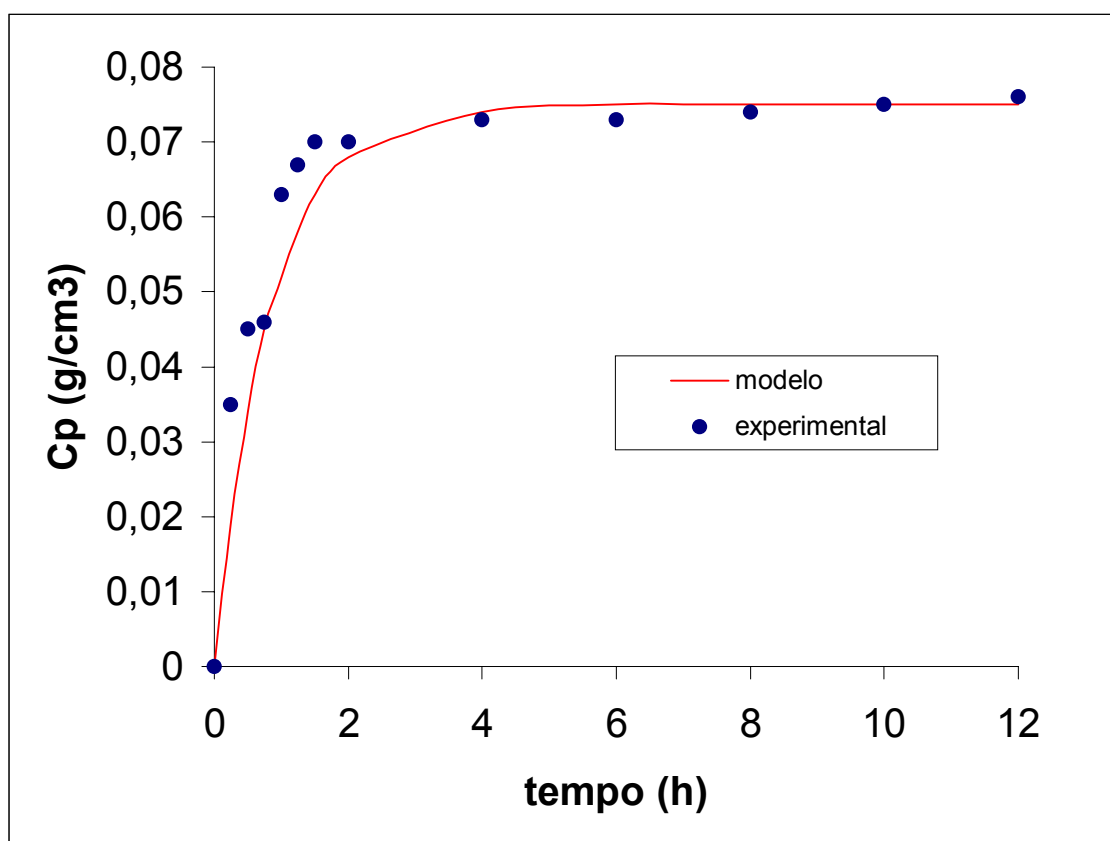


Figura 22 – Representação da evolução cinética do acréscimo do teor de pigmento na fase líquida eluente etanol.

Condições: argila = 10g, solvente = 60ml, razão mássica argila/solvente = 1/6, T=78°C.

CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Tendo em vista o tratamento de rejeitos sólidos da indústria de óleos vegetais, procedentes da etapa de clarificação por remoção de pigmento, procedeu-se desenvolvimento de um processo de dessorção/extração com solvente. Na direção da viabilização de reutilização do adsorvente e da aplicação do resíduo de pigmento removido, buscou-se quantificar o processo via análise referenciada às fases sólida e líquida.

Seqüências de procedimentos experimentais em operações consideradas descontínuas para a fase sólida e contínua para a fase líquida deram origem à seleção de um solvente eluente, com base na maior capacidade de remoção da fase sólida para a fase líquida. Sob operações com refluxo em leito fixo (Soxhlet) o solvente etanol tem capacidade de remoção de pigmento de cerca de 12% superior à mesma de éter e hexano.

O processo de remoção com o solvente eluente selecionado teve sua evolução cinética caracterizada através de determinações dos teores de pigmentos restantes na fase sólida e daqueles removidos pela fase líquida. Constata-se que até 2 horas de contato líquido-sólido atinge-se aproximadamente 34% de redução de massa do rejeito, significando uma remoção de cerca de 72% de pigmento adsorvido na argila adsorvente.

A avaliação quantitativa do processo é realizada segundo a elaboração de um modelo fenomenológico que aborda as operações descontínuas para a fase sólida e contínua para a fase líquida. Efeitos de dessorção de pigmento (k_d), equilíbrio de partição líquido-sólido (α) e transferência de massa ($a_{SL}k_{SL}$)

são considerados, os quais sob ajuste aos dados experimentais conduzem aos valores de seus parâmetros representativos de $k_d=0,0154s^{-1}$, $\alpha=0,42$, $a_{SL}k_{SL}=1,10s^{-1}$.

No processo dinâmico global a etapa limitante do ponto de vista cinético é a transferência de massa do pigmento do sólido para o líquido eluente. A resistência à transferência de massa é aproximadamente 5 vezes superior à dessorção física do pigmento.

A extrapolação do processo estudado pode recorrer a utilização dos sistemas de extração do óleo vegetal de sementes oleaginosas. Em escalas elevadas estes sistemas são capazes de tratar as crescentes cargas de rejeitos de pigmentos acumulados na indústria de refino de óleo vegetal. Assim, segundo a avaliação feita neste desenvolvimento, de uma tonelada de rejeito podem ser removidos cerca de 340kg de resíduo com teor de pigmento.

Ciente da importância deste trabalho e tendo em vista as perspectivas de seu desenvolvimento é possível propor as seguintes atividades futuras:

- caracterização completa do resíduo de pigmentos
- extrapolação do processo com o uso de extratores em série;
- estudo do resíduo removido, viabilizando seu possível uso como biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMOS, A. J., et al, Manual de industrias de los alimentos (1969)

CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *Journal of Chromatography A*, 881 (2001) 131-148.

EVAN, J.G. C., and GERALD, C. F., Mass Transfer from Benzoic Acid Ganules to Water in Fixed and Fluidized Beds at Low Reynolds numbers, *Chem. Eng. Progr.*, v. 49, n. 3, p. 135, 1953

DELANEY, K, A. Effective adsorption bleaching. Conferência proferida na Harshaw/ Filtol Partnership, agosto de 1984.

GOMIDE, R, Operações Unitárias (1988) Edição do autor.

GRIM, R. E. Relation of the composition to the properties of clays. Jour. Amer. Ceram. n. 22, p. 141-151, 1939.

GRIM, R. E. Applied Clay Mineralogy. New York, Mc Graw – Hiee Book Co. 1962

HARROW, B., MAZUR, A., Tratado de Bioquímica, p. 284-286, 349-353, 1967

ROCHA, Jaime de Almeida, E. A.; Elaiotecnia (1950)

KARRER, Pablo. Tratado de Química Orgânica, p. 818-822/880-884, 1941

KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, v. 25, 1998

KLINEFELTER, T. A. Methods used in evaluating adsorbent clays. U. S. Bureau of Mines Information Circular, Washington, 1948.

NUTTING, P. G. Adsorbent clays, their distribution properties production and uses. U.S. Geol. Survey Bull, Washington, 929E, p. 127, 1943.

Mandarino, A, e Roessing, C., Tecnologia de óleo de soja (Embrapa) 2001

MORETTO, E., Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Varela Editora e Livraria – São Paulo, 1998.

PORTO, L. M., Modelo Cinético de adsorção para o descoramento do óleo de soja. III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, p. 167-175, 2000

RICH, A. D., Some basics factors in the bleaching of fatty oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 41, p. 315-321,1964.

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de Argilas Aplicadas às Argilas Brasileiras, v. 1 Fundamentos, p. 148, 661, 1975. STOURDZÉ, Y. S. As argilas descorantes e sua ativação. Ministério do Trabalho Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, 1941.

ANEXOS

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DESCONTÍNUO DE DESSORÇÃO/EXTRAÇÃO DO PIGMENTO

Com base na ocorrência das etapas descritas identificam-se de forma quantitativa os fenômenos decorrentes:

$$r_p' = k_d (q_{Ps} - K_A q_{Pin}) \quad (1)$$

$$C_{P,ext} = \alpha_P q_{Pin} \rho_{ARG} \quad (2)$$

$$N_P = a_{SL} k_{SL} (C_{P,ext} - C_P) \quad (3)$$

Considerando regime estacionário entre as etapas cinéticas de desSORÇÃO e transferência de massa, escreve-se:

$$N_P = \rho_{ARG} r_p' = r_p \quad (4)$$

Assim, expressando-se os parâmetros representativos das etapas em forma de resistências tem-se:

$$r_p = a_{SL} k_{SL} (C_{P,ext} - C_P) = \rho_{ARG} \cdot k_d (q_{Ps} - K_A q_{Pin})$$
$$r_p = \frac{C_{P,ext} - C_P}{\frac{1}{a_{SL} k_{SL}}} = \frac{q_{Ps} - K_A q_{Pin}}{\frac{1}{\rho_{ARG} k_d}} \quad (5)$$

Introduzindo-se a relação de repartição (2) e combinando os termos da igualdade (5) na forma de proporções consegue-se a seguinte expressão:

$$r_p = \frac{C_{P,ext} - C_P}{1} = \frac{q_{Ps} - K_A q_{Pin}}{1} \quad \begin{array}{l} : K_A \\ : K_A \end{array} \quad (A1)$$

$$\frac{a_{SL} k_{SL}}{\rho_{ARG} k_d}$$

$$r_p = \frac{\alpha q_{Pin} \rho_{ARG} - C_P}{1} : \alpha \rho_{ARG} = \frac{q_{Ps} - q_{Pin}}{K_A} \frac{1}{\rho_{ARG} K_A k_d} \quad (A2)$$

$$a_{SL} k_{SL}$$

$$r_p = \frac{q_{Pin} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}}}{1} = \frac{\frac{q_{Ps}}{K_A} - q_{Pin}}{1} \quad (A3)$$

$$a_{SL} k_{SL} \alpha \rho_{ARG} \quad \rho_{ARG} K_A k_d$$

$$r_p = \frac{\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}}}{1} + \frac{1}{\rho_{ARG} K_A k_d} \quad (A4)$$

$$a_{SL} k_{SL} \alpha \rho_{ARG}$$

$$r_p = \frac{\rho_{ARG}}{1} \frac{1}{a_{SL} k_{SL} \alpha} \left(\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}} \right) + \frac{1}{K_A k_d} \quad (A5)$$

$$r_p = \rho_{ARG} \left[\frac{1}{a_{SL} k_{SL}} + \frac{1}{K_A k_d} \right]^{-1} \left(\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}} \right) \quad (6)$$

AVALIAÇÃO DO PROCESSO CONTÍNUO TRANSIENTE DE DESSORÇÃO/EXTRAÇÃO DE PIGMENTO

Para a avaliação do processo efetua-se um balanço de massa para o pigmento removido no sólido e mantido no líquido.

$$m_{ARG} \cdot r_P' = V_L \frac{dC_P}{dt} \quad (7)$$

Introduzindo-se a equação 6 nesta equação de balanço obtém-se:

$$m_{ARG} \cdot \frac{1}{\rho_{ARG}} r_P = V_L \frac{dC_P}{dt} \quad (A6)$$

$$\frac{m_{ARG}}{V_L} \frac{1}{\rho_{ARG}} \beta \rho_{ARG} \left(\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}} \right) = \frac{dC_P}{dt} \quad (8)$$

na qual:

No decorrer do processo é estabelecido que: $[(q_{P0} - q_P) m_{ARG} / V_L] = C_P$, a qual pode ser introduzida na equação 8, resultando a seguinte equação diferencial:

$$\frac{m_{ARG}}{V_L} \cdot \beta \left(\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \left((q_{Ps0} - q_{Ps}) \frac{m_{ARG}}{V_L} \right) \right) = \frac{dC_P}{dt} \quad (A7)$$

$$\frac{m_{ARG}}{V_L} \beta \frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{\beta}{\alpha \rho_{ARG}} \left(\frac{m_{ARG}}{V_L} \right)^2 (q_{Ps0} - q_{Ps}) = \frac{dC_P}{dt} \quad (A8)$$

$$\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} q_{Ps0} + \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} q_{Ps} = \frac{V_L}{\beta m_{ARG}} \frac{dC_P}{dt} \quad (A9)$$

$$\left(\frac{1}{K_A} + \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} \right) q_{Ps} - \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} q_{Ps0} = \frac{V_L}{\beta m_{ARG}} \frac{dC_P}{dt} \quad (A10)$$

$$\lambda q_{Ps} - \eta = \gamma \frac{dC_P}{dt} \quad (A11)$$

onde:

$$\lambda = \left(\frac{1}{K_A} + \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} \right) \quad \eta = \left(\frac{q_{Ps0}}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} \right) \quad \text{e} \quad \gamma = \left(\frac{V_L}{\beta m_{ARG}} \right)$$

Aplicando a condição de C_P mencionada anteriormente na equação acima, fica:

$$\lambda q_{Ps} - \eta = \gamma \frac{d[(q_{Ps0} - q_{Ps}) m_{ARG} / V_L]}{dt} \quad (A12)$$

$$\lambda q_{Ps} - \eta = \gamma \frac{m_{ARG}}{V_L} \frac{d(q_{Ps0} - q_{Ps})}{dt} \quad (A13)$$

$$\lambda q_{Ps} - \eta = -\gamma \frac{m_{ARG}}{V_L} \frac{dq_{Ps}}{dt} \therefore \gamma = \frac{V_L}{\beta m_{ARG}} \quad (\text{A14})$$

$$\lambda q_{Ps} - \eta = -\frac{1}{\beta} \frac{dq}{dt} \quad (\text{A15})$$

$$-\frac{1}{\beta} \frac{dq_{Ps}}{dt} = \left(\frac{1}{K_A} + \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} \right) q_{Ps} - \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \frac{m_{ARG}}{V_L} q_{Ps0} \quad (9)$$

A solução desta equação diferencial, sob a condição inicial $t=0$; $q_{Ps}=q_{Ps0}$, se apresenta na seguinte forma:

$$\lambda q_{Ps} - \eta = -\frac{1}{\beta} \frac{dq_{Ps}}{dt} \quad (\text{A16})$$

$$\frac{dq_{Ps}}{\lambda q_{Ps} - \eta} = -\beta dt ; \text{ integrando, obtém-se:}$$

$$\frac{1}{\lambda} \ln \frac{q_{Ps} - \eta}{q_{Ps0} - \eta} = -\beta t \quad (\text{A17})$$

$$\ln \frac{q_{Ps} - \eta}{q_{Ps0} - \eta} = -\beta \lambda t \quad (\text{A18})$$

$$-\ln \left[\frac{q_{Ps} - \frac{m_{ARG} q_{Ps0}}{\alpha V_L}}{q_{Ps0} \left(1 - \frac{m_{ARG}}{\alpha V_L} \right)} \right] = \frac{\left(\frac{1}{K_A} + \frac{m_{ARG}}{\alpha V_L} \right)}{\left(\frac{1}{\alpha a_{SL} k_{SL}} + \frac{1}{\rho_{ARG} K_A k_d} \right)} t \quad (10)$$

$$\ln \frac{q_{Ps} - \eta}{q_{Ps0} - \eta} = -\xi t \quad \text{onde: } \xi = -\beta \lambda \quad (\text{A19})$$

ou na forma exponencial:

$$q_{Ps0} = \frac{m_{ARG} q_{Ps0}}{\alpha V_L} + q_{Ps0} \left(1 - \frac{m_{ARG}}{\alpha V_L} \right) \exp \left[\frac{\left(\frac{1}{K_A} + \frac{m_{ARG}}{\alpha V_L} \right)}{\left(\frac{1}{\alpha \alpha_{SL} k_{SL}} + \frac{1}{\rho_{ARG} K_A k_d} \right)} t \right] \quad (11)$$

$$q_{Ps} = \eta + q_{Ps0} (1 - \eta) \exp(\xi t) \quad (A20)$$

O escoamento da fase líquida é admitido do tipo convectivo pistonado. O balanço de massa para o componente pigmento (p) na fase líquida é transiente, visto suas características dessortivas que o introduzem na fase fluida proveniente da fase sólida.

Tomando o balanço para a fase líquida, temos:

$$-u \frac{\partial C_P}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \rho_{ARG} r_P' = \varepsilon \frac{\partial C_P}{\partial t} \quad (12)$$

Tomando a equação 6 e aplicando a condição

$[(q_{Ps0} - q_{Ps}) m_{ARG} / V_L] = C_P$, obtemos:

$$r_P = \beta \rho_{ARG} \left(\frac{q_{Ps}}{K_A} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}} \right) \quad \frac{(q_{Ps0} - q_{Ps}) m_{ARG}}{V_L} = C_P \Rightarrow q_{Ps} = -\frac{V_L}{m_{ARG}} C_P + q_{Ps0}$$

⇓

$$r_P = \beta \rho_{ARG} \left[-\frac{V_L C_P}{m_{ARG} K_A} + \frac{q_{Ps0}}{K_A} - \frac{C_P}{\alpha \rho_{ARG}} \right] \quad (A21)$$

$$r_P = \beta \rho_{ARG} \left[\frac{q_{Ps0}}{K_A} - \left(\frac{V_L}{K_A m_{ARG}} + \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \right) C_P \right] \quad (A22)$$

$$r_P = \beta \rho_{ARG} [\psi - \varphi C_P] \quad (A23)$$

onde: $\psi = \frac{q_{Ps0}}{K_A}$ e $\varphi = \left(\frac{V_L C_P}{K_A m_{ARG}} + \frac{1}{\alpha \rho_{ARG}} \right)$

Substituindo na equação 12 do Balanço de Massa, na fase fluida, teremos:

$$-u \frac{\partial C_P}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \rho_{ARG} \beta [\psi - \varphi C_P] = \varepsilon \frac{\partial C_P}{\partial t} \quad (13)$$

Aplicando Laplace, tem-se:

$$-u \frac{\partial C_P(S)}{\partial z} + (1 - \varepsilon) \left[\frac{\rho_{ARG} \beta \psi}{S} - \rho_{ARG} \beta \varphi C_P(S) \right] = \varepsilon S C_P(S) - \cancel{C_P(t=0)} \quad (A24)$$

$$-u \frac{dC_P(S)}{dz} + \frac{(1 - \varepsilon) \rho_{ARG} \beta \psi}{S} - (1 - \varepsilon) \rho_{ARG} \beta \varphi C_P(S) - \varepsilon S C_P(S) = 0 \quad (A25)$$

fazendo: $A = (1 - \varepsilon)\rho_{ARG}\beta\psi$ e $\lambda' = (1 - \varepsilon)\rho_{ARG}\beta\varphi$, fica:

$$-u \frac{\partial C_p(S)}{\partial z} + \frac{A}{S} - \lambda' C_p(S) - \varepsilon S C_p(S) = 0 \quad (\text{A26})$$

$$-u \frac{\partial C_p}{\partial z} + \frac{A}{S} - (\lambda' + \varepsilon S) C_p(S) = 0 \quad (\text{A27})$$

$$-u \frac{\partial C_p(S)}{\partial z} - \left[(\lambda' + \varepsilon S) C_p(S) - \frac{A}{S} \right] = 0 \quad (\text{A28})$$

dividindo por $-(\lambda' + \varepsilon S)$, temos:

$$\frac{u}{(\lambda' + \varepsilon S)} \frac{\partial C_p(S)}{\partial z} + \left[C_p - \frac{A}{(\lambda' + \varepsilon S)S} \right] = 0 \quad (\text{A29})$$

$$\frac{u}{\lambda' + \varepsilon S} \frac{dC_p(S)}{dz} = \left[C_p(S) - \frac{A}{(\lambda' + \varepsilon S)S} \right] \quad (\text{A30})$$

$$-\frac{dC_p(S)}{\left[C_p(S) - \frac{A}{(\lambda' + \varepsilon S)S} \right]} = \left(\frac{\lambda' + \varepsilon S}{u} \right) dz \text{ integrando, temos:}$$

$$-\ln \left[C_p(S) - \frac{A}{(\lambda' + \varepsilon S)S} \right] = \left(\frac{\lambda' + \varepsilon S}{u} \right) z + M \quad (\text{A31})$$

$$-\ln \left[\frac{C_p(S) - \frac{A}{(\lambda' + \varepsilon S)S}}{M} \right] = \left(\frac{\lambda' + \varepsilon S}{u} \right) z \quad (\text{A32})$$

$$C_p(S) - \frac{A}{(\lambda' + \varepsilon S)S} = M \cdot \exp - \left(\frac{\lambda' + \varepsilon S}{u} \right) z \quad (\text{A33})$$

$$C_p(S) = \frac{A}{(\lambda' + \varepsilon S)S} + M \cdot \exp - \left(\frac{\lambda' + \varepsilon S}{u} \right) z \quad (\text{A34})$$

Aplicando a inversa de Laplace:

$$C_p(z,t) = L^{-1} \left[\frac{A}{(\lambda' + \varepsilon S)S} \right] + ML^{-1} \left[\exp - \left(\frac{\lambda' + \varepsilon S}{u} \right) z \right] \quad (\text{A35})$$

Calculando $L^{-1} \left[\frac{A}{S(\lambda' + \varepsilon S)} \right]$:

$$\frac{A}{S(\lambda' + \varepsilon S)} = \frac{Q}{S} + \frac{N}{\lambda' + \varepsilon S} = \frac{Q(\lambda' + \varepsilon S) + NS}{S(\lambda' + \varepsilon S)} = \frac{Q\lambda' + (Q\varepsilon + N)S}{S(\lambda' + \varepsilon S)}$$

$$Q\lambda' = 1; \quad Q = \frac{1}{\lambda'}$$

$$Q\varepsilon + N = 0; \quad N = -\frac{\varepsilon}{\lambda'}$$

Substituindo Q e N, temos:

$$\frac{1}{\lambda'} \cdot \frac{1}{S} - \frac{\varepsilon}{\lambda'} \cdot \frac{1}{\lambda' + \varepsilon S} = \frac{1}{\lambda'} \cdot \frac{1}{S} - \frac{1}{\lambda'} \cdot \frac{1}{(\lambda'/\varepsilon + S)} = \frac{1}{\lambda'} \left[\frac{1}{S} - \frac{1}{(\lambda'/\varepsilon + S)} \right]$$

$$C_p(z,t) = \frac{A}{\lambda'} L^{-1} \left[\frac{1}{S} \right] - \frac{A}{\lambda'} L^{-1} \left[\frac{1}{(\omega + S)} \right] + M.L^{-1} [\exp - (\lambda' + S)\tau] \quad (\text{A36})$$

onde: $\tau = \frac{z}{u}$ e $\omega = \frac{\lambda'}{\varepsilon}$

$$C_p(z,t) = \frac{A}{\lambda'} \cdot 1 - \frac{A}{\lambda'} \cdot \exp(-\omega t) + M \cdot \exp(-\lambda' \tau) \delta(t - \tau) \quad (\text{A37})$$

$$C_p(z,t) = \frac{A}{\lambda'} [1 - \exp(-\omega t)] + M \cdot \exp(-\lambda' \tau) \delta(t - \tau) \quad (14)$$

$t=0; C_p=0$

$$0 = M \cdot \exp(-\lambda' \tau) \delta(-\tau); \quad M=0$$

$$C_p(z,t) = \frac{A}{\lambda'} [1 - \exp(-\omega t)] \quad (15)$$
