



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

ANDRÉIA CRISTINA PERACCHI ORO

**ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO ADSORVENTE
COMERCIAL POR CINZAS DE CAVACO DE MADEIRA NO
BRANQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA**

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Engenharia Química, na área
de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima

Coorientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

Maringá – Pr

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Andréia Cristina Peracchi Oro perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima
Orientador

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Coorientador

Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Membro

Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves
Membro

“Não tentes ser bem sucedido,
tenta, antes, ser um homem de valor”

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de concluir mais esta etapa.

À minha mãe Iracema (*in memorian*), pelo exemplo de vida, por toda a dedicação, amor e educação recebidos. Cada etapa concluída na vida pessoal e profissional só é possível devido aos seus ensinamentos, que eternamente ficarão dentro de mim.

Ao meu pai, Milton, por toda a dedicação, amor e educação recebidos.

À minha irmã, Ana Paula, pelo apoio e amor incondicionais, pela força e por estar sempre presente, pela dedicação e carinho recebidos.

Ao meu companheiro, Douglas, pelo apoio e amor incondicionais, pela paciência nos momentos difíceis e pela ajuda na realização deste trabalho.

Aos professores Oswaldo e Nehemias pela orientação, apoio técnico, companheirismo e pelo constante estímulo durante todo o trabalho.

À Cocamar Cooperativa Agroindustrial, por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho.

Às alunas de iniciação científica, Carla e Natália, e ao estagiário Artur, por toda a colaboração e compreensão. Sem vocês não teria sido possível a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho e aos amigos, em especial aos que me apoiam desde a graduação e aos amigos dos laboratórios de Engenharia Química da UEM, pelo incentivo, encorajamento e apoio nos momentos difíceis.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução deste trabalho.

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO ADSORVENTE COMERCIAL POR CINZAS DE CAVACO DE MADEIRA NO BRANQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA

AUTORA: ANDREIA CRISTINA PERACCHI ORO

ORIENTADORES: PROF. Dr. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA

PROF^o Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;

Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 - 09, CEP 87020-900,
Maringá – PR, Brasil, defendida em 26 de fevereiro de 2014, 89 p.

RESUMO

A biomassa representa uma fonte significativa de energia na matriz energética brasileira. Sua utilização para queima em caldeiras de cogeração de forma crescente tem aumentado a geração do resíduo deste processamento, a cinza de caldeira, que necessita de tratamento ou disposição adequada. A etapa de branqueamento do óleo de soja é uma etapa importante no processo de refino. Hoje, adsorventes do tipo terras ativadas são utilizados para a retirada da cor. A utilização de cinzas para o branqueamento do óleo de soja por adsorção dos componentes indesejáveis cria a perspectiva da substituição parcial do adsorvente comercial, diminuindo os custos da etapa de branqueamento. Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho foi caracterizar a cinza da queima de cavaco de madeira em uma caldeira do setor agroindustrial e analisar seu potencial como adsorvente de baixo custo para remoção de substâncias indesejáveis naturais do óleo de soja, comparando o poder de adsorção deste adsorvente em relação ao do adsorvente comercial. Os dois adsorventes (cinza e terra ativada) foram caracterizados e comparados com relação à granulometria, pH, umidade, área superficial, volume e diâmetro de poros, DRX, FTIR e MEV. A cinza apresenta granulometria aproximadamente seis vezes maior

que a terra ativada. O pH da cinza obtido (13,31) é bastante superior ao da terra ativada (2,30). Com relação à área superficial, a cinza apresenta 50% do total observado para a terra, enquanto que o volume e o diâmetro de poros encontrado para os dois adsorventes foram muito próximos. Picos de DRX e grupos vibracionais de FTIR mostraram grandes diferenças na composição dos dois adsorventes, porém ambos apresentam teor elevado de sílica. O poder de adsorção de cor vermelho, clorofila e sabões do óleo foi estudado para os dois adsorventes a uma concentração de 2% m/m de adsorvente no óleo, com tempo de contato de 90 min e temperatura de 110°C. A terra ativada mostrou potencial de remoção, nestas condições, de 76% para cor vermelho, 90% para clorofila e 100% para sabões. Já a cinza de cavaco de madeira apresentou potencial de remoção de 28%, 18% e 69% para os mesmos adsorbatos. Quando analisamos isoladamente os resultados do potencial de remoção de cor vermelho, clorofila e sabões do óleo com cinza de cavaco fica evidente a possibilidade da substituição parcial (blends de terra ativada e cinza) ou da realização de pré-tratamento do óleo neutro-seco com a cinza antes da etapa de branqueamento com TA. Estas alternativas tornam possível a redução do consumo específico do adsorvente comercial e a conseqüente redução do custo industrial do óleo de soja refinado.

STUDY OF PARTIAL REPLACEMENT OF COMMERCIAL ADSORBENT BY WOOD ASHES ON BLEACHING OF SOYBEAN OIL

AUTHOR: ANDREIA CRISTINA PERACCHI ORO

GUIDING: PROF. Dr. OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA

PROF^o Dr. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA

Master Thesis; Graduate Program in Chemical Engineering;

State University of Maringá; Colombo Avenue, n° 5790, Block E-46 - 09, ZIP Code 87020-900, Maringá – PR, Brazil, defended in February, 26, 2014, 89 p.

ABSTRACT

Biomass represents a significant source of energy in the Brazilian energy matrix. It's increasingly use for burning in cogeneration boilers has increased the generation of the waste of this process, boiler ash, requiring treatment or proper disposal. The bleaching stage of soybean oil is an important step in the refining process. Today, the adsorbents like activated earth/clay are used for color removal. Using boiler ash for bleaching of soybean oil by adsorption of the undesirable components creates the perspective of partial substitution of the commercial adsorbent, reducing the cost of the bleaching step. Thus, the aim of this work was to characterize the ash from burning wood chips from a boiler in the agroindustrial sector and examine its potential as a low cost adsorbent for the removal of unwanted substances from natural soybean oil, comparing the adsorption power of it with the commercial adsorbent. Both adsorbents (activated clay and wood ash) were characterized and compared in terms of particle size, pH, moisture, surface area, pore volume and diameter, XRD, FTIR and SEM. Wood ash has particle size approximately 6 times bigger than activated clay. The pH obtained from wood ash (13,31) is much higher than the one observed from activated clay (2,30). With regard to surface area, wood ash

has 50% of the value obtained from activated clay, while the pore volume and diameter for both adsorbents were very close. XRD peaks and vibrational groups in FTIR analysis showed large differences in the composition of both adsorbents, but both have high silica content. The adsorbent power of red color, chlorophyll, soaps and free fatty acids from the oil were studied for both adsorbents at a concentration of 2% w/w in oil, contact time of 90 min and temperature of 110°C. Activated clay showed removal potential, under those conditions, of 76% for red color, 90% for chlorophyll and 100% for soaps. Wood ash showed removal potential of 28%, 18% and 69% for the same adsorbats. When analyzing separately the results of the potential removal of red color, chlorophyll and soap from oil with wood ash, becomes evident the possibility of partial replacement (blends of activated clay and wood ash) or pre-treatment of the oil with wood ash before the traditional bleaching step. These alternatives make it possible to reduce the specific consumption of the commercial adsorbent and the consequent reduction in the manufacturing cost of refined soybean oil.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1. A SOJA	4
2.2. COMPOSIÇÃO DO GRÃO DE SOJA	5
2.2.1. Lipídeos	6
2.2.2. Carboidratos	7
2.2.3. Isoflavonas	7
2.2.4. Proteínas	8
2.2.5. Pigmentos	9
2.2.5.1. Carotenóides	9
2.2.5.2. Clorofila	9
2.2.6. Tocoferóis	10
2.2.7. Cinzas	11
2.3. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	11
2.4. REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	12
2.4.1. Degomagem	13
2.4.2. Neutralização.....	14
2.4.3. Branqueamento	15
2.4.4. Desodorização	16
2.5. ADSORÇÃO E ADSORVENTES.....	18
2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	20
2.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	21
2.7.1. Isoterma de Langmuir	22
2.7.2. Isoterma de Freundlich	23
2.7.3. Isoterma de Sips.....	24

2.7.4.	Isoterma de Redlich-Peterson	24
2.8.	CINZAS DA QUEIMA DE BIOMASSA EM CALDEIRA.....	24
2.8.1.	Composição das cinzas de caldeira.....	26
2.8.2.	Formas de disposição e utilização das cinzas de caldeira	28
3.	METODOLOGIA	30
3.1.	MATÉRIAS PRIMAS	30
3.2.	ÓLEO DE SOJA	30
3.2.1.	Acidez ou teor de ácidos graxos livres.....	30
3.2.2.	Cor	31
3.2.3.	Clorofila.....	31
3.2.4.	Sabões ou matéria saponificável	31
3.2.5.	Densidade Relativa.....	32
3.3.	BRANQUEAMENTO INDUSTRIAL DO ÓLEO NEUTRO-SECO	32
3.4.	CINZA DE CALDEIRA E ADSORVENTE COMERCIAL.....	32
3.4.1.	Umidade	32
3.4.1.	Análise granulométrica da CCM.....	33
3.4.1.1.	Modelo de distribuição Log Normal	33
3.4.2.	Análise granulométrica do adsorvente comercial	35
3.4.3.	Área específica, volume e diâmetro médio de poros	36
3.4.4.	Determinação do pH.....	36
3.4.5.	Determinação da morfologia.....	36
3.4.6.	Difratometria de Raios-X (DRX)	36
3.4.7.	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	37
3.5.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DAS CINZAS E ADSORVENTE COMERCIAL.	37
3.6.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DAS CINZAS E ADSORVENTE COMERCIAL.....	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39

4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE COMERCIAL.....	39
4.1.1.	Composição Química.....	39
4.1.1.	Umidade	39
4.1.2.	Análise granulométrica	40
4.1.3.	Área superficial, diâmetro e volume médio dos poros.....	44
4.1.4.	pH	46
4.1.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura da Terra Ativada	46
4.1.6.	DRX.....	47
4.1.7.	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	48
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE CAVACO DE MADEIRA.....	49
4.2.1.	Umidade	49
4.2.2.	Análise granulométrica	50
4.2.3.	Área superficial, volume e diâmetro médio dos poros.....	52
4.2.4.	pH	54
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza de cavaco de madeira.	54
4.2.6.	Difratometria de Raios-X (DRX)	55
4.2.7.	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	56
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO NEUTRO-SECO	57
4.3.1.	Características Físico-Químicas	57
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO BRANQUEADO INDUSTRIALMENTE COM TERRA ATIVADA	58
4.4.1.	Características Físico-Químicas	58
4.5.	ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ÓLEO EM TERRA ATIVADA.....	59
4.5.1.	Cinética de adsorção do óleo em terra.....	59
4.5.2.	Isoterma de adsorção do óleo em terra	61
4.6.	ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ÓLEO EM CINZA DE CAVACO DE MADEIRA	66

4.6.1. Cinética de adsorção do óleo em cinza de caldeira	66
4.6.2. Isoterma de adsorção do óleo em cinza de cavaco de madeira	72
4.7. COMPARAÇÃO DOS DOIS ADSORVENTES NA ADSORÇÃO DE SUBSTÂNCIAS INDESEJÁVEIS DO ÓLEO DE SOJA.....	76
5. CONCLUSÕES	79
6. REFERÊNCIAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Produção Nacional de Soja em Grãos nos últimos anos	5
Figura 02 – Estrutura espacial do β -caroteno.....	9
Figura 03 – Estrutura molecular das clorofilas.....	10
Figura 04 – Processo de extração do óleo de soja	12
Figura 05 – Esquema simplificado das etapas do refino de óleo e seus efeitos	13
Figura 06 – Processo de degomagem de óleo bruto.....	14
Figura 07 – Processo de neutralização do óleo	15
Figura 08 – Processo de branqueamento do óleo	16
Figura 09 – Processo de desodorização do óleo	17
Figura 10 – Curvas Típicas de Isotermas de Adsorção	22
Figura 11 – Fluxograma de cogeração de energia elétrica e térmica.....	25
Figura 12 – DR-X de amostra de cinza de bagaço de cana à 600°C.....	26
Figura 13 – Imagem da análise granulométrica da terra ativada por microscopia com lente de 400x de aumento	40
Figura 14 – Distribuição granulométrica do adsorvente comercial obtida por microscopia	43
Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura da terra ativada com aumento de 8.000x	47
Figura 16 – Difratoograma de raios-x para da terra ativada, onde Mo = montmorilonita, Ca = calcita, An = anidrita, Q = quartzo, OF = óxido de ferro, OC = óxido de cálcio, IL = ilita e G = gipsita	48
Figura 17 – Espectroscopia de infravermelho da amostra de TA	49
Figura 18 – Distribuição granulométrica para a cinza de cavaco de madeira	51
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura da CCM com aumento de 8.000x.....	55
Figura 20 – Difratoograma de raios-x para da CCM, onde PC = fosfato de cálcio, Ca = calcita, Q = quartzo, An = anidrita, SC = silicato de cálcio e SK = silicato de potássio ..	56

Figura 21 – Espectroscopia de infravermelho da amostra de CCM	57
Figura 22 – Cinética de adsorção de clorofila do óleo em TA	60
Figura 23 – Cinética de adsorção de cor vermelho do óleo em TA.....	60
Figura 24 – Cinética de adsorção de sabões do óleo em TA.....	61
Figura 25 – Isoterma experimental para adsorção de sabões do óleo em TA e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais.	62
Figura 26 – Isoterma experimental para adsorção de cor vermelho do óleo em TA e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais	63
Figura 27 – Isoterma experimental para adsorção de clorofila do óleo em TA e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais.....	65
Figura 28 – Cinética de adsorção de clorofila do óleo em CCM	66
Figura 29– Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais cinéticos de remoção de clorofila do óleo em CCM.	67
Figura 30 – Cinética de adsorção de cor vermelho do óleo em CCM	68
Figura 31 – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais cinéticos de cor vermelho em CCM.....	69
Figura 32 – Cinética de adsorção de sabões do óleo em CCM.....	70
Figura 33 – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais para remoção de sabões em CCM.....	71
Figura 34 – Isoterma experimental para adsorção de clorofila do óleo em CCM e os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados.	72
Figura 35 – Isoterma experimental para adsorção de cor vermelho do óleo em CCM e os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais	74
Figura 36 – Isoterma experimental para adsorção de sabões do óleo em CCM e os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Composição centesimal aproximada e valor energético do grão de soja.	5
Tabela 2– Valores médios da composição centesimal (%) dos grãos das cultivares de soja comum.....	6
Tabela 3 – Conteúdo lipídico de alguns alimentos	6
Tabela 4 – Composição média dos aminoácidos contidos nas proteínas da soja	8
Tabela 5 – Radicais R1, R2, R3 e R4 da molécula da clorofila a e b	10
Tabela 6 – Alguns requisitos e parâmetros de qualidade e identidade do óleo refinado de soja	18
Tabela 7 – Alguns adsorventes comerciais e suas características	19
Tabela 8 – Composição das cinzas de uma amostra de pinheiro	27
Tabela 9 – Composição da cinza de cavaco de pinheiro. Mandre (2006).	28
Tabela 10 - Constantes do ajuste polinomial do modelo Log-normal.	34
Tabela 11 – Composição química da terra ativada (adsorvente comercial) utilizada no processo de branqueamento.....	39
Tabela 12 – Resumo dos valores obtidos por microscopia (400x) para o adsorvente comercial	41
Tabela 13 – Diâmetro médio das partículas do adsorvente comercial.....	41
Tabela 14 – Faixas granulométricas obtidas por microscopia a 400x para a TA.	42
Tabela 15 – Distribuição granulométrica da argila Tonsil Terrana 580 FF.....	43
Tabela 16 – Área superficial, volume e diâmetro dos poros da TA	44
Tabela 17 – Classificação dos poros em função do seu diâmetro	44
Tabela 18 – Área superficial, volume e diâmetro dos poros da argila Tonsil Terrana 580 FF	45
Tabela 19 – Área superficial, volume e diâmetro dos poros da argila Tonsil Supreme 180 FF	45
Tabela 20 – Faixas granulométricas das peneiras com respectivas massas retidas.....	50

Tabela 21 – Diâmetros de Sauter para o modelo LN para a CCM.....	51
Tabela 22 – Área superficial, volume e diâmetro dos poros da cinza de cavaco.....	52
Tabela 23 – Resultados obtidos por Kilpimaa <i>et al.</i> (2013) para cinza de madeira.....	52
Tabela 24 – Resultados obtidos por LIN (2009) para dois tipos de cinzas.....	53
Tabela 25 – Resultados obtidos por Kim (2008) para cinza de casca de arroz queimada a 700°C.....	53
Tabela 26 – Características físico-químicas do óleo neutro-seco	58
Tabela 27 – Características físico-químicas do óleo branqueado utilizando terra ativada como adsorvente.....	59
Tabela 28 – Ajustes dos dados experimentais de sabões em TA aos modelos de isotermas utilizados	62
Tabela 29 – Ajustes dos dados experimentais de cor vermelho em TA aos modelos de isotermas utilizados.....	64
Tabela 30 – Ajustes dos dados experimentais de clorofila em terra ativada aos modelos de isotermas utilizados.....	65
Tabela 31 – Ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais de clorofila em CCM.....	67
Tabela 32 – Ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais cinéticos de remoção de cor vermelho em CCM.....	69
Tabela 33 – Ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais de remoção de sabões em CCM	71
Tabela 34 – Ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais de remoção de clorofila em CCM.....	72
Tabela 35 – Ajustes dos quatro modelos de isotermas aos dados experimentais de remoção de cor vermelho em cinza de caldeira.....	74
Tabela 36 – Ajustes dos modelos estudados aos dados experimentais de remoção de sabões em CCM.....	76
Tabela 37 – Comparações entre os dois tipos de adsorvente utilizados.....	76

NOMENCLATURA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CCM	Cinza de cavaco de madeira	
TA	Terra ativada	
Q_{eq}	Quantidade de adsorbato removida por massa de adsorvente no equilíbrio	(un. massa adsorvida / g adsorvente)
Q_t	Quantidade de adsorbato removida por massa de adsorvente no tempo t	(un. massa adsorvida / g adsorvente)
K_1	Constante do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren	
K_2	Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Lagergren	
Q_e	Quantidade adsorbato adsorvido por massa de adsorvente	(un. massa adsorvida / g adsorvente)
C_e	Concentração de adsorbato no fluido	(un. massa adsorbato / g óleo)
K_L	Constante do modelo de Langmuir	
K_F	Constante do modelo de Freundlich	
n_F	Expoente do modelo de Freundlich	
K_S	Constante do modelo de Sips	
n_S	Expoente do modelo de Sips	
K_{RP}	Constante do modelo de Redlich-Peterson	
n_{RP}	Expoente do modelo de Redlich-Peterson	
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção	(un. massa adsorvida / g adsorvente)
R^2	Coefficiente de correlação dos ajustes	

$d_{\text{médio}}$	Diâmetro médio de partículas	mm ou μm
d_{Sauter}	Diâmetro médio de partículas de Sauter	mm ou μm
d_{poros}	Diâmetro de poros	Å
n	Número de partículas	
ϕ	Proporção de partículas em cada faixa de diâmetro	
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica	
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento	
ANEC	Agência Nacional de Exportadores de Grãos	
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento	
AOCS	American Oil and Chemistry Society	
UEM	Universidade Estadual de Maringá	
UNIOESTE	Universidade Estadual do Oeste do Paraná	
pH	Potencial hidrogeniônico	
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa	
DRX	Difratometria de raios-X	
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
Mo	Montmorilonita	
Q	Quartzo	
Ca	Calcita	
OF	Óxido de ferro	
OC	Óxido de cálcio	
An	Anidrita	

II	Ilita	
G	Gipsita	
PC	Fosfato de cálcio	
SC	Silicato de cálcio	
SK	Silicato de potássio	

1. INTRODUÇÃO

O óleo de soja é um importante componente da nutrição humana, contendo elevados níveis de energia e fornecendo elementos essenciais ao corpo humano. Para ser considerado próprio para consumo humano, o óleo da semente de soja deve ser extraído (óleo bruto) e passar pela refinação (óleo refinado).

A refinação consiste de diversas etapas industriais que tem objetivo de remover do óleo substâncias indesejáveis como pigmentos, odor, gosto, fosfatídeos, gomas, entre outros. Ao final da etapa de refino, o óleo de soja refinado deve atender aos requisitos de qualidade dispostos na Resolução nº 270, de 23 de setembro de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2005) para então poder ser comercializado como óleo para consumo humano.

No refino do óleo, uma etapa muito importante é o branqueamento do óleo, responsável pela eliminação de pigmentos naturais, como a clorofila e os carotenóides. Terras ativadas, carvão ativado e produtos à base de sílica são adsorventes comumente utilizados no processo de refino de óleo comestível para a remoção de tais substâncias. A aquisição desses adsorventes comerciais impacta diretamente no custo processo de refino de óleo.

A busca por adsorventes de baixo custo por si só já é uma linha importante de pesquisa; além disso, se pudermos agregar o uso de um resíduo sólido produzido pela própria indústria, temos um campo de pesquisa de grande interesse e uso industrial. A substituição integral ou parcial traz como consequência direta a redução do custo do processo de clarificação, bem como a redução da quantidade de cinzas a serem destinadas para tratamento de resíduos pela indústria.

A utilização de biomassa como fonte de energia elétrica tem sido crescente no Brasil, principalmente em sistemas de cogeração (pela qual é possível obter energia térmica e elétrica) dos setores industrial e de serviços. Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2008, em 2007, ao corresponder a 3,7% da oferta total de energia elétrica, obteve a segunda posição na matriz da eletricidade nacional, enquanto que na relação das fontes internas, a biomassa só foi superada pela hidroeletricidade (ANEEL, 2008).

Segundo o Instituto Carbono Brasil (2008), as formas vegetais de biomassa, como a lenha, o bagaço da cana-de-açúcar, casca de arroz, casca de coco e resíduos da indústria madeireira e de papel e celulose, são consideradas como nulas em emissões de gases do efeito estufa.

Segundo a ANEEL (2008), a biomassa já representava, em 2007, 31,1% da matriz energética brasileira, sendo a segunda fonte de energia, superada apenas por petróleo e derivados.

O processamento desta biomassa como combustível em usinas de cogeração gera elevados montantes de cinza, resíduo sólido proveniente da queima da biomassa para geração de energia elétrica e térmica.

As formas de disposição mais comuns das cinzas são a sua aplicação em solo como fonte de nutrientes e condicionador de solo (MAEDA *et. al.* 2007) e o seu lançamento em aterros sanitários (MALTZ, 2003 *apud* JULIO, 2011), porém na literatura se encontram pesquisas para utilização como substituto da sílica ativa (aditivo) em argamassas de uso não estrutural (JULIO *et. al.* 2011), utilização como filer em misturas asfálticas em substituição ao filer mineral (BARDINI, 2008) e, mais recentemente, como matéria-prima na produção de zeólitas para remoção de corantes em água (BRUNO, 2008 *apud* FÜRST, 2012) e como material adsorvente do corante azul de metileno (FÜRST *et. al.* 2012).

Neste sentido, estudar a utilização das cinzas da queima de caldeira como material adsorvente para remoção de pigmentos do óleo de soja torna-se de grande importância industrial. O objetivo deste trabalho é estudar a substituição parcial do adsorvente comercial utilizado no branqueamento do óleo de soja por cinzas provenientes da queima de cavaco de madeira em caldeira.

No intuito de atingir o objetivo geral deste trabalho, alguns objetivos específicos foram considerados.

- Caracterização do óleo de soja neutro-seco.
- Caracterização do adsorvente comercial (terra ativada).
- Caracterização da cinza de cavaco de madeira proposta como adsorvente.
- Estudo da cinética da adsorção de cor vermelho, clorofila e sabões do óleo em terra ativada.

- Estudo da cinética de adsorção de cor vermelho, clorofila e sabões do óleo em cinza de cavaco de madeira.
- Determinação das isotermas de adsorção de cor vermelho, clorofila e sabões do óleo em terra ativada.
- Determinação das isotermas de adsorção de cor vermelho, clorofila e sabões do óleo em cinza de cavaco de madeira.
- Caracterização do óleo de soja branqueado com os dois adsorventes.
- Comparação dos resultados de adsorção de cor vermelho, clorofila e sabões do óleo em terra ativada e em cinza de cavaco de madeira.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A SOJA

A soja é uma das commodities agrícolas mais importantes no Brasil (FELBERG *et al.*, 2009), sendo uma matéria-prima de custo acessível e que apresenta, em sua composição, importantes elementos bioquímicos como proteínas, lipídios, carboidratos, minerais, vitaminas, fibras, polissacarídeos, lecitina, isoflavonóides, dentre outros (PARIS, 2008).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (2013), na safra 2011/2012, o Brasil foi o 2º maior produtor de soja no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, com produção de respectivamente 28% e 35% de toda a soja mundial, que totalizou nesta safra 236,03 milhões de toneladas. Já na safra mundial de 2012/2013, que representou produção de 267,60 milhões de toneladas, o Brasil e os Estados Unidos ficaram no topo da lista dos maiores produtores, ambos com 30% de participação na safra, seguidos pela Argentina com 21%.

Ainda segundo a Conab (2013), em termos de importação de soja, o líder mundial é a China, que na safra 2011/2012 foi responsável por 64% das importações e, na safra 2012/2013, importou montante de 67% de toda a produção mundial deste grão. Já olhando pelo aspecto de esmagamento de soja (industrialização), o Brasil é hoje o 4º país com maior esmagamento no mundo, atrás apenas da China, Estados Unidos e Argentina.

Segundo a Agência Nacional de Exportadores de Cereais (2013), a produção brasileira de soja vem crescendo nos últimos anos, conforme é mostrado na Figura 01.

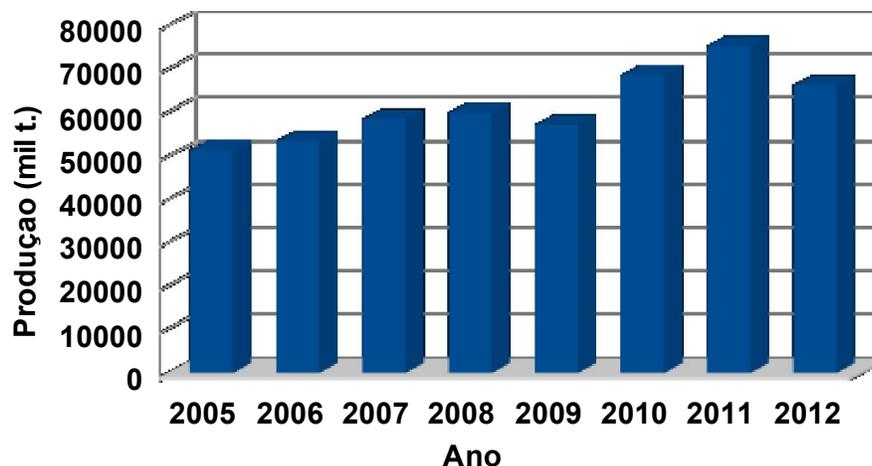


Figura 01 - Produção Nacional de Soja em Grãos nos últimos anos

Fonte: ANEC (2013)

2.2. COMPOSIÇÃO DO GRÃO DE SOJA

Os altos teores de proteína e óleo do grão de soja proporcionam inúmeras utilizações e, conseqüentemente, a formação de complexos industriais robustos destinados ao seu processamento.

As quantidades de cada componente variam com o cultivar/variedade e com a safra do grão, motivo pelo qual existem na literatura referências com valores de composição centesimal da soja com diferenças consideráveis entre si. Hammond *et al.* (2005) avaliam que as variações na composição do grão são afetadas também por vários fatores ambientais e geográficos.

Silva *et al.* (2006) avaliaram a composição química do grão de soja como matéria-prima para ração animal, obtendo os valores apresentados na Tabela 1. Os dados constituem médias de três repetições.

Tabela 1– Composição centesimal aproximada e valor energético do grão de soja.

Produto	Umidade	Proteínas	Lipídios	Carboidratos	Fibras	Cinzas	Energia
Soja (grão)	5,60	40,4	24,55	17,26	9,31	2,88	451,6

Fonte: Adaptado de SILVA *et al.* (2006).

Durante avaliações químicas e bioquímicas de grãos de soja em estudo com a enzima lipoxigenase, Ciabotti *et al.* (2006) obtiveram os resultados para a composição centesimal deste grão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2– Valores médios da composição centesimal (%) dos grãos das cultivares de soja comum.

Produto	Umidade	Proteínas	Lipídios	Cinzas	Fibras
Soja (grão)	9,59	32,77	15,74	3,64	7,56

Fonte: Adaptado de CIABOTTI *et al.* (2006).

2.2.1. Lipídeos

Bockisch (1998) apresenta a composição média de lipídios ou teor de óleo em diversas plantas, entre elas a soja, conforme a Tabela 3, porém ressalta que esta é uma composição típica, porém não definitiva, por conta das diversas variações resultantes das variadas espécies de cada planta, clima, localização, entre outros fatores.

Tabela 3 – Conteúdo lipídico de alguns alimentos

Alimento	Composição em óleo (%)
Batata	0,1
Lentilha	1
Cogumelo	3
Flocos de Aveia	6,5
Gérmen de Trigo	11
Soja	20
Côco	34
Amendoim	44

Amêndoas	55
Noz	64
Noz-pecã	71

Fonte: Adaptado de BOCKICSH (1998)

O óleo da soja é composto principalmente por triglicerídeos, ácidos graxos livres e esteróis. Entre os principais triglicerídeos estão o ácido palmítico, o ácido oleico e o ácido linolênico.

2.2.2. Carboidratos

Carboidratos são compostos também conhecidos como hidratos de carbono ou açúcares e que geralmente seguem a fórmula $C_n(H_2O)_n$. Segundo Belitz *et al.* (2009) são os compostos orgânicos mais abundantes no planeta.

Os carboidratos compõem o grupo de nutrientes básicos para os seres vivos e são fontes importantes de energia. Normalmente são classificados em monossacarídeos (glucose, frutose e galactose), oligossacarídeos (sacarose, maltose e lactose) e polissacarídeos (celulose e pectina), dependendo da quantidade de cadeias de carbonos não ramificadas na molécula.

2.2.3. Isoflavonas

Segundo Park *et al.* (2002), além de proteína e demais componentes, a soja fornece alguns compostos fitoquímicos, como as isoflavonas, que apresentam importantes propriedades biológicas, como atividade antioxidante, antifúngica, propriedades estrogênicas e atividade anticancerígena.

Jung (2008) baseia o interesse em isoflavonas de soja em dados que sugerem o potencial das mesmas na redução dos níveis de colesterol, prevenindo tanto o câncer de próstata como o de mama, como atenuante da perda óssea em mulheres na pós-menopausa e aliviando os sintomas da menopausa.

2.2.4. Proteínas

Belitz *et al.* (2009) afirmam que as proteínas são formadas de aminoácidos por meio de ligações peptídicas. Sua estrutura depende da sequência de aminoácidos (estrutura primária), o que determina a conformação molecular (estruturas secundárias e terciárias).

Os aminoácidos que constituem a proteína da soja e as suas composições médias estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição média dos aminoácidos contidos nas proteínas da soja

Aminoácidos	Porcentagem média (%)
Alanina	4,2
Arginina	7,5
Ácido Aspártico	12,6
Cistina	2,2
Metionina	2,0
Histidina	2,7
Isoleucina	4,2
Leucina	6,9
Glicina	4,1
Ácido Glutâmico	18,9
Fenilalanina	5,3
Prolina	4,9
Lisina	5,8
Serina	4,8
Treonina	4,0
Triptofano	1,3
Tirosina	3,9

Fonte: Adaptado de ERICKSON (1995) apud CUSTÓDIO (2003)

2.2.5. Pigmentos

Os principais pigmentos encontrados na soja são os carotenóides (α , β e γ carotenos) e a clorofila.

2.2.5.1. Carotenóides

Os carotenóides conferem coloração amarelo-avermelhada e tem ação antioxidante e ação pró-vitamina A. No processo de refino do óleo, acabam sendo removidos na etapa de branqueamento e desodorização.

A principal característica dos carotenóides é um sistema de ligações duplas conjugadas, que corresponde ao cromóforo, e que permite a estes compostos absorver luz na região do visível (CASTEJON, 2010), como pode ser observado na estrutura do β -caroteno (Figura 02).

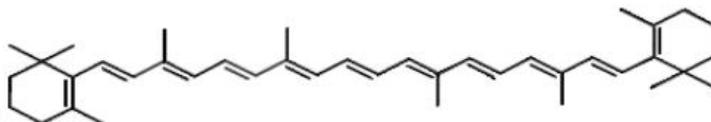


Figura 02 – Estrutura espacial do β -caroteno

Fonte: ZANATTA (2004)

2.2.5.2. Clorofila

A clorofila confere coloração esverdeada, atua como pró-oxidante, devendo ser eliminada nas etapas de degomagem e branqueamento.

A clorofila é uma molécula planar que está sempre ligada a proteínas de forma não covalente e acompanhada de carotenóides (BORRMANN, 2009). Segundo Schwartz & Lorenzo (1990) *apud* Borrmann (2009), além das clorofilas A e B, presentes em vegetais superiores, algas verdes e algumas bactérias, existe a clorofila C, encontrada em algas marinhas e diatomáceas marinhas, e a clorofila D, presente em algas vermelhas.

A Figura 03 mostra a estrutura das moléculas de clorofila.

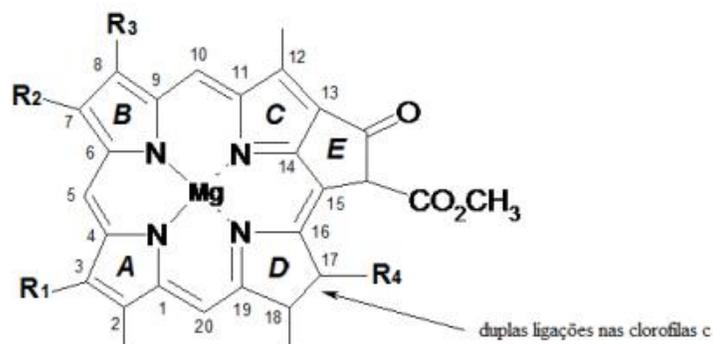


Figura 03 – Estrutura molecular das clorofilas

Fonte: Schwartz & Lorenzo (1990) *apud* Borrmann (2009)

Para os tipos de clorofila A e B, presentes nos vegetais, os radicais da Figura 03 são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Radicais R1, R2, R3 e R4 da molécula da clorofila a e b

	R1	R2	R3	R4
Clorofila A	CH=CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂₀ H ₃₉
Clorofila B	CH=CH ₂	CHO	CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ -COO-C ₂₀ H ₃₉

O teor de clorofila do grão de soja e derivados depende do grau de maturação do grão no momento de sua colheita. Grãos colhidos precocemente (soja esverdeada) apresentam teor de clorofila mais elevado.

2.2.6. Tocoferóis

São antioxidantes naturais do óleo e fontes de vitamina E. Podem ser eliminados na etapa de desodorização do óleo e tem alto valor comercial tanto quando presentes no óleo quanto na forma concentrada para comercialização.

2.2.7. Cinzas

O teor de cinzas do grão de soja pode ser atribuído aos compostos minerais como fosfatos, carbonatos e sulfatos, e podem variar conforme a variedade do grão, localização do plantio, fatores climáticos, entre outros.

2.3. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

A produção do óleo bruto de soja é basicamente a extração dos lipídeos do grão de soja. O método comumente aplicado para esta finalidade é a extração por solvente.

As principais etapas do processo de extração do óleo bruto são a ressecagem, a preparação da soja, extração do óleo, destilação da miscela, dessolventização do farelo e recuperação de solvente.

Na etapa de ressecagem, a soja passa por um processo de ressecagem e peneiramento, com objetivo de padronizar a umidade de entrada do grão (entra com aproximadamente 14% e sai com umidade média de 10%) e remover as impurezas que porventura possam estar agregadas nas sementes (vagem, terra, etc.).

Na etapa de preparação do grão, este segue para as etapas de quebra (aumento de área superficial), eliminação de cascas, condicionamento (grãos são condicionados em cozinhadores a aprox. 70°C) e, finalmente, a laminação. Segundo Mandarinó & Roessing (2001), a quebra, condicionamento e laminação do grão tem o objetivo de diminuir a distância entre o centro do grão e sua superfície, aumentando assim a área de saída do óleo na fase de extração.

Na extração, as lâminas de soja passam por um processo de expansão, em que vapor direto é injetado nas lâminas para facilitar a extração do óleo na etapa posterior, o extrator. Segundo Mandarinó & Roessing (2001), na fase de expansão as lâminas de soja ganham umidade, tem as paredes celulares rompidas e a permeabilidade das membranas celulares aumentada, o que facilita a saída do óleo na fase de extração por meio da aglomeração das gotículas de óleo, diminuição da sua viscosidade e tensão superficial.

Já no extrator, há o contato da massa expandida com o solvente, normalmente hexano (ponto de ebulição próximo de 70°C), onde o óleo migra da massa para o solvente.

A massa de soja que teve o óleo extraído (farelo) passa por uma etapa de dessolventização para eliminação do residual de hexano e por uma etapa de torra para diminuir a sua atividade ureática. Posteriormente, passa por um secador, onde ocorre a padronização da umidade visando à comercialização do farelo.

Já a miscela, mistura de óleo e solvente, passa por etapas de destilação para separação do óleo bruto e recuperação do solvente. Após esta etapa, o óleo bruto está pronto para ser refinado.

O fluxograma completo do processo de extração de óleo de soja é apresentado na Figura 04.

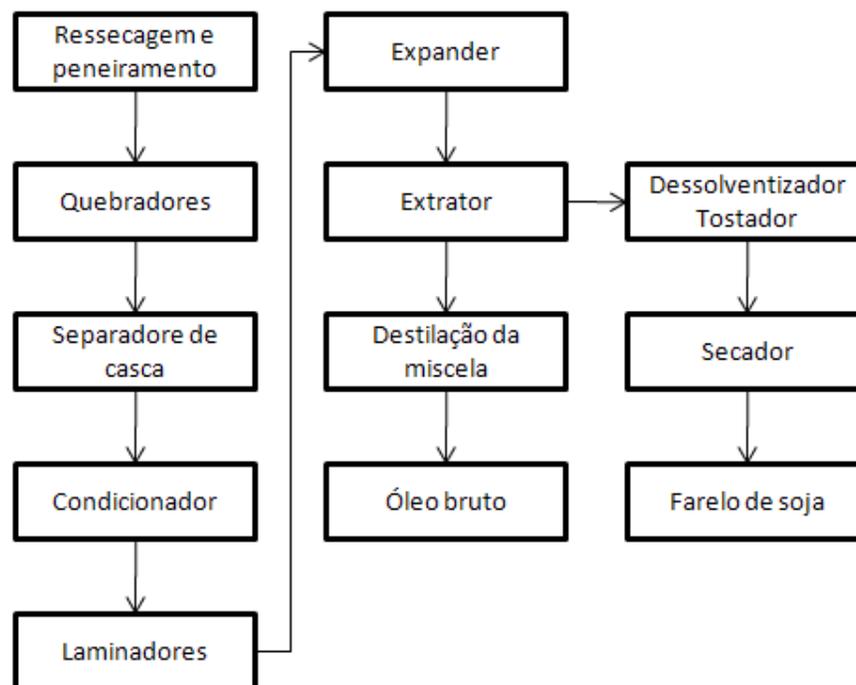


Figura 04 – Processo de extração do óleo de soja

2.4. REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

O processo de refino de óleos vegetais, de maneira geral, divide-se em quatro etapas principais: degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização.

Este conjunto de processos visa à transformação do óleo bruto em óleo comestível, por meio da remoção de substâncias que conferem ao óleo odor, cor e sabor não desejados.

Dentre estas substâncias, as principais são os fosfatídeos, gomas, ácidos graxos livres, clorofila, carotenóides, água (umidade), silicatos, fosfatos, aldeídos, cetonas, alcoóis, entre outros. A Figura 05 mostra um esquema simplificado das etapas do processo de refino do óleo e seus efeitos principais.

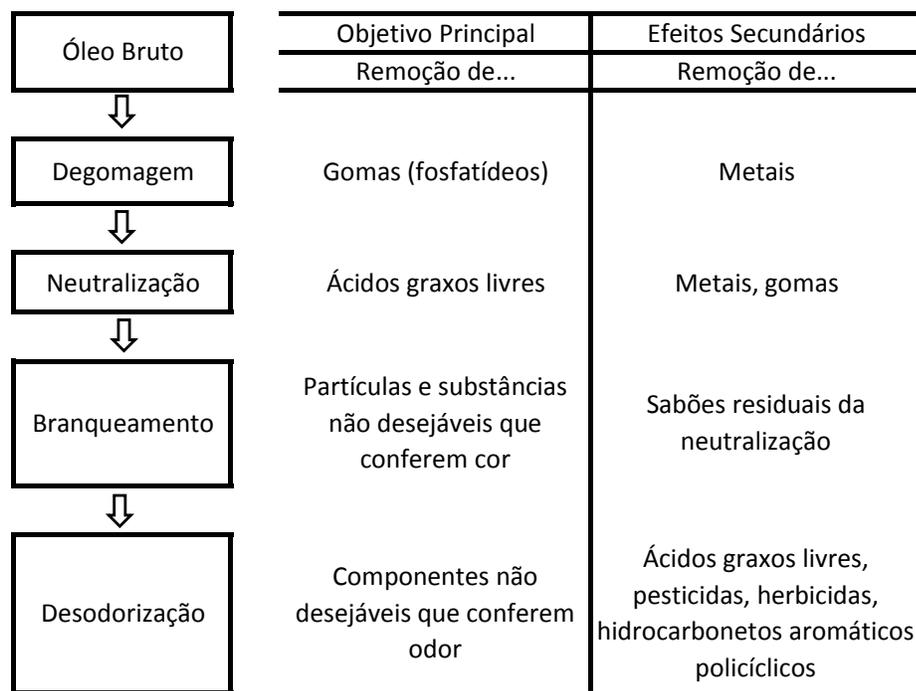


Figura 05 – Esquema simplificado das etapas do refino de óleo e seus efeitos

Fonte: Adaptado de BOCKISCH (1998)

2.4.1. Degomagem

O processo de degomagem tem a finalidade de remover do óleo bruto os fosfatídeos, proteínas e gomas. Estas substâncias são facilmente hidratáveis na presença de água e tornam-se insolúveis no óleo. Sendo assim, o processo de degomagem é realizado através da injeção de água ao óleo aquecido à temperatura de aproximadamente 70°C, por alguns minutos. Na sequência, esta mistura passa por um processo de centrifugação, responsável pela remoção da fase pesada formada pela água e substâncias que nela foram

solubilizadas. O óleo passa então por um secador a vácuo para remoção do residual de água.

O esquema da degomagem é apresentado na Figura 06.

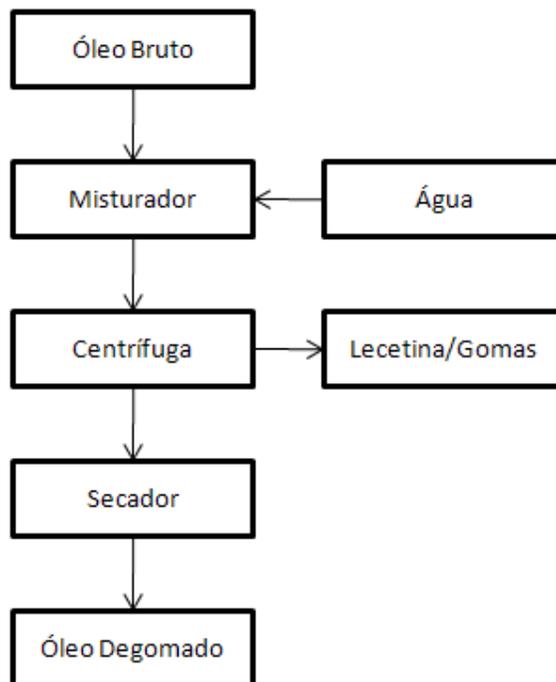


Figura 06 – Processo de degomagem de óleo bruto

2.4.2. Neutralização

A primeira etapa da neutralização (possível também na degomagem) é a realização de um tratamento com ácido no óleo, visando à precipitação de impurezas e dos fosfatídeos não hidratáveis.

Inicialmente, adiciona-se ao óleo aquecido (aproximadamente 100°C) uma solução aquosa de ácido fosfórico por meio de um misturador e esta mistura é enviada para um reator óleo/ácido. Após o tempo de contato necessário (10 min), é adicionada ao óleo uma solução cáustica (hidróxido de sódio) em um misturador, passando novamente por um reator, agora óleo/soda, por um tempo de contato de aproximadamente 10 min. Este óleo é então centrifugado, etapa na qual é removida a borra de neutralização, formada

principalmente por ácidos graxos livres, gomas, impurezas, fosfatídeos não hidratáveis e água.

O óleo neutralizado é submetido a um processo de secagem a vácuo (640 mmHg a 100°C) para remoção do teor residual de água não removido na centrifugação. Ao final desta etapa, é chamado de neutro-seco.

O processo de neutralização de óleo é apresentado na Figura 07.

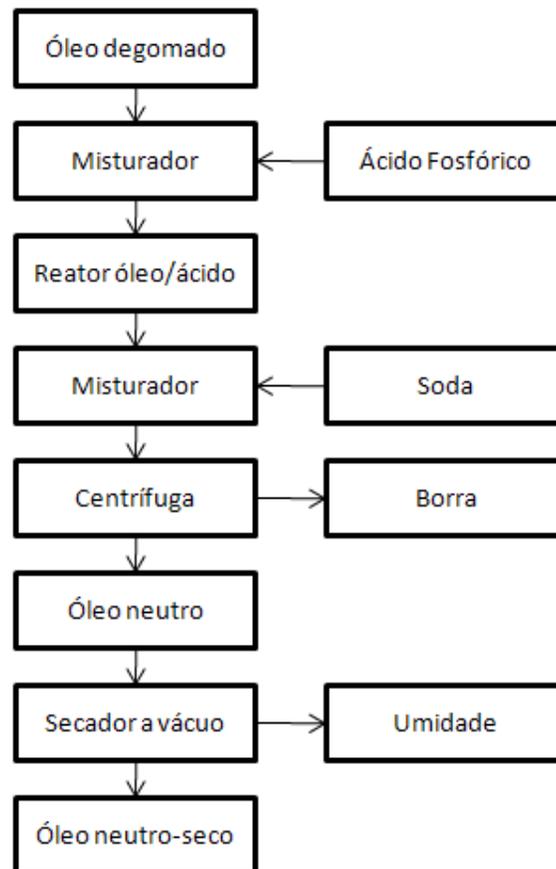


Figura 07 – Processo de neutralização do óleo

2.4.3. Branqueamento

O branqueamento de óleos envolve a remoção de várias impurezas por meio da adsorção de fosfatídeos, ácidos graxos, gomas, traços de metais, etc., seguidos de clarificação ou remoção de cor. Isto permite a produção de um óleo mais estável e de cor

mais clara, tendo maior aceitação pelos consumidores. Tanto argilas naturais quando tratadas com ácido são utilizadas como adsorventes (FOLETTTO, 2002).

O processo de branqueamento do óleo ocorre normalmente mantendo-se o óleo por aproximadamente 40 minutos na presença de alumino-silicatos em temperatura de 105°C, sob vácuo (80mbar). A quantidade de argila a ser utilizada como adsorvente neste processo está na faixa de 0,5 a 2% da massa de óleo (BELITZ, 2009). O óleo branqueado é separado do adsorvente através de filtração.

Além da remoção dos pigmentos, como efeito secundário ocorre a retirada dos sabões residuais não removidos na neutralização, gomas, parte da matéria insaponificável e alguns íons de metais pesados.

Na Figura 08 é apresentado o esquema do processo de branqueamento do óleo.

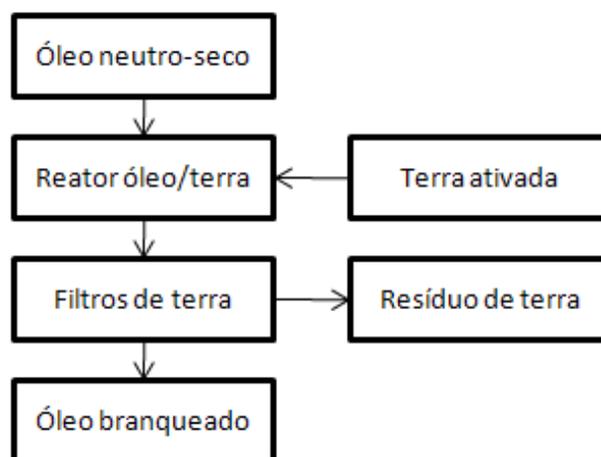


Figura 08 – Processo de branqueamento do óleo

2.4.4. Desodorização

Algumas substâncias voláteis que conferem sabor e odor indesejáveis ao óleo, a maioria provenientes da sua oxidação, são removidas por destilação a vapor sob vácuo.

Esta destilação ocorre por aproximadamente 40 minutos, em temperatura média de 250°C e vácuo de aproximadamente 2,5 mbar. São removidos compostos indesejáveis como cetonas, aldeídos, alcoóis, porém, também são arrastadas algumas substâncias como tocoferóis e frações mais leves do óleo, que são de interesse que permaneçam na fase do

óleo (tocoferóis são antioxidantes naturais do óleo). O que é removido na desodorização é comercialmente chamado de “ácido graxo” ou “destilado desodorizado de óleo de soja”.

Na Figura 09 é possível observar o funcionamento de um desodorizador.

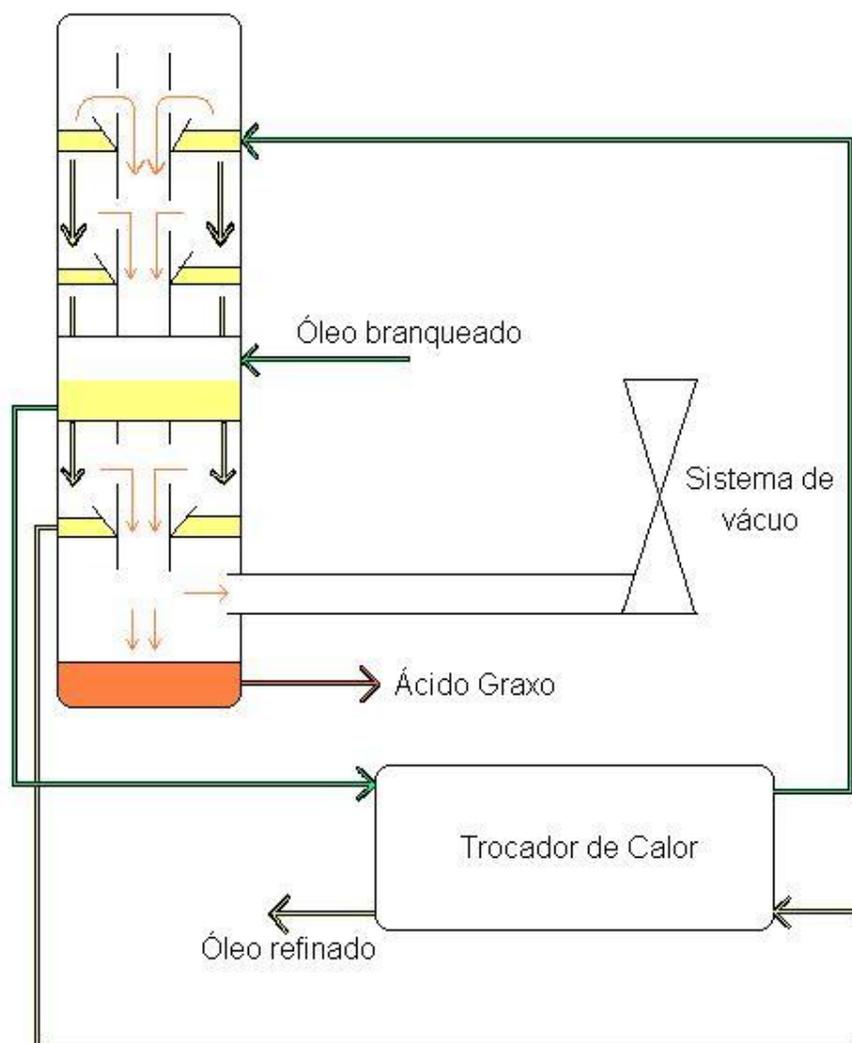


Figura 09 – Processo de desodorização do óleo

Após o processo de refino, para que o óleo refinado possa ser comercializado, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) exige que alguns padrões de qualidade sejam atingidos. Segundo a Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006 (BRASIL, 2006), o óleo de soja comestível deve seguir padrões de qualidade e

identidade para que possa ser comercializado. Alguns dos principais parâmetros estão apresentados na Tabela 6 (para óleo Tipo 1).

Tabela 6 – Alguns requisitos e parâmetros de qualidade e identidade do óleo refinado de soja

Característica	Parâmetro
Qualidade	
Umidade	Máximo 0,1% m/m
Impurezas insolúveis	Máximo 0,05% m/m
Conteúdo de sabões	Máximo 10 mg/kg
Acidez	Máximo 0,2 mgKOH/g de óleo
Peróxidos	Máximo 2,5 meq/kg de óleo
Ponto de fumaça (°C)	Mínimo 210
Aspecto a 25°C	Límpido e isento de impurezas
Odor e sabor	Odor e sabor característico do produto
Cor	Cor característica do produto
Identidade	
Índice de refração (RD a 40°C)	1466 – 1470
Densidade relativa, 20°C / água a 20°C	0,919 – 0,925
Índice de saponificação mg KOH / g de óleo	189 – 195
Matéria insaponificável (g/100g)	Máximo 1,5
Índice de iodo	124 – 139

Fonte: Adaptado de BRASIL (2006)

2.5. ADSORÇÃO E ADSORVENTES

Segundo McCabe (1993), adsorção é o processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente.

Segundo Geankoplis (2003), algumas das aplicações da adsorção em fase líquida incluem a remoção de compostos orgânicos da água ou soluções orgânicas, remoção da coloração (impurezas) proveniente de compostos orgânicos e remoção de vários produtos de fermentação de efluentes.

Os adsorventes normalmente são materiais porosos, sendo que a adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro da partícula.

Geankoplis (2003) afirma que, normalmente, os adsorventes apresentam-se na forma de pequenos pellets, esferas ou grânulos variando de 0,1 mm até 12 mm e com volumes de poros superiores a 50% do volume total. Existem vários tipos de adsorventes comerciais (Tabela 7) e muitos são caracterizados por possuírem áreas superficiais muito grandes, da ordem de 100 a 2000 m²/g.

Tabela 7 – Alguns adsorventes comerciais e suas características

Adsorvente	Característica
Carvão Ativado	Material microcristalino formado pela decomposição de madeira, carvão, resíduos vegetais, com área superficial de 300 a 1200 m ² /g e diâmetro de poros entre 10 e 60 Å.
Sílica Gel	Produzido pelo tratamento ácido de solução de silicato de sódio e posterior secagem. Área superficial de 600 a 800 m ² /g, com diâmetro médio de poros entre 20 a 50 Å.
Alumina Ativada	Para preparar este material, óxido de alumínio hidratado é ativado pelo calor para remoção da água. É usado principalmente para secagem de gases e líquidos. Área superficial de 200 a 500 m ² /g, com diâmetro médio de poros de 20 a 140 Å.
Zeólitas	Estas zeólitas são alumino-silicatos porosos e cristalinos que formam uma rede cristalina aberta contendo poros uniformes. Tem diâmetros de poros na faixa de 3 a 10 Å. São usadas para secagem, separação de hidrocarbonetos, misturas, etc.
Polímero ou resina sintéticos	São produzidos pela polimerização de dois tipos de monômeros. Os feitos de compostos aromáticos como o estireno são usados na adsorção de substâncias orgânicas apolares de soluções aquosas. Os provenientes de ésteres acrílicos são usados com solutos mais polares em soluções aquosas

Fonte: Adaptado de Geankoplis (2003)

Industrialmente, no refino de óleos vegetais são utilizados na etapa de branqueamento os adsorventes conhecidos como argilas ou terras, que podem ou não ser ativados, removendo substâncias não desejáveis do óleo.

Argilas são rochas encontradas na natureza constituídas de argilominerais, minerais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos e sais solúveis. Já argilominerais são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos, podendo conter ferro e magnésio. A bentonita é o nome genérico dado ao material composto principalmente pelo argilomineral montmorilonita $((\text{NaCa})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, contendo ainda illita $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,\text{H}_2\text{O}]$, caulinita e quartzo. A bentonita geralmente possui a estrutura interstratificada entre membros do grupo das esmectitas e outros filossilicatos. (PORTO & ARANHA, 2010).

2.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Segundo HO (2004), a cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre adsorbato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa), difusão das moléculas na superfície (difusão superficial), difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna) e o processo elementar de adsorção-dessorção.

Os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren. A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é geralmente expressa conforme equação (1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_{eq} - q_t) \quad (1)$$

na qual q_{eq} e q_t são a quantidade de soluto removida por massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante cinética de primeira ordem.

Integrando-se a equação (1) e estabelecendo-se os limites de integração como $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a equação (2).

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - k_1 \cdot t \quad (2)$$

Se dividirmos a equação (2) por $\ln 10$, obtém-se a equação (3).

$$\frac{\ln(q_{eq} - q_t)}{\ln(10)} = \frac{\ln(q_{eq})}{\ln(10)} - \frac{k_1 \cdot t}{\ln(10)} \quad (3)$$

Da qual se obtém a equação (4).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (4)$$

Segundo Barros *et al.* (2011), os resultados experimentais geralmente não se ajustam ao modelo cinético da equação de primeira ordem. Isso acontece porque o parâmetro $k_1(q_{eq}-q_t)$ pode não representar o número de sítios disponíveis. Para o ajuste, deve-se determinar, experimentalmente, a capacidade adsorviva no equilíbrio (q_{eq}) ou utilizar o método da tentativa e erro para o valor inicial de q_{eq} . O parâmetro $\log(q_{eq})$ deve ser, matematicamente, igual ao intercepto de $\log(q_{eq}-q_t)$ versus t .

A equação (5) apresenta o modelo cinético de segunda ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (5)$$

na qual k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante cinética da adsorção de segunda ordem. Integrando a equação (5) da mesma forma que a (1), obtém-se a equação (6).

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + k_2 \cdot t \quad (6)$$

Rearranjando a equação (6) obtém-se a equação (7).

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}} \quad (7)$$

2.7. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente em uma dada temperatura. Esta concentração (C_e), para líquidos, normalmente é expressa em unidades de massa, como ppm (partes por milhão). A concentração de adsorbato no sólido (Q_e) é dada como “massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente” (McCabe, 1993).

Na Figura 10 são apresentadas algumas curvas típicas de isotermas. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. As isotermas que são convexas são chamadas favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

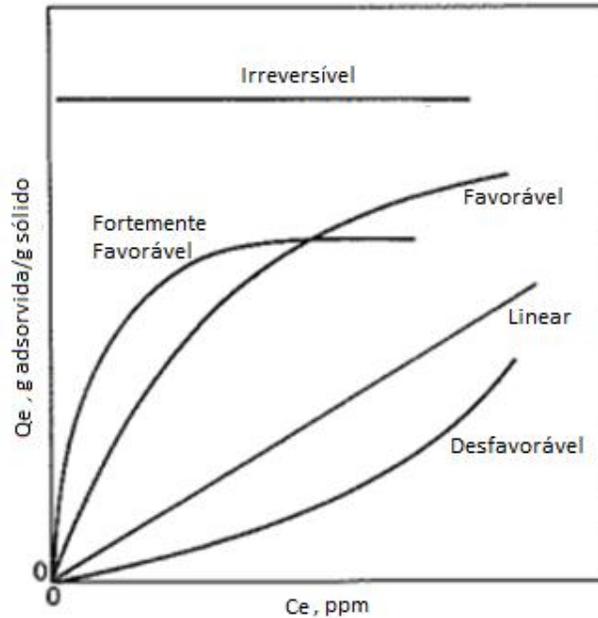


Figura 10 – Curvas Típicas de Isotermas de Adsorção

Fonte: Adaptado de McCabe (1993)

2.7.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é dada pela relação:

$$Q_e = Q_{max} \left(\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right) \quad (8)$$

onde Q_e é a quantidade de material adsorvido, C_e é a concentração no fluido, Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir. Quando K_L é grande e $K_L \cdot C_e \gg 1$, a isoterma é fortemente favorável e quando $K_L \cdot C_e < 1$, a isoterma é próxima da linearidade.

Para múltiplos adsorbatos a isoterma de Langmuir pode ser facilmente modificada adicionando-se termos ao denominador:

$$Q = Q_{max} \left(\frac{K_{L1} \cdot C_{e1}}{1 + K_{L1} \cdot C_{e1} + K_{L2} \cdot C_{e2} + \dots} \right) \quad (9)$$

O modelo de Langmuir propõe uma superfície homogênea que possui sítios de adsorção da mesma energia, sendo a adsorção realizada em monocamada com energia de adsorção homogênea. Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção, que assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química, configurando um mecanismo de quimissorção. Considera-se implicitamente que o sistema é ideal e que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados. Assume-se também que a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície, não dependendo da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas em sítios vizinhos, ou seja, que não há interação entre as moléculas adsorvidas (HO *et al.*, 2011; NG *et al.*, 2002; FOO & HAMEED, 2010).

2.7.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi formulado a partir de observações empíricas. Esse modelo admite superfície não homogênea, e que os sítios de adsorção não possuem energia equivalente e que a adsorção é reversível e em policamada. Admite-se que há uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato, caracterizando o mecanismo de fisissorção (HO *et al.*, 2011; FOO & HAMEED, 2010).

Para isotermas fortemente favoráveis, a equação empírica de Freundlich (Equação 10) apresenta normalmente melhor ajuste, particularmente para adsorção de líquidos.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (10)$$

onde K_F e n_F são constantes, sendo K_F a constante de Freundlich e n_F a constante de heterogeneidade da superfície.

Quando $1/n_F = 1$, temos uma isoterma linear e o sistema tem constante energia livre em todas as concentrações de adsorbato. Um valor de $1/n_F > 1$ obtém uma isoterma côncava com o adsorbato ligado através de ligações cada vez mais fracas ao adsorvente. Quando $1/n_F < 1$, obtemos uma isoterma convexa onde uma maior presença de adsorbato melhora a energia livre de adsorção (KELESOGLU, 2007).

2.7.3. Isoterma de Sips

Esse modelo é formulado como uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo admite que, a baixas concentrações de adsorbato, a adsorção é realizada como proposto pelo modelo de Freundlich, enquanto que a concentrações maiores a adsorção se comporta como o modelo de Langmuir, com adsorção em monocamada pelo adsorbato (HO *et al.*, 2011; FOO & HAMEED, 2010; KUMAR *et al.*, 2011). O modelo é representado pela Equação (11).

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_S \cdot C_e^{n_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{n_S}} \quad (11)$$

onde K_S é a constante do modelo de Sips e n_S o expoente de Sips. O expoente n_S é um indicativo da homogeneidade do adsorvente, sendo que valores próximos a um indicam alta homogeneidade (Langmuir) e valores próximos a zero grande heterogeneidade (Freundlich).

2.7.4. Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos, devido sua versatilidade (HAMEED *et al.*, 2008). O modelo de Redlich-Peterson está apresentado na Equação 12.

$$Q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + Q_{max} \cdot C_e^{n_{RP}}} \quad (12)$$

onde K_{RP} é a constante do modelo de Redlich-Peterson, e n_{RP} o expoente de Redlich-Peterson, sendo $n_{RP} \leq 1$. Quando $n_{RP} = 1$, o modelo retorna à equação de Langmuir.

2.8. CINZAS DA QUEIMA DE BIOMASSA EM CALDEIRA

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial nos próximos anos, sendo considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis, sendo uma grande vantagem a possibilidade de obter, conjuntamente, energia elétrica e energia térmica (ANEEL, 2008).

A obtenção conjunta de duas ou mais formas de energia é chamada de cogeração e é tradicionalmente praticada pelo setor industrial.

Qualquer matéria orgânica que pode ser transformada em energia térmica ou elétrica pode ser classificada como biomassa. Dentre as fontes de biomassa para queima em caldeiras de cogeração, as principais são as de origem florestal (cavaco de madeira) e agrícola (cana de açúcar, soja).

O processo de cogeração de energia térmica e elétrica acontece por um processo industrial robusto. A biomassa estocada é transportada até o topo da fornalha da caldeira de alta pressão, onde ocorre a sua queima em queda (ar é insuflado) a temperaturas que variam de 700°C a 900°C. Nesta fornalha, acontece a entrada de água purificada que, com o calor da queima da biomassa, é transformada em vapor de alta pressão. Este vapor alimenta o turbo-gerador produzindo energia elétrica. Nesta etapa do processo o vapor perde pressão e é chamado “vapor de baixa pressão”, o qual pode ser utilizado como energia térmica em outras plantas industriais do complexo. Os gases da combustão da biomassa podem ser utilizados para superaquecer o vapor de baixa pressão e então passam por um lavador de gases antes de serem lançados para a atmosfera. A Figura 11 apresenta um fluxograma do processo de cogeração (energia elétrica e térmica) pela queima de biomassa.

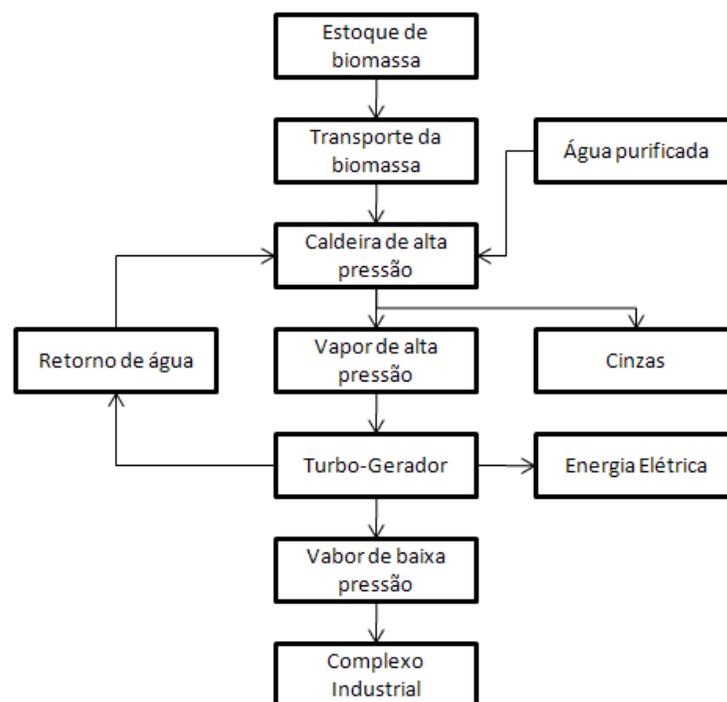


Figura 11 – Fluxograma de cogeração de energia elétrica e térmica

Ao longo do processo de combustão, a cinza da queima da biomassa é depositada por gravidade abaixo da grelha, compartimento inferior da fornalha, e também é arrastada com os gases de combustão, sendo separada no lavador de gases.

2.8.1. Composição das cinzas de caldeira

Segundo Ahmaruzzaman (2010), a cinza consiste de partículas finas, predominantemente pó de forma esférica, sólidas ou ocas e, principalmente, amorfas na natureza. Geralmente tem coloração cinza, é abrasiva e alcalina. Contém elementos essenciais e também pode conter macronutrientes como P, K, Ca, Mg e micronutrientes como Zn, Fe, Cu, Mn, B e Mo.

Altoé (2012), ao caracterizar a cinza de bagaço de cana para utilização em misturas asfálticas, obteve a composição apresentada na Figura 12 a partir da análise de difração de raios-x (DR-X) de uma amostra de cinza de bagaço de cana de açúcar à temperatura de queima de 600°C.

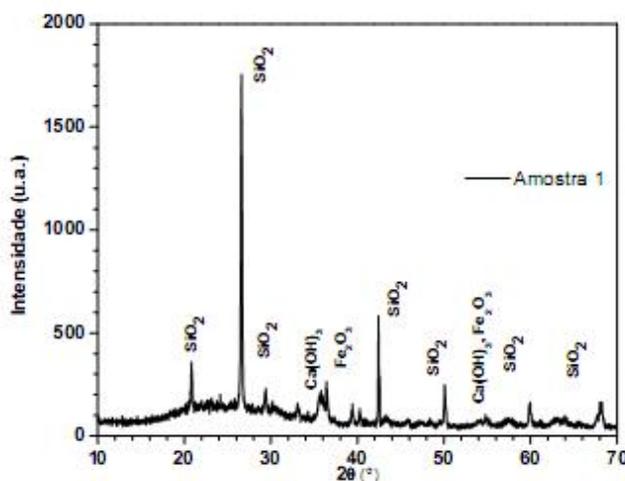


Figura 12 – DR-X de amostra de cinza de bagaço de cana à 600°C

Fonte: ALTOÉ (2012)

Cordeiro (2006) mostra que a cinza da queima do bagaço de cana apresenta em sua composição cerca de 60% de dióxido de silício (SiO_2). Já Nunes (2009) encontrou teor aproximado de 80% do mesmo composto.

Ahmaruzzaman (2010) sugere que a composição química da cinza da queima de carvão, que contém aproximadamente 60 a 66% de sílica, 25 a 30% de alumina, magnetita, 6 a 15% de Fe_2O_3 , torna possível seu uso na síntese de zeólitas

Rendeiro & Nogueira (2008) apresentam uma composição das cinzas da queima de pinheiro, mostrada na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição das cinzas de uma amostra de pinheiro

Composto	Composição (%)
SiO_2	39,0
Fe_2O_3	3,0
TiO_2	0,2
Al_2O_3	14,0
K_2O	6,0
CaO	25,0
Na_2O	6,0
SO_3	0,3
MgO	6,5

Fonte: Adaptado de BARRETO *et al.* (2008)

Mandre (2006) caracterizou as cinzas de cavaco de pinheiro ao estudar a sua influência na composição química do solo e parâmetros bioquímicos em mudas de pinheiro *Young*. A composição química obtida na caracterização está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição da cinza de cavaco de pinheiro. Mandre (2006).

Composto	Composição (%)
N	0,0250
P	1,5500
S	1,0500
Al	0,3300
Ba	0,1560
Ca	12,3000
Cu	0,0197
Fe	1,0400
K	4,8000
Mg	1,9400
Na	1,7900
Mn	0,9850
Pb	0,0076
Zn	0,4340

Fonte: Adaptado de Mandre (2006)

2.8.2. Formas de disposição e utilização das cinzas de caldeira

A pesquisa sobre as possíveis aplicações das cinzas de caldeira tem tido grande interesse ambiental e industrial. As formas de disposição mais comuns deste resíduo são a sua aplicação em solo como fonte de nutrientes e condicionador de solo (MAEDA *et al.* 2007) e lançamento em aterros sanitários (MALTZ, 2003 *apud* JULIO, 2011). Porém, segundo Souza *et al.* (2007) e Nunes (2009), a cinza da queima de bagaço de cana possui poucos nutrientes e apresenta degradação lenta, o que não justifica a sua utilização como fertilizante.

Chirenje *et al.* (2006) destacam a importância de se estudar novas formas de aproveitamento dos resíduos sólidos industriais, como a cinza de cavaco, eliminando ou reduzindo os problemas ambientais envolvidos na disposição final destes resíduos.

Na literatura se encontram pesquisas para utilização como substituto da sílica ativa (aditivo) em argamassas de uso não estrutural (JULIO *et. al.* 2011), utilização como filer em misturas asfálticas em substituição ao filer mineral (BARDINI, 2008) e, mais recentemente, como matéria-prima na produção de zeólitas para remoção de corantes em água (BRUNO, 2008 *apud* FÜRST, 2012) e como material adsorvente do corante azul de metileno (FÜRST *et. al.*, 2012).

Chirenje *et al.* (2006) estudaram a remoção de metais pesados (Cd, Cu, Pb, Zn) de soluções utilizando a cinza proveniente da queima de cavaco.

Lin & Lin (2009) estudaram o potencial adsorvente da cinza proveniente da queima de casca de amendoim no branqueamento de óleo de soja degomado com água e refinado via álcali e obtiveram resultados satisfatórios, apresentando a cinza como um adsorvente efetivo na remoção de peróxidos, fosfolipídeos, cor Vermelho Lovibond, β -caroteno e ácidos graxos livres, sugerindo o estudo da ativação da cinza para aumentar o potencial adsorvente. A temperatura de queima da casca de amendoim não apresentou uma influência coerente no potencial adsorvente.

Kim (2008) estudou a estrutura da cinza da queima de casca de arroz para entender a adsorção de ácidos graxos livres do óleo de soja degomado, obtendo resultados satisfatórios para a cinza obtida da queima a 500 °C.

Hassanein *et al.* (2011) analisaram as cinzas de casca de amendoim como uma alternativa à terra clarificante no branqueamento do óleo bruto de soja, obtendo melhores resultados de branqueabilidade com concentração de 2% de cinzas queimadas a 500°C por 30 minutos. Entre misturas das cinzas com as terras clarificantes comerciais, uma mistura de 1:2 de cinza para a terra Tonsil-N forneceu a melhor branqueabilidade.

Agatemor (2008) estudou o branqueamento do óleo de palma a partir do uso de cinzas de casca de banana. Os resultados indicaram que as cinzas reduziram significativamente os índices de cor, ferro, cobre, chumbo, fósforo e peróxidos, não sendo significativos os resultados para acidez.

O presente trabalho irá utilizar a cinza de cavaco de madeira como adsorvente no branqueamento do óleo de soja neutro-seco, ou seja, na remoção de cor vermelho, ácidos graxos livres, clorofila e sabões do óleo de soja.

3. METODOLOGIA

3.1. MATÉRIAS PRIMAS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de óleo de soja neutro-seco (saída da etapa de neutralização), óleo branqueado (saída da etapa de branqueamento), terra ativada comercial (TA) e cinzas da queima de cavaco de madeira (CCM) em caldeira, cedidas pela Cocamar Cooperativa Agroindustrial (Maringá-Pr).

3.2. ÓLEO DE SOJA

As características do óleo de soja neutro-seco (NS) e branqueado foram determinadas conforme a metodologia oficial da AOCS.

3.2.1. Acidez ou teor de ácidos graxos livres

O teor de acidez do óleo foi realizado com base no método oficial AOCS Ca-5a-40.

Neste método, os materiais utilizados foram um titulador semi-automático, erlenmeyer de 250 mL, balança semi-analítica e proveta de 50 mL.

Os reagentes necessários para as análises foram álcool etílico 95% neutralizado com NaOH 0,1 mol/L, solução indicadora de fenolftaleína 1% em álcool e solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L.

No procedimento de realização desta análise, pesou-se amostra de óleo entre 15,0 a 20,0 g em um erlenmeyer. Adicionou-se a esta amostra uma quantidade de 50 mL de álcool neutralizado e 8 gotas do indicador fenolftaleína. A amostra foi titulada com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até a permanência da primeira coloração rósea, sendo que a coloração deve persistir por pelo menos 30 segundos sob agitação constante.

O cálculo da acidez foi realizado conforme a Equação (13).

$$\text{Acidez (\%)} = \frac{G \times 2,8}{m} \quad (13)$$

onde G= gasto de NaOH 0,1 mol/L e m = massa de amostra utilizada (g).

3.2.2. Cor

A análise de cor em óleos é baseada no método oficial AOCS Cc 13b-45.

Neste método, foi utilizado um colorímetro Lovibond, acompanhado de cubetas especificadas.

No procedimento de realização da análise, selecionou-se a escala “AOCS RY” no equipamento. Selecionou-se a cubeta de 1” no equipamento. Foi feita a leitura sem a cubeta com a amostra para zerar o equipamento. Colocou-se a cubeta com a amostra de óleo no interior do equipamento e a leitura da amostra foi realizada. O resultado é apresentado diretamente na tela do equipamento, em unidades de cor vermelho (Lovibond).

3.2.3. Clorofila

A análise do teor de clorofila é baseada no método oficial AOCS Cc13d-55.

Neste método, foi utilizado um colorímetro Lovibond, acompanhado de cubeta de 10 mm.

No procedimento de realização da análise, selecionou-se a escala “AOCS Clorofila a & b” no equipamento. Selecionou-se a cubeta de 10 mm no equipamento. O equipamento foi zerado antes da leitura. Colocou-se a cubeta com a amostra de óleo no interior do equipamento e a leitura da amostra foi realizada. O resultado é apresentado diretamente na tela do equipamento, em ppm.

3.2.4. Sabões ou matéria saponificável

A análise de sabões é baseada no método oficial AOCS Cc 17-95.

Os materiais necessários foram erlenmeyer de 250 mL, proveta de 50 mL e titulador semi-automático.

Os reagentes utilizados foram solução de ácido clorídrico 0,002 mol/L, solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L e solução acetônica com indicador azul de bromofenol.

Pesou-se a amostra de óleo (6,0 a 8,0 g para óleo neutro seco e 10,0 a 15,0 g para óleo branqueado) em erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de solução acetônica. A amostra

foi homogeneizada e aguardou-se a separação de fases. Titulou-se com solução de ácido clorídrico 0,002 mol/L até desaparecimento da coloração verde/azul, permanecendo apenas a coloração amarela.

O índice de sabões (ou teor de oleato de sódio) foi calculado através da Equação (14).

$$\text{Oleato de sódio (ppm)} = \frac{G \times 608,8}{MA} \quad (14)$$

onde **G** = gasto de ácido clorídrico (mL) e **MA** = massa da amostra (g).

3.2.5. Densidade Relativa

A densidade relativa do óleo foi determinada utilizando um picnômetro de 25 mL de acordo com o método AOCS Cc 10a-25.

3.3. BRANQUEAMENTO INDUSTRIAL DO ÓLEO NEUTRO-SECO

O óleo neutro-seco, proveniente da etapa de neutralização, foi industrialmente branqueado adicionando-se uma quantidade de adsorvente comercial de 4,0 kg/ton de óleo. Esta mistura ficou em contato por aproximadamente 40 min em reator óleo/terra à 115°C e vácuo de 80 mbar. Após o tempo de contato, o óleo foi separado da terra por filtração em filtros de placa.

O adsorvente comercial utilizado foi argila ativada via ácido, composta basicamente pelo argilomineral montmorilonita, segundo o fabricante, sendo um extremo da série $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot M^{+1}_{0,67}$.

3.4. CINZA DE CALDEIRA E ADSORVENTE COMERCIAL

3.4.1. Umidade

O teor de umidade dos dois adsorventes (TA e CCM) foi determinado pelo método da estufa por 24 horas, à temperatura de 105°C, de acordo com o método AOAC (1998).

3.4.1. Análise granulométrica da CCM

A análise granulométrica da CCM foi determinada por meio de peneiramento, utilizando-se peneiras de Tyler-Mesh 48, 100, 170, 200, 250, 270, 325 e 400.

Iniciou-se o experimento determinando-se a massa das peneiras vazias. Usando uma quantidade de amostra de 20,44 g, montou-se o conjunto de peneiras seguindo a sequência de Tyler-Mesh decrescente. Este conjunto foi em seguida acoplado ao vibrador para iniciar o peneiramento.

Após início do experimento, foram tomadas as massas de cada peneira de 20 em 20 minutos, até que a massa de cada uma estivesse constante.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios foi montada a curva granulométrica e os dados foram ajustados ao modelo de distribuição Log Normal.

3.4.1.1. Modelo de distribuição Log Normal

Um modelo comumente empregado nas análises granulométricas é o modelo Log-Normal (LN). Seu ajuste é realizado através de um gráfico do diâmetro de partícula em escala logarítmica versus fração acumulativa em escala de probabilidades (FRARE *et al.*, 2000).

De acordo com Frare *et al.* (2000), o modelo LN é descrito pelo seguinte sistema de equações:

$$X = \frac{1 + \operatorname{erf}(z)}{2} \quad (15)$$

$$Z = \frac{\ln(D/D_{50})}{\sqrt{2} \cdot \ln \sigma} \quad (16)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz \quad (17)$$

onde X é a fração com diâmetro menor que o diâmetro da peneira (fração passante), Z é uma constante do modelo, D é o diâmetro da peneira, D_{50} é o diâmetro médio geométrico e σ é o desvio padrão geométrico.

Os parâmetros ajustáveis do modelo Log-Normal são D_{50} e σ , estes podem ser encontrados a partir de uma aproximação linearizada polinomial com erro absoluto menor que $4,5 \cdot 10^{-5}$. As equações que possibilitam obter esta aproximação linearizada do modelo de distribuição LN estão apresentadas nas Equações (18) a (21).

Para $0 \leq X \leq 0,5$:

$$t = \sqrt{\ln \frac{1}{X^2}} \quad (18)$$

$$z = -t + \frac{a + b*t + c*t^2}{1 + d*t + e*t^2 + f*t^3} \quad (19)$$

Para $0,5 < X \leq 1$:

$$t = \sqrt{\ln \frac{1}{(1-X)^2}} \quad (20)$$

$$z = t - \frac{a + b*t + c*t^2}{1 + d*t + e*t^2 + f*t^3} \quad (21)$$

onde as constantes a, b, c, d, e, f possuem os valores apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Constantes do ajuste polinomial do modelo Log-normal.

a	b	c	d	e	f
2,51557	0,802853	0,010328	1,432788	0,189269	0,001308

Fonte: FRARE *et al.* (2000)

A partir dos valores obtidos experimentalmente de X e D , a obtenção dos parâmetros σ e D_{50} do modelo LN é feita pela da regressão linear de $\ln(D)$ versus Z , conforme a Equação (22).

$$\ln[D] = \alpha * z + \beta \quad (22)$$

Sabendo-se que os parâmetros da distribuição LN são obtidos conforme as Equações (23) e (24), a equação gerada pelo ajuste linear do gráfico de $\ln(D)$ versus Z permite calcular os valores de D_{50} e σ .

$$D_{50} = \exp[\beta] \quad (23)$$

$$\sigma = \exp[\alpha] \quad (24)$$

O Diâmetro de Sauter para o modelo LN é calculado através da Equação (25) para $\sigma > 1$.

$$D_{Sauter} = D_{50} \cdot \exp\left[-\frac{\ln^2 \sigma}{2}\right] \quad (25)$$

3.4.2. Análise granulométrica do adsorvente comercial

A análise granulométrica da TA foi determinada por meio de microscopia. Na realização do experimento, iniciou-se preparando a lâmina com as partículas do adsorvente em quantidade muito pequena, para que o microscópio conseguisse ler as partículas sem erros. Sobre esta pequena quantidade de amostra foi colocada 1 gota de hexametáfosfato de sódio para evitar a aglomeração das partículas.

Iniciou-se a leitura da amostra pelo microscópio utilizando as lentes de 400x, regulando-se a cor e o foco da imagem. Foram obtidas algumas fotos das amostras para determinação do diâmetro das partículas.

Segundo Scott & Mandersloot (1986), é possível estimar o diâmetro médio conhecendo-se o diâmetro de cada partícula e a quantidade de partículas. Estes dados foram fornecidos pelo software do microscópio. Desta forma, o diâmetro médio foi calculado pela Equação (26):

$$d = \left[\frac{\sum_i (n.d^3)_i}{\sum_i (n.d^2)_i} \times \frac{\sum_i (n.d)_i}{\sum_i n_i} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

onde n é o número de partículas contadas e d é o diâmetro das partículas (μm).

3.4.3. Área específica, volume e diâmetro médio de poros

A área específica é importante para se determinar a capacidade de adsorção do material. Em princípio, quanto maior a área específica, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente

A área específica BET, o volume total dos poros e o diâmetro médio dos poros foram determinados por adsorção de nitrogênio a 77,4 K com o equipamento Nova 1200 Series da Quanta Chrome, com o software Autosorb Automated Gas Sorption System Report, Version 1.19.

3.4.4. Determinação do pH

Para a medida do pH do adsorvente seguiu-se a Norma ASTM D3838-05 (2011). Neste procedimento, 10 g do adsorvente foram aquecidos com 100 mL de água destilada. Após o ponto de fervura, deixou-se a amostra na chapa aquecedora por 15 minutos e, posteriormente, filtrou-se em filtro qualitativo. A fase líquida foi analisada em pH-metro a 50°C.

3.4.5. Determinação da morfologia

A morfologia dos adsorventes foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A MEV dos adsorventes foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (CONCAP) da UEM, utilizando um microscópio eletrônico da marca Shimadzu, modelo SS550 Superscan.

A análise consiste em colocar a amostra em uma fita dupla face de cobre sobre um suporte de alumínio (STUB), visando fixar o adsorvente. Em seguida, as amostras foram colocadas em um metalizador da marca Shimadzu, a fim de cobrir as amostras com pó de ouro, tornando-as condutoras do feixe de elétrons do microscópio eletrônico.

3.4.6. Difratometria de Raios-X (DRX)

A caracterização microestrutural de materiais cristalinos foi realizada por difratometria de raios X. A principal aplicação da DRX é identificar materiais cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Os planos de difração e suas distâncias respectivas, assim como a densidade dos átomos ao longo de cada plano cristalino, são características únicas de cada substância cristalina, bem como o padrão difratométrico gerado por cada substância.

Tanto o adsorvente comercial quanto a CCM foram previamente peneirados em peneira de 30 Tyler-Mesh, e ambos foram analisados num difratômetro de raios-X Shimadzu 6000 entre os ângulos de Bragg de 20 e 70.

3.4.7. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem como objetivo determinar as frequências de vibrações de grupos funcionais específicos, com a interação dos demais átomos que compõe uma molécula. Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da Unioeste, utilizando a técnica de pastilhas de Brometo de Potássio.

As amostras foram preparadas misturando-se, aproximadamente, 3 mg de cinza com cerca de 80 mg de KBr anidro. Com esta mistura foi feita uma pastilha de 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Em seguida, procedeu-se a obtenção dos espectros das amostras utilizando um espectrofotômetro FT-IR/NIR (Perkin Elmer - Modelo Frontier) na faixa de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , usando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR).

3.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DAS CINZAS E ADSORVENTE COMERCIAL

As cinéticas de adsorção dos dois adsorventes foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da UEM.

Para a determinação da cinética de adsorção, 2% em massa de adsorvente (cinza ou terra ativada) foram adicionados à massa de óleo neutro-seco em erlenmeyer de 125 mL. O erlenmeyer com a mistura foi submetido à temperatura de aproximadamente 110°C para adsorção. Este procedimento foi repetido para as 10 amostras preparadas em duplicata, as quais tiveram tempos de adsorção de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 180 minutos. Após

cada adsorção, o adsorvente foi retirado por filtração simples e o óleo foi caracterizado para possibilitar a determinação do tempo de equilíbrio da adsorção.

Após a caracterização do óleo, foram ajustados aos dados experimentais os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren.

3.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DAS CINZAS E ADSORVENTE COMERCIAL

As isotermas de adsorção dos dois adsorventes foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação da UEM.

As isotermas de adsorção foram determinadas adicionando-se o adsorvente (cinza ou terra) em diferentes concentrações (0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% em massa) ao óleo a 110°C, até o tempo de equilíbrio ser atingido. Este procedimento foi repetido para as 8 amostras em duplicata. Após o equilíbrio, o adsorvente foi retirado por filtração simples e o óleo foi caracterizado para possibilitar a análise das curvas de adsorção dos dois tipos de adsorventes utilizados.

Após a caracterização do óleo, foram ajustados aos dados experimentais os modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE COMERCIAL

4.1.1. Composição Química

A composição da terra ativada – TA – utilizada industrialmente na etapa de branqueamento, fornecida pelo fabricante, está apresentada na Tabela 11. A composição química da argila ativada, segundo o fabricante, é o extremo da série $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67}$, composta basicamente pelo argilomineral montmorilonita.

Tabela 11 – Composição química da terra ativada (adsorvente comercial) utilizada no processo de branqueamento

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PERCENTUAL %
SiO ₂ – Dióxido de Sílica	66
Al ₂ O ₃ – Trióxido de Alumínio (Alumina)	12
Fe ₂ O ₃ – Trióxido de Ferro III (Óxido Férrico)	3
K ₂ O – Óxido de Potássio	2
CaO – Óxido de Cálcio	2
MgO – Óxido de Magnésio	1
Na ₂ O – Óxido de Sódio	1
Outros	13

Fonte: Fabricante da terra ativada

4.1.1. Umidade

A determinação do teor de umidade da TA, realizada pelo método da estufa, forneceu o valor de 8,00%.

Skevin *et al.* (2012) utilizaram a argila de branqueamento PureFlo Supreme Pro-Active nos experimentos de otimização dos parâmetros do branqueamento de óleo de soja, a qual apresentou teor de umidade de aproximadamente 14 a 18%.

Já Ejikeme Ebere *et al.* (2013) encontraram teor de umidade de 6,5% para a argila ativada obtida em Ngwulangwu, na Nigéria, utilizada em experimentos para branqueamento de óleo de palma.

A variação do teor de umidade na literatura é alta, uma vez que ela depende das condições nas quais a amostra de adsorvente foi coletada, como foi armazenado e em que condições decorreu a armazenagem.

A TA utilizada para este estudo foi armazenada em frasco fechado durante toda a realização dos experimentos.

4.1.2. Análise granulométrica

A análise granulométrica do adsorvente comercial foi realizada através de microscopia. A Figura 13 mostra a imagem do adsorvente utilizando lente de 400x de aumento.

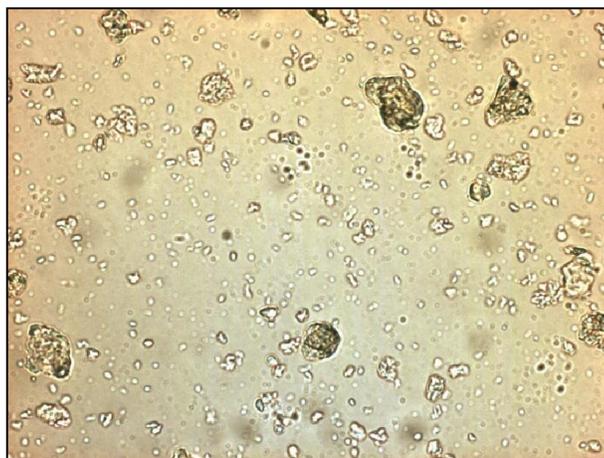


Figura 13 – Imagem da análise granulométrica da terra ativada por microscopia com lente de 400x de aumento

Na Tabela 12 estão apresentados os valores para os cálculos do diâmetro médio da amostra de adsorvente obtidos pelo software de microscopia a 400x.

Tabela 12 – Resumo dos valores obtidos por microscopia (400x) para o adsorvente comercial

n	$\Sigma n.d$ (μm)	$\Sigma n.d^2$ (μm^2)	$\Sigma n.d^3$ (μm^3)
1833	10683,47	218114,63	9567601,53

Através da equação de Scott & Mandersloot (Equação 26), é possível calcular o diâmetro médio das partículas quando se conhece o diâmetro de cada partícula. O valor encontrado para o diâmetro médio através da Equação 26 está apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Diâmetro médio das partículas do adsorvente comercial

Modelo	$D_{\text{Médio}}(\mu\text{m})$	$D_{\text{Médio}}(\text{mm})$
Scott & Mandersloot	15,99	0,01599

Como o número total de partículas contadas pelo software de microscopia é alto e, a fim de facilitar o entendimento dos dados, as partículas foram agrupadas em faixas de diâmetro, como mostra a Tabela 14.

Tabela 14 – Faixas granulométricas obtidas por microscopia a 400x para a TA.

d	Faixa de diâmetros (μm)	n	$\Delta\phi$	$\phi < (x)$	$\phi >$
1	0-1	681	0,3854	0,3854	0,6146
2	1-2	269	0,1522	0,5376	0,4624
3	2-3	101	0,0572	0,5948	0,4052
4	3-4	104	0,0589	0,6537	0,3463
5	4-5	95	0,0538	0,7074	0,2926
6	5-6	77	0,0436	0,7510	0,2490
7	6-7	75	0,0424	0,7934	0,2066
8	7-8	98	0,0555	0,8489	0,1511
9	8-9	34	0,0192	0,8681	0,1319
10	9-10	26	0,0147	0,8829	0,1171
11	10-11	15	0,0085	0,8913	0,1087
12	11-12	22	0,0125	0,9038	0,0962
13	12-13	18	0,0102	0,9140	0,0860
14	13-14	23	0,0130	0,9270	0,0730
15	14-15	26	0,0147	0,9417	0,0583
16	15-16	19	0,0108	0,9525	0,0475
17	16-17	15	0,0085	0,9610	0,0390
18	17-18	13	0,0074	0,9683	0,0317
19	18-19	6	0,0034	0,9717	0,0283
20	19-20	10	0,0057	0,9774	0,0226
21	20-21	13	0,0074	0,9847	0,0153
22	21-22	8	0,0045	0,9892	0,0108
23	22-23	8	0,0045	0,9938	0,0062
24	23-24	7	0,0040	0,9977	0,0023
25	24-25	4	0,0023	1,0000	0,0000

Através da distribuição dos dados obtida na Tabela 14, foi possível obter a distribuição granulométrica da terra ativada, conforme a Figura 14.

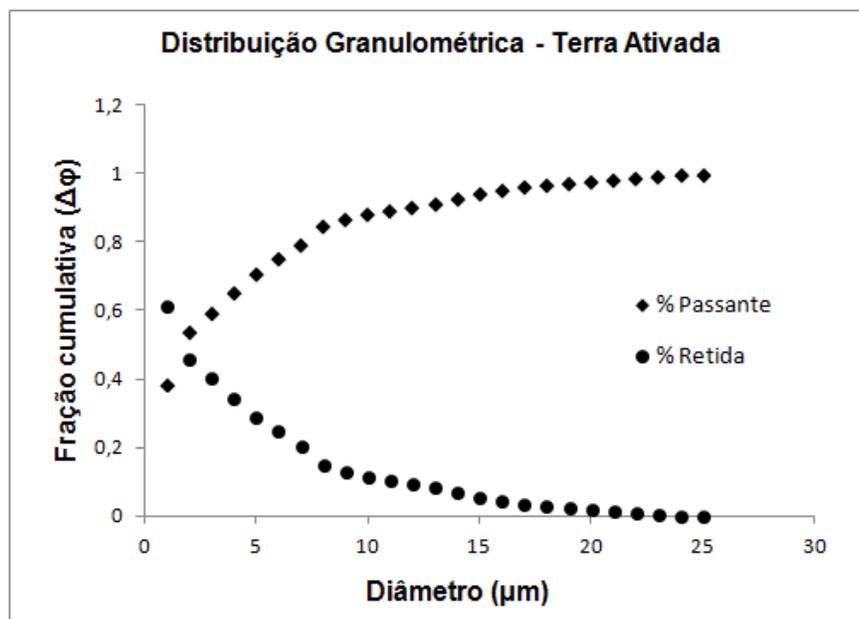


Figura 14 – Distribuição granulométrica do adsorvente comercial obtida por microscopia

LOPES (2006) estudou a granulometria da argila Tonsil Terrana 580 FF (utilizada industrialmente), obtendo como resultado da distribuição granulométrica os valores apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Distribuição granulométrica da argila Tonsil Terrana 580 FF

Abertura da malha (mm)	% Retida de Partículas
$\geq 0,056$	0,0
$0,056 > d > 0,01633$	10,0
$0,01633 > d > 0,00587$	40,0
$0,00587 > d > 0,00149$	40,0
$< 0,00149$	10,0

Fonte: Adaptado de Lopes (2006)

Os resultados obtidos por LOPES (2006) mostram que as partículas da terra Tonsil Terrana 580 FF encontram-se, na grande maioria, entre 0,00149 e 0,01633 mm, faixa onde

se encontra o resultado do diâmetro médio obtido para a terra ativada estudada neste trabalho (0,01599 mm).

4.1.3. Área superficial, diâmetro e volume médio dos poros

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ forneceram a caracterização física da TA. Os principais parâmetros obtidos foram a área específica, o volume e o diâmetro dos poros, os quais estão apresentados na Tabela 16. A área específica foi determinada pelo modelo BET, o volume dos poros foi estimado pelo modelo *t-method* e o diâmetro médio dos poros foi obtido pelo método DA.

Tabela 16 – Área superficial, volume e diâmetro dos poros da TA

Parâmetro	Valor obtido	Unidade
Área específica BET	135,0	m ² .g ⁻¹
Volume dos poros	0,01406	cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro médio dos poros	8,90	Å

Segundo Gregg & Sing (1982), é possível classificar os poros de acordo com seu diâmetro. Na Tabela 17 observamos a classificação de microporos, mesoporos e macroporos.

Tabela 17 – Classificação dos poros em função do seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$d_{\text{poros}} < 20$
Mesoporo	$20 < d_{\text{poros}} < 500$
Macroporo	$d_{\text{poros}} > 500$

Fonte: Adaptado de Gregg & Sing (1982)

De acordo com o resultado obtido na Tabela 16 e observando a classificação da Tabela 17, pode-se verificar que a terra ativada pode ser classificada como um adsorvente

microporoso, tendo em vista que o diâmetro médio dos poros é de 8,90Å, ou seja, está abaixo de 20Å, valor limite entre microporos e mesoporos.

LOPES (2006) analisou a argila Tonsil Terrana 580 FF (utilizada industrialmente) com relação à área superficial (método BET), volume (método DR) e diâmetro de poros (método HK). Os resultados encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 – Área superficial, volume e diâmetro dos poros da argila Tonsil Terrana 580 FF

Parâmetro	Valor obtido	Unidade
Área específica BET	112,3	m ² .g ⁻¹
Volume dos poros	0,04395	cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro dos poros	4,975	Å

Fonte: Adaptado de LOPES (2006)

Baraúna (2006) analisou a argila Tonsil Supreme 180 FF (também utilizada industrialmente) com relação à área superficial (método BET), volume (método DR) e diâmetro de poros (método HK). Os resultados encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 – Área superficial, volume e diâmetro dos poros da argila Tonsil Supreme 180 FF

Parâmetro	Valor obtido	Unidade
Área específica BET	172,64	m ² .g ⁻¹
Volume dos poros	0,01	cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro dos poros	72,24	Å

Fonte: Adaptado de LOPES (2006)

Os resultados obtidos para a terra estudada neste trabalho encontram-se na faixa encontrada na literatura para outras argilas utilizadas industrialmente no branqueamento de óleo, apesar da faixa dos três parâmetros em questão ser bastante elevada.

Os resultados para área, volume e diâmetro de poros podem variar bastante conforme o tipo e o grau de preparação que a argila sofreu durante sua ativação. Sendo então, cada tipo de argila apresentará características diferentes se for ativada com diferentes tipos de ácidos, em diferentes tempos, a região de onde a argila é obtida, entre outros fatores.

4.1.4. pH

O pH da TA obtido experimentalmente foi de 2,30.

Segundo Bertella (2010), as argilas ou terras utilizadas como matéria-prima para obtenção de terras ativadas, no seu estado natural, têm baixo poder descolorante, mas desenvolvem alto poder descolorante por meio do tratamento ácido. Segundo o autor, a eficiência dos argilominerais nos processos catalíticos e de adsorção é aumentada a partir de modificações estruturais obtidas por ativação ácida.

Segundo Aboissa Óleos Vegetais (2013), fabricante de terras clarificantes, estes adsorventes comerciais ativados quimicamente (via ácido) têm uma faixa de pH que varia entre 2,0 e 4,4, dependendo do grau de ativação ao qual foi submetida e da aplicação para a qual será utilizada (tipo de óleo, tipo de refinaria, níveis de cor e clorofila dos óleos, etc.).

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura da Terra Ativada

A Figura 15 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da TA, obtida com aumento de 8.000x.

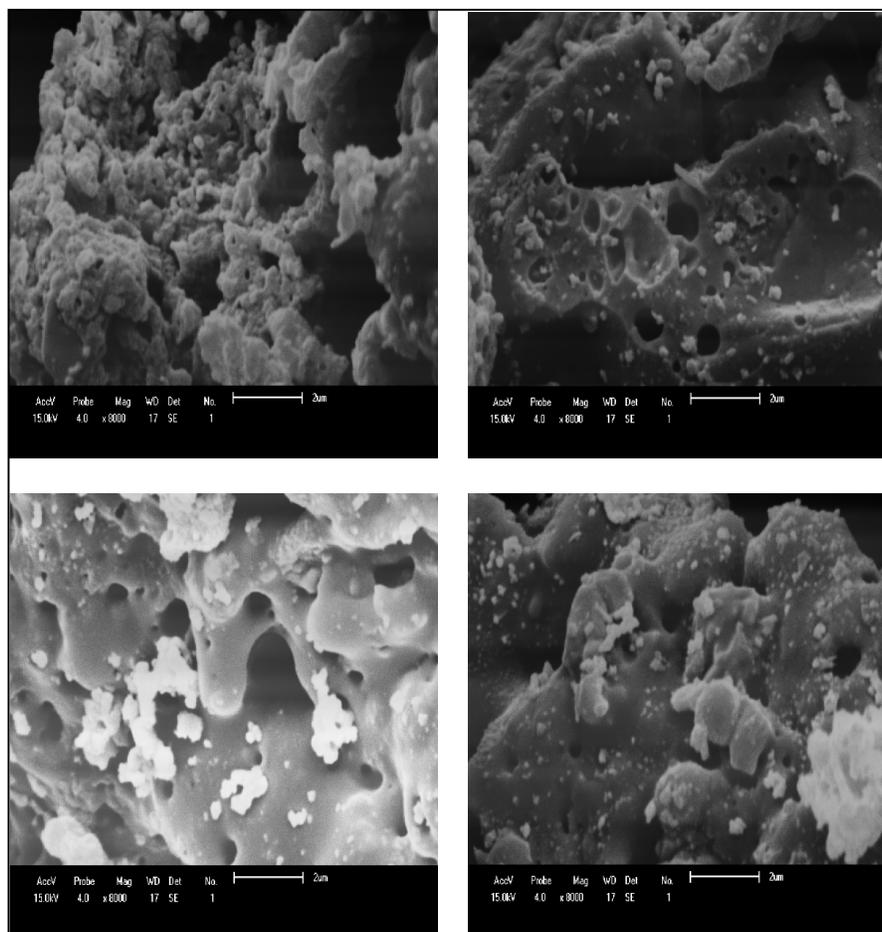


Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura da terra ativada com aumento de 8.000x

Observa-se a formação de grânulos irregulares, de forma predominantemente arredondada. A superfície é em sua maioria homogênea, na qual é possível observar a ocorrência dos poros em grande quantidade. Pode-se observar, também, a presença de grandes fendas e cavidades, o que, segundo Vasques (2008) facilita a adsorção.

Bertolino *et al.* (2010) e Tonnesen *et al.* (2010), analisando argilas bentonitas da região da Pedra Lavrada-PB e Cubati-PB, respectivamente, obtiveram imagens de MEV semelhantes.

4.1.6. DRX

A Figura 16 apresenta o difratograma de raios-x da TA.

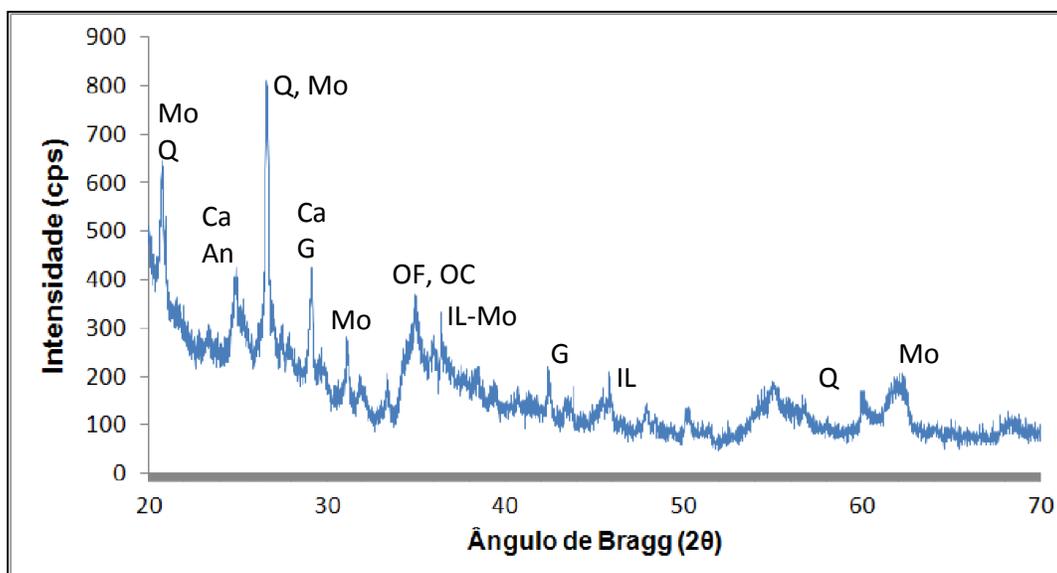


Figura 16 – Difratograma de raios-x para da terra ativada, onde **Mo** = montmorilonita, **Ca** = calcita, **An** = anidrita, **Q** = quartzo, **OF** = óxido de ferro, **OC** = óxido de cálcio, **IL** = ilita e **G** = gipsita

Segundo Luz *et al* (2010), a posição dos picos (ângulo θ , ou distância interplanar após cálculo pela Lei de Bragg) de determinado mineral não deveria mudar, mas na prática pode haver pequenos desvios, principalmente pela variação na sua composição.

O difratograma da Figura 16 mostra que a terra ativada apresenta fases cristalinas predominantes de montmorilonita e quartzo, apresentando também em menor proporção caulinita, ilita, anidrita e gipsita.

Os resultados encontrados estão de acordo com os obtidos por autores como Lopes (2006), Bertella *et al.* (2010) e Baraúna (2006) para a argila Tonsil Terrana 580 FF, argila bentonítica e argila Tonsil Supreme 180 FF, respectivamente.

O resultado da análise de DRX da terra ativada está de acordo com Porto & Aranha (2010), que definem argilas bentonitas como constituídas, entre outros compostos, por argilominerais, principalmente montmorilonita, contendo ainda illita, caulinita e quartzo.

4.1.7. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 17 apresenta a espectroscopia de infravermelho da amostra de TA.

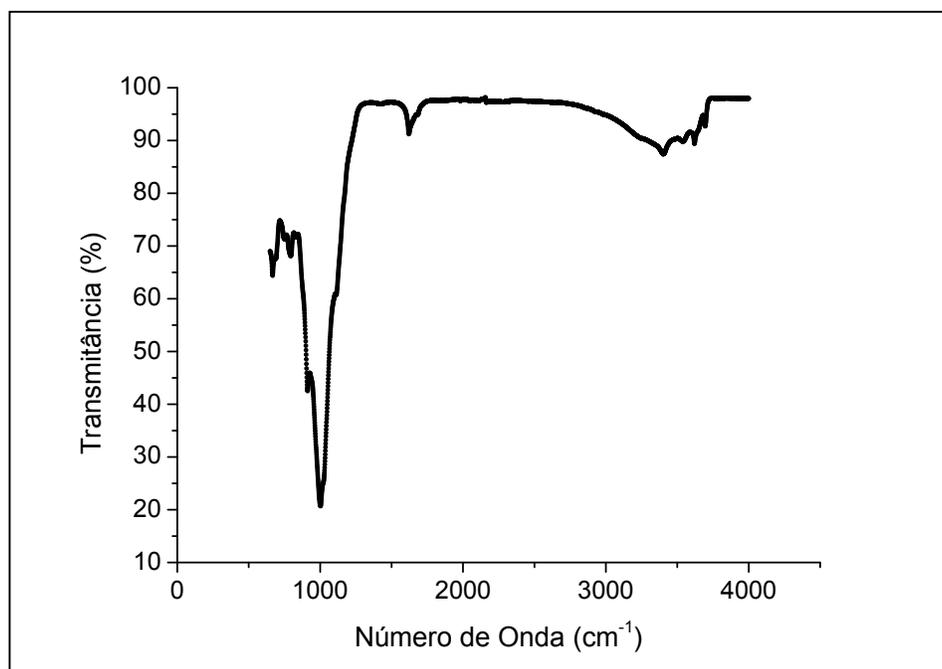


Figura 17 – Espectroscopia de infravermelho da amostra de TA

Na Figura 17, FTIR da amostra de TA, é possível observar características de banda do grupo funcional -OH nos comprimentos de onda da região de 3100 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} (deformação axial de O-H) (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). Na região de 3400 cm^{-1} observa-se deformação axial de -OH do grupo SiOH presente como quartzo (SILVERIO, 2013). O pico na região entre 1030 a 1060 cm^{-1} representa deformação axial de Si-O-Si (TOLSTOY *et al.*, 2003). Picos na região de 1635 são atribuídos à deformação angular associadas aos grupos -OH . O estiramento vibracional do grupo Al-O , nos sítios tetraédricos, aparece em 668 cm^{-1} . Os grupos M-O , onde M é Fe , Al ou Mg , presentes em sítios octaédricos, absorvem entre $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, sendo visualizado próximos a 800 cm^{-1} (SCOOT *et al.*, 1994).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE CAVACO DE MADEIRA

4.2.1. Umidade

A determinação do teor de umidade da cinza de cavaco de madeira – CCM, realizada pelo método da estufa, forneceu o valor de 0,73%.

Da mesma forma que apresentado para a TA, existe na literatura uma variação muito grande para o parâmetro de umidade da cinza. A forma de armazenamento da cinza durante a realização deste trabalho também ocorreu em frasco fechado, de forma a evitar variações na umidade.

Serafimova *et al.* (2011) realizaram estudo sobre as características da cinza de madeira, e encontram teor de umidade de aproximadamente 0,4% para as mesmas.

4.2.2. Análise granulométrica

A análise granulométrica da CCM foi realizada através de peneiramento. A Tabela 20 mostra as faixas granulométricas e respectivas massas de cinza retidas. Na Figura 18 é apresentada a distribuição granulométrica obtida para este adsorvente.

Tabela 20 – Faixas granulométricas das peneiras com respectivas massas retidas

Faixas de Tyler/Mesh	Abertura (mm)	D _{médio} (mm)	Massa Retida (g)	($\Delta\phi$)	$\phi < d$ (x)	$\phi > d$	$\Delta\phi/d_{\text{médio}}$
48	100	0,297	1,74	0,0851	0,9149	0,0851	0,3210
100	170	0,149	5,41	0,2647	0,6502	0,3498	1,1869
170	200	0,088	4,87	0,2383	0,4119	0,5881	2,0106
200	250	0,074	2,73	0,1336	0,2784	0,7216	1,6489
250	270	0,063	2,78	0,1360	0,1424	0,8576	1,9855
270	325	0,053	1,22	0,0597	0,0827	0,9173	1,0291
325	base	0,044	1,30	0,0636	0,0191	0,9809	1,3114
base	-	0	0,39	0,0191	0,0000	1,0000	0,8673
TOTAL			20,44	1,0000			

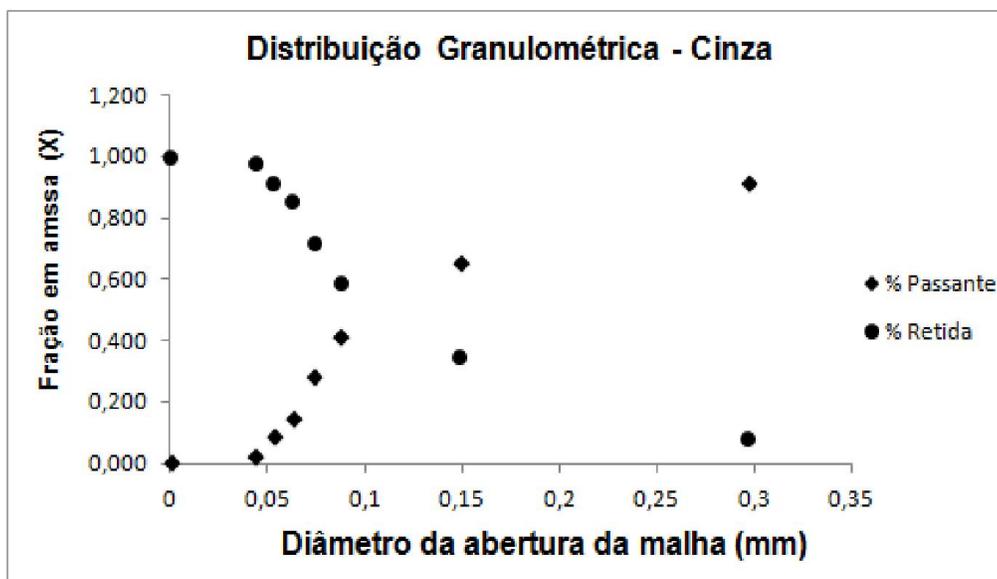


Figura 18 – Distribuição granulométrica para a cinza de cavaco de madeira

Os dados experimentais de peneiramento foram ajustados ao modelo de distribuição Log Normal, obtendo o Diâmetro de Sauter (D_{Sauter}), coeficiente de correlação (R^2) e parâmetros D_{50} e σ apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Diâmetros de Sauter para o modelo LN para a CCM

Modelo	R^2	Parâmetros ajustáveis	$D_{Sauter}(mm)$
Log-Normal	0,971	$D_{50} = 0,1181$ $\sigma = 1,8239$	0,09861

Considerando o valor do coeficiente de correlação, é possível observar que o modelo Log Normal se ajusta aos dados experimentais e que o valor encontrado para o Diâmetro de Sauter representa bem a realidade.

Lin (2009) analisou o diâmetro médio de partículas no estudo de adsorção de componentes do óleo de soja usando como adsorventes cinzas de casca de arroz e cinzas de casca de amendoim. Para o primeiro adsorvente, o valor obtido para o diâmetro médio de partícula foi de 0,068 mm e para o segundo adsorvente (temperatura de queima de 700°C), o valor obtido foi de 0,0581 mm.

4.2.3. Área superficial, volume e diâmetro médio dos poros

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ forneceram a caracterização física da cinza de cavaco. Os principais parâmetros obtidos foram a área específica, o volume e o diâmetro dos poros, os quais estão apresentados na Tabela 22. A área específica foi estimada pelo modelo BET, o volume dos poros foi estimado pelo modelo *t-method* e o diâmetro médio dos poros foi obtido pelo método DA.

Tabela 22 – Área superficial, volume e diâmetro dos poros da cinza de cavaco

Parâmetro	Valor obtido	Unidade
Área específica BET	69,28	m ² .g ⁻¹
Volume dos poros	0,01304	cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro dos poros	8,20	Å

Para a CCM, a mesma classificação com relação ao diâmetro dos poros realizada para a TA pode ser utilizada (Tabela 17).

De acordo com o resultado obtido na Tabela 20 e observando a classificação da Tabela 17, pode-se verificar que a CCM pode ser classificada como um adsorvente microporoso, tendo em vista que o diâmetro dos poros é de 8,20 Å, ou seja, está abaixo de 20Å, valor limite entre microporos e mesoporos.

Kilpimaa *et al.* (2013) estudaram as características da cinza de madeira e encontraram os resultados de BET para a cinza de madeira apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados obtidos por Kilpimaa *et al.* (2013) para cinza de madeira

Parâmetro	Valor obtido	Unidade
Área específica BET	5,9 – 29,8	m ² .g ⁻¹
Volume dos poros	0,007 – 0,024	cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro dos poros	3,2 – 4,8	Å

Lin (2009) realizou experimentos para a determinação de área superficial, volume e diâmetro de poros de amostras de cinza de casca de arroz (queima a 500°C) e cinzas de casca de amendoim em diferentes temperaturas de queima. A Tabela 24 mostra os resultados obtidos para as cinzas de casca de amendoim queimadas a 700°C e para as cinzas de casca de arroz.

Tabela 24 – Resultados obtidos por LIN (2009) para dois tipos de cinzas

Parâmetro	Cinza de casca de arroz	Cinza de casca de amendoim
Área específica BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	44,90	10,65
Volume dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,173	0,105
Diâmetro dos poros (Å)	92,2	395,2

Fonte: Adaptado de LIN (2009)

Kim (2008) analisou amostras de cinzas de casca de arroz em diferentes temperaturas de queima com relação à área superficial, volume e diâmetro de poros. Na Tabela 25 encontram-se os resultados obtidos através de BET.

Tabela 25 – Resultados obtidos por Kim (2008) para cinza de casca de arroz queimada a 700°C

Parâmetro	Valor
Área específica BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	2,0
Volume dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,009
Diâmetro dos poros (Å)	1120

Fonte: Adaptado de KIM (2008)

Considerando o resultado obtido por Kilpimaa (2013), apresentado na Tabela 22, podemos verificar que a área específica BET e o diâmetro dos poros encontrados para a

cinza de caldeira são consideravelmente mais elevados. Já o volume de poros encontra-se na mesma faixa de resultado.

As variações dos resultados de área específica, volume e diâmetro de poros na literatura são grandes. Estes resultados podem ser influenciados, por exemplo, pela temperatura de queima do cavaco, pela granulometria da cinza, pelo tipo de madeira queimada, entre outros fatores.

4.2.4. pH

O pH da CCM obtido experimentalmente foi de 13,31. Este valor é aproximado aos observados na literatura.

Mandre (2006) obteve um pH para a cinza de cavaco na faixa de 12,1 a 12,6 em seus experimentos. Já Maeda *et al.* (2007) analisaram o pH da cinza de cavaco obtendo um valor de aproximadamente 11,23. Serafimova *et al.* (2011) estudaram as características da cinza de cavaco e obtiveram pH de 12,61.

Estes altos valores de pH se devem ao fato de que, segundo Rendeiro & Nogueira (2008), os óxidos metálicos são normalmente básicos, e o óxido de alumínio é neutro. Nos estudos de composição das cinzas de cavaco observados na literatura, é possível identificar grande presença de óxidos metálicos como CaO, SiO₂, Na₂O, K₂O e MgO, e também de Al₂O₃, o que pode promover a característica básica deste adsorvente.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza de cavaco de madeira

A Figura 19 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da CCM, obtida com aumento de 8.000x.

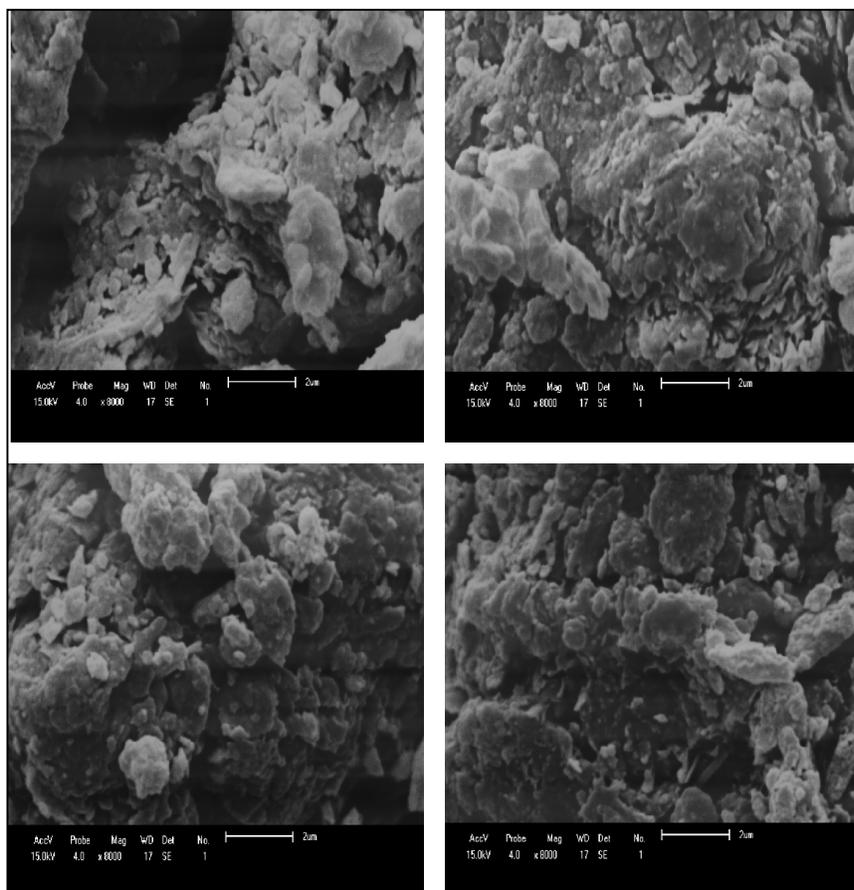


Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura da CCM com aumento de 8.000x

Observa-se que esta cinza é formada por aglomerados de partículas de forma predominantemente arredondada (grânulos irregulares). A superfície é predominantemente heterogênea, na qual é possível observar a ocorrência dos poros, porém em pequena quantidade. É possível observar algumas fendas e cavidades, o que, segundo Vasques (2008), facilita a adsorção.

Este resultado está de acordo com o trabalho realizado por Borlini *et al.* (2005), que obtiveram, para a cinza de lenha de eucalipto, um resultado muito semelhante. Também é semelhante ao resultado obtido por Lin & Lin (2009) para a cinza da queima de casca de arroz.

4.2.6. Difratometria de Raios-X (DRX)

A Figura 20 apresenta o difratograma de raios-x da CCM.

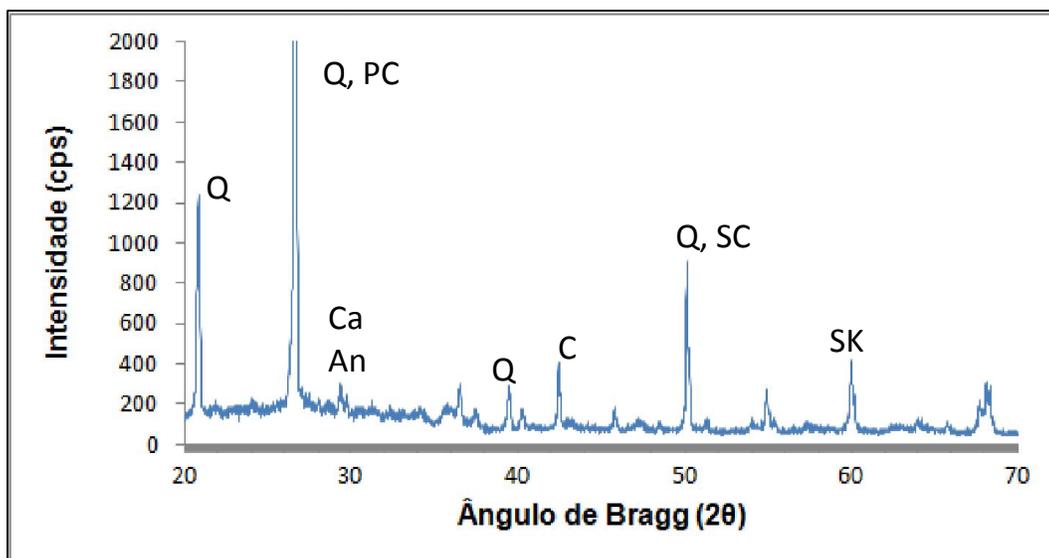


Figura 20 – Difratoograma de raios-x para da CCM, onde **PC** = fosfato de cálcio, **Ca** = calcita, **Q** = quartzo, **An** = anidrita, **SC** = silicato de cálcio e **SK** = silicato de potássio

Analisando os picos do difratograma da Figura 19, verifica-se que as principais fases cristalinas existentes na cinza são o quartzo e o fosfato de cálcio. Observa-se a presença de calcita, anidrita, silicato de cálcio e também de silicato de potássio.

Autores como Borlini *et al.* (2005) e Silverio (2013) também obtiveram resultados semelhantes para os difratogramas de cinza de lenha de eucalipto. Serafimova (2011) encontrou para a cinza de lenha resultados semelhantes.

4.2.7. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 21 apresenta a espectroscopia de infravermelho da amostra de CCM.

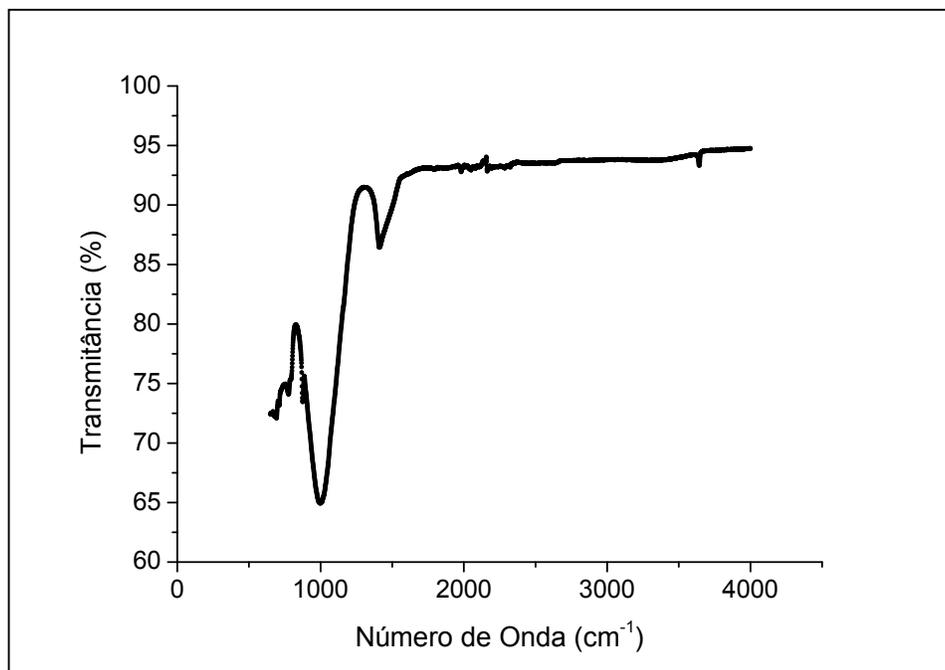


Figura 21 – Espectroscopia de infravermelho da amostra de CCM

No gráfico do FTIR da CCM é possível observar características de deformação axial de Si-O-Si na região entre 1030 a 1060 cm^{-1} (TOLSTOY *et al.*, 2003). Na região de 3100 a 3700 cm^{-1} existe deformação axial de O-H (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). Bandas características de vibrações de carbonato na região de 1440 cm^{-1} indicando a presença de materiais carbonatados na cinza (SCOTT, 1993). A presença de carbonatos deve-se à alguma porção de carvão resultante da combustão incompleta da madeira (SILVERIO, 2013).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO NEUTRO-SECO

4.3.1. Características Físico-Químicas

O óleo neutro-seco (NS) que, no processo de refino é proveniente da etapa de neutralização, foi analisado e os resultados são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Características físico-químicas do óleo neutro-seco

Característica	Resultado	Legislação*
Acidez	0,092%	Max. 0,1%
Sabões	31,2 ppm	Máx. 10 ppm
Clorofila	1808 ppm	-
Cor	3,2	-
Densidade	0,919 g/mL	0,919-0,925 g/mL
Umidade	0,082%	0,1% m/m

*Legislação referente a óleo refinado de soja segundo BRASIL (2006)

Observa-se que, já no final da etapa de neutralização do óleo, o teor de ácidos graxos livres (acidez) está abaixo da especificação para o óleo refinado (saída da etapa de desodorização). Com relação aos sabões, o teor do óleo neutro-seco está na faixa de aproximadamente três vezes acima do permitido.

Com relação à cor vermelho e clorofila, como não há na legislação valor específico para o máximo, não há parâmetro para comparação. Porém, considerando uma média dos índices de cor e clorofila praticadas no mercado, o óleo neutro-seco ainda encontra-se aquém do praticado para o óleo refinado.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO BRANQUEADO INDUSTRIALMENTE COM TERRA ATIVADA

4.4.1. Características Físico-Químicas

O óleo branqueado, proveniente da etapa de branqueamento realizada industrialmente utilizando TA como adsorvente, foi analisado e os resultados são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 – Características físico-químicas do óleo branqueado utilizando terra ativada como adsorvente

Característica	Resultado	Legislação
Acidez	0,0735%	Max. 0,1%
Sabões	3,69 ppm	Máx. 10 ppm
Clorofila	111 ppm	-
Cor	1,6	-
Densidade	0,919 g/mL	0,919-0,925 g/mL
Umidade	0,079%	0,1% m/m

*Legislação referente a óleo refinado de soja segundo BRASIL (2006)

Observa-se que o óleo branqueado industrialmente apresenta índices de ácidos graxos livres e sabões dentro da faixa estabelecida pela legislação. Quanto aos teores de cor vermelho e clorofila, ambos encontram-se dentro da faixa de trabalho praticada pelo mercado.

Os potenciais de remoção no branqueamento industrial do óleo usando terra ativada como adsorvente foram de 88,1% para sabões, 93,8% para clorofila e 50% para cor vermelho.

4.5. ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ÓLEO EM TERRA ATIVADA

4.5.1. Cinética de adsorção do óleo em terra

As Figuras 22, 23, 24 e 25 representam a cinética de adsorção de, respectivamente, clorofila, cor, sabões e ácidos graxos livres do óleo em TA.

Para todos os quatro adsorbatos não foi possível ajustar os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren, pois o tempo de equilíbrio foi baixo.

O primeiro ponto de coleta do experimento de cinética com terra ativada foi de 5 minutos, tempo este que foi suficiente para atingir o equilíbrio para adsorção de clorofila,

cor vermelho e sabões. Devido à metodologia utilizada para obter a cinética, não foi possível realizar coletas com tempo inferior a 5 min.

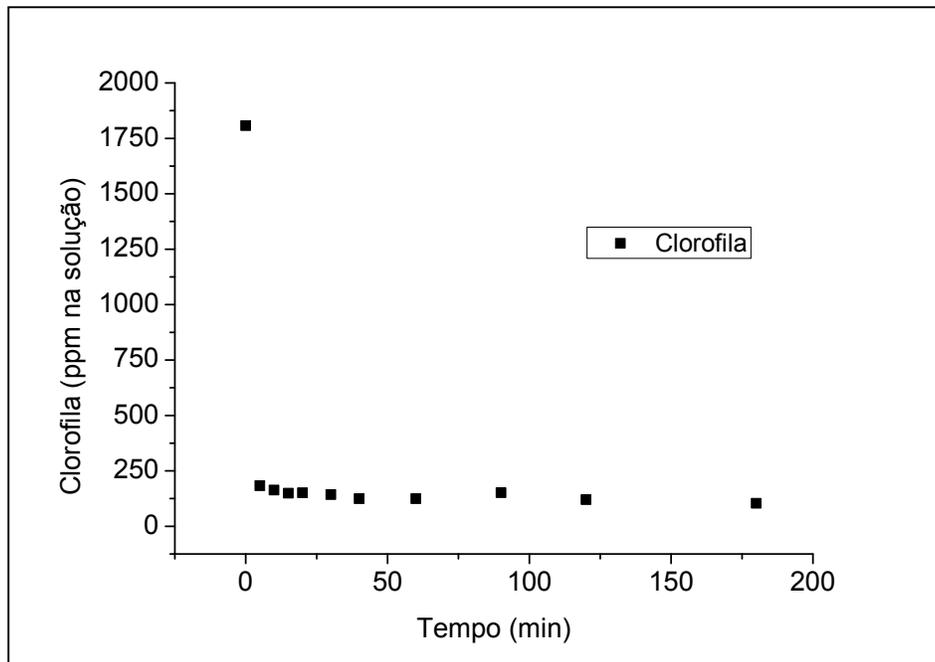


Figura 22 – Cinética de adsorção de clorofila do óleo em TA

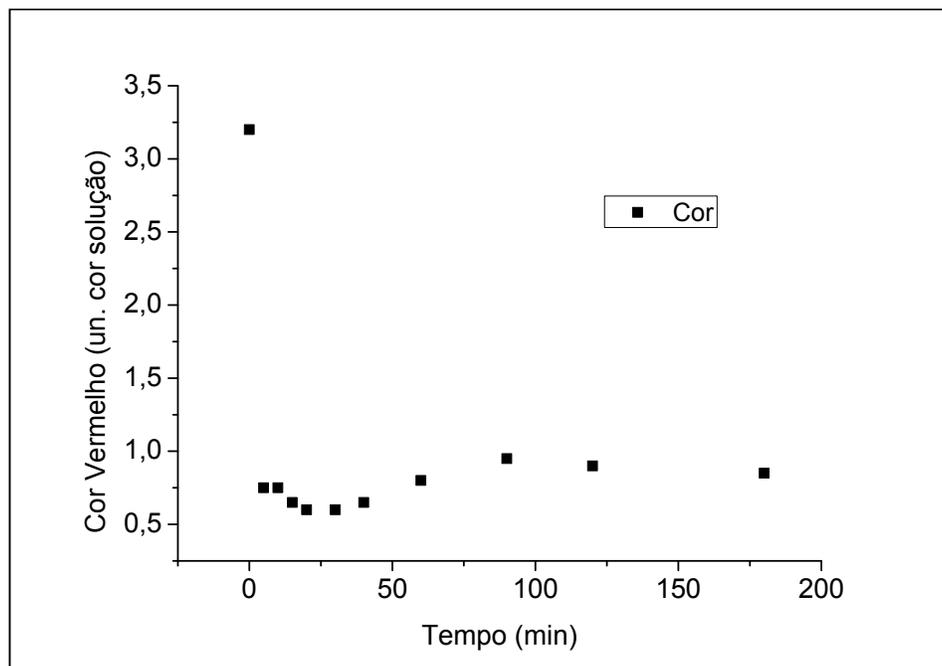


Figura 23 – Cinética de adsorção de cor vermelho do óleo em TA

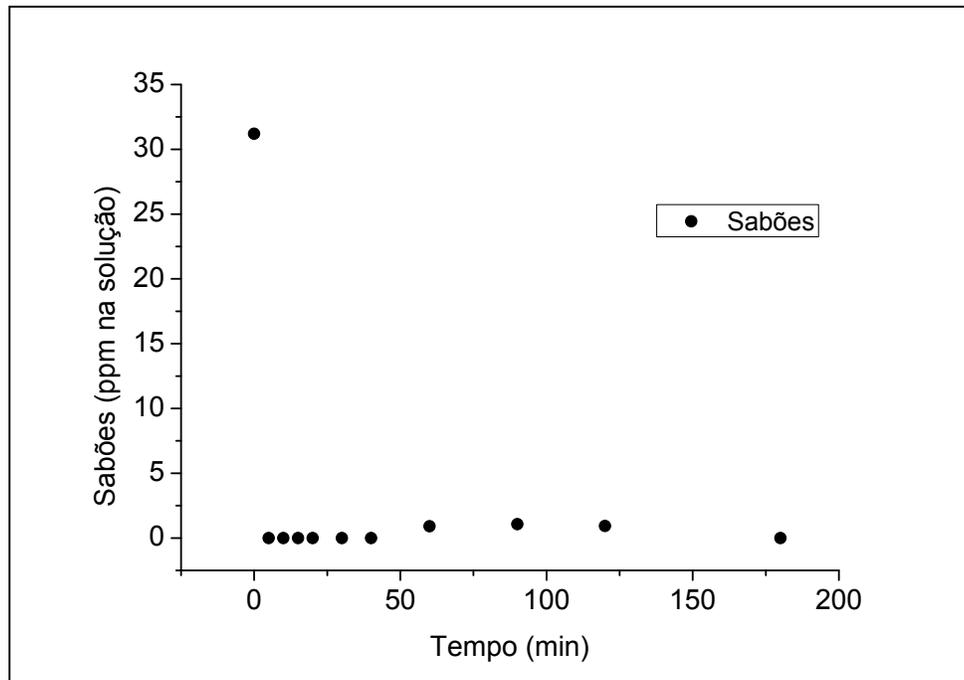


Figura 24 – Cinética de adsorção de sabões do óleo em TA

4.5.2. Isoterma de adsorção do óleo em terra

A Figura 25 apresenta os dados experimentais da isoterma de adsorção de sabões em terra ativada e os ajustes às isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Na Tabela 28 estão apresentados os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma, seus respectivos erros e o valor do coeficiente de correlação dos ajustes.

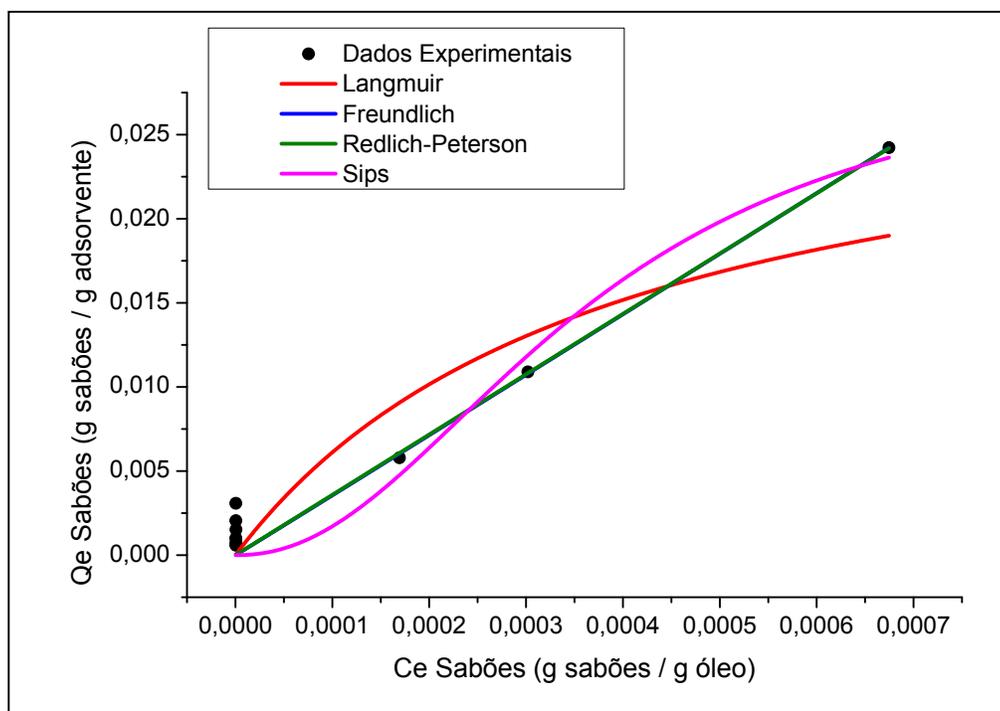


Figura 25 – Isoterma experimental para adsorção de sabões do óleo em TA e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais.

Tabela 28 – Ajustes dos dados experimentais de sabões em TA aos modelos de isotermas utilizados

Modelo	Qmax*		K**		n**		R ²
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	
Langmuir	0,03	*	2557,590	587,416	-	-	87,492%
Freundlich	-	-	37,331	40,351	0,994	0,140	95,795%
Redlich-Peterson	0,03	*	35,855	5,425	2,227	9,298E6	95,794%
Sips	0,03	*	2723,478	227,057	2,155	0,378	95,170%

* [g sabões / g adsorvente] ** [constante]

Para a remoção de sabões, pela análise dos quatro modelos estudados, pode-se considerar que o melhor ajuste dos dados foi ao modelo de Langmuir, uma vez que apresenta coeficiente de correlação satisfatório e baixo erro. Também pelo fato de que o

valor de n em Sips está fora da faixa considerada para este modelo, e os erros dos parâmetros dos modelos de Redlich-Peterson e Freundlich serem muito altos em relação aos resultados. Pode-se considerar, então, como sugere o modelo de Langmuir, que a adsorção de sabões do óleo de soja pela terra ativada ocorre em monocamada, com energia de adsorção homogênea, em superfície homogênea e configurando um mecanismo de fisissorção.

Pela análise gráfica da isoterma de Langmuir obtida, baseando-se em McCabe (1993), podemos classificar a isoterma como favorável, sugerindo que a quantidade adsorvida é grande mesmo em baixos níveis de concentração de adsorbato no fluido.

A Figura 26 apresenta os dados experimentais da isoterma de adsorção de cor vermelho em TA e os ajustes às isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Na Tabela 29 estão apresentados os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma, seus respectivos erros e o valor do coeficiente de correlação dos ajustes.

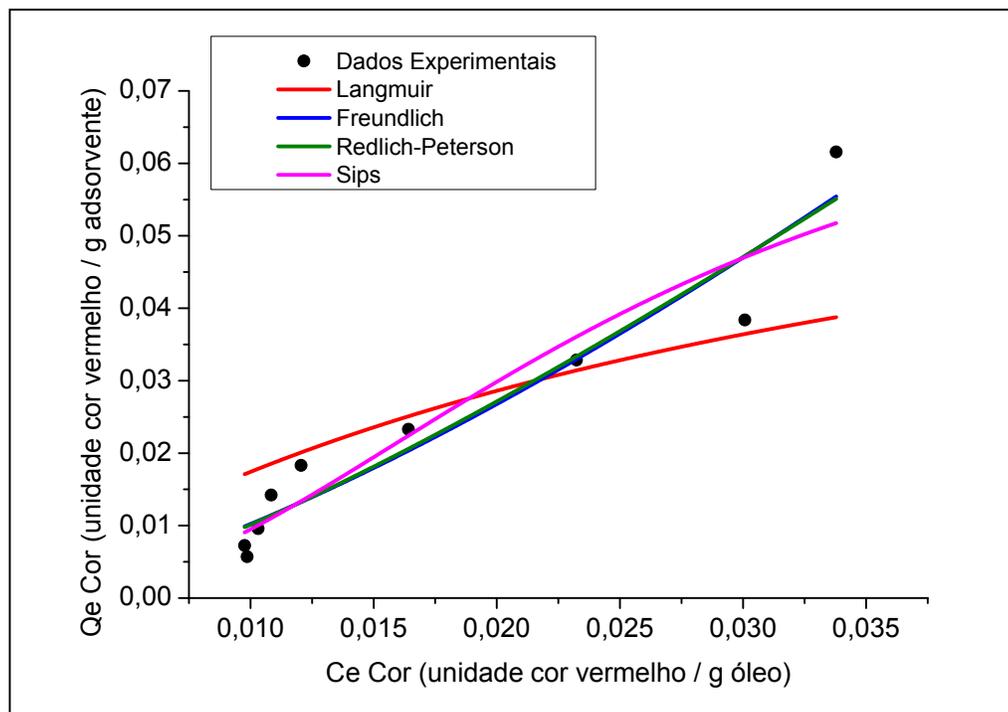


Figura 26 – Isotherma experimental para adsorção de cor vermelho do óleo em TA e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais

Tabela 29 – Ajustes dos dados experimentais de cor vermelho em TA aos modelos de isotermas utilizados

Modelo	Qmax*		K**		n**		R²
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	
Langmuir	0,08	*	27,826	5,813	-	-	67,923%
Freundlich	-	-	6,131	3,881	0,719	0,089	92,060%
Redlich-Peterson	0,08	*	3,012	0,820	-0,696	0,146	91,959%
Sips	0,08	*	39,253	2,759	2,146	0,315	89,928%

* [unidade de cor vermelho / g adsorvente] ** [constante]

Para a remoção de cor vermelho em TA, os dados experimentais apresentaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich, o qual apresentou coeficiente de correlação satisfatório e baixo erro. Os valores de n para Redlich-Peterson e Sips ficaram fora da faixa considerada nos modelos, e o coeficiente de correlação para Langmuir não se mostrou satisfatório. Pode-se considerar, então, como sugere o modelo de Freundlich, que a adsorção ocorre em superfície heterogênea, policamada, com sítios de energia não equivalentes e prevalece o mecanismo de fisissorção. O valor de $n < 1$ obtido sugere uma isoterma côncava com o adsorbato ligado através de ligações cada vez mais fracas ao adsorvente. Pela análise gráfica, pode-se considerar uma isoterma linear, sugerindo que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorbato no fluido.

A Figura 27 apresenta os dados experimentais da isoterma de adsorção de clorofila em TA e os ajustes às isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Na Tabela 30 estão apresentados os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma, seus respectivos erros e o valor do coeficiente de correlação dos ajustes.

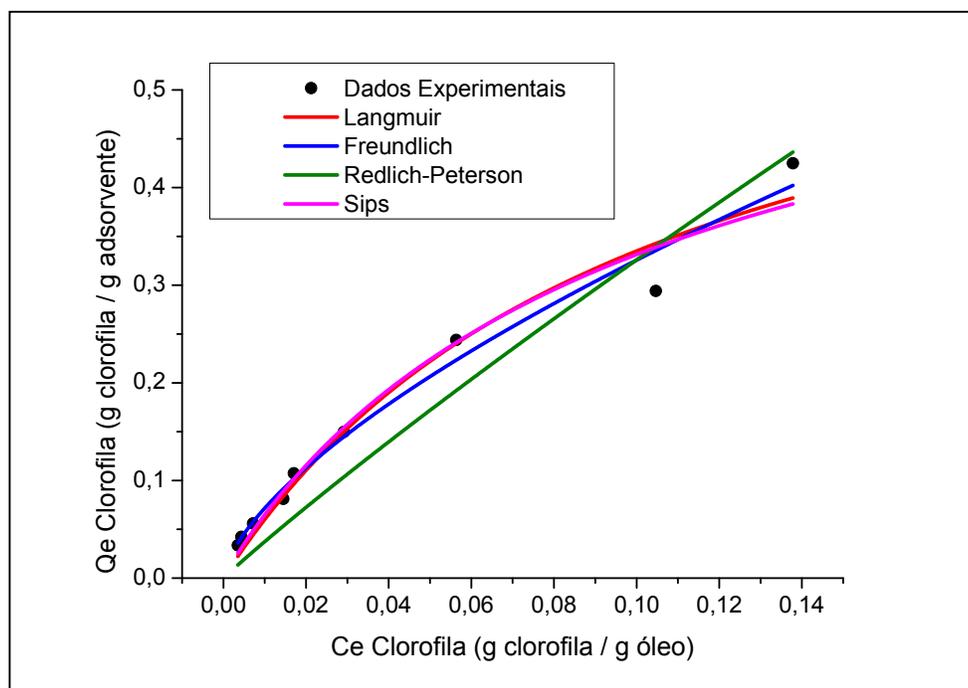


Figura 27 – Isoterma experimental para adsorção de clorofila do óleo em TA e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais

Tabela 30 – Ajustes dos dados experimentais de clorofila em terra ativada aos modelos de isotermas utilizados

Modelo	Qmax*		K**		n**		R ²
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	
Langmuir	0,681	0,115	9,673	2,997	-	-	96,657%
Freundlich	-	-	1,481	0,178	1,520	0,110	97,778%
Redlich-Peterson	0,68	*	4,106	9,854	0,417	5,181	90,773%
Sips	0,68	*	9,486	0,859	0,954	0,08	96,774%

* [unidade de cor vermelho / g adsorvente] ** [constante]

Para a remoção de clorofila, analisando os quatro modelos estudados, é possível observar que o modelo de Freundlich, Langmuir e Sips tiveram bom ajuste, apresentando coeficientes de correlação satisfatórios e próximos, e baixos erros dos parâmetros. Analisando o parâmetro n obtido no modelo de Sips ($n=0,954 \approx 1$), podemos considerar que

a adsorção de clorofila do óleo em terra ativada ocorre em superfície homogênea e tende a seguir mais o modelo de Langmuir do que o modelo de Freundlich. Pela análise gráfica das isotermas de Langmuir e Sips obtidas, é possível observar que a isoterma é favorável, baseando-se em McCabe (1993), sugerindo que a quantidade adsorvida é grande mesmo em baixos níveis de concentração de adsorbato no fluido.

4.6. ESTUDO DA ADSORÇÃO DO ÓLEO EM CINZA DE CAVACO DE MADEIRA

4.6.1. Cinética de adsorção do óleo em cinza de caldeira

A Figura 28 mostra a cinética de adsorção de clorofila do óleo neutro-seco de soja em CCM. A Figura 29 mostra o ajuste dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais.

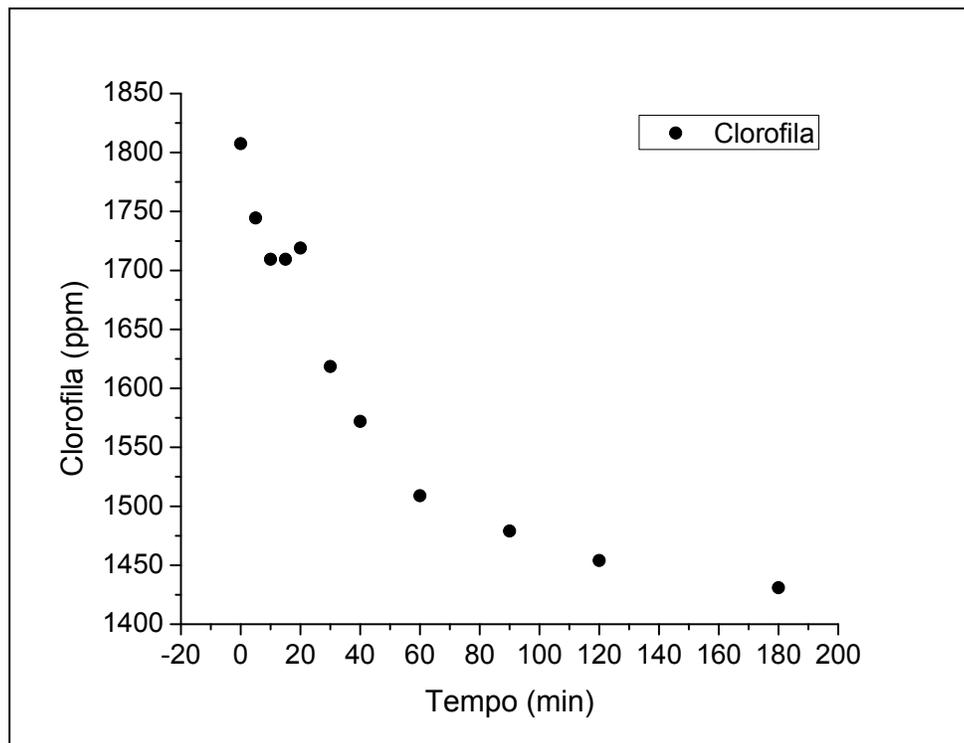


Figura 28 – Cinética de adsorção de clorofila do óleo em CCM

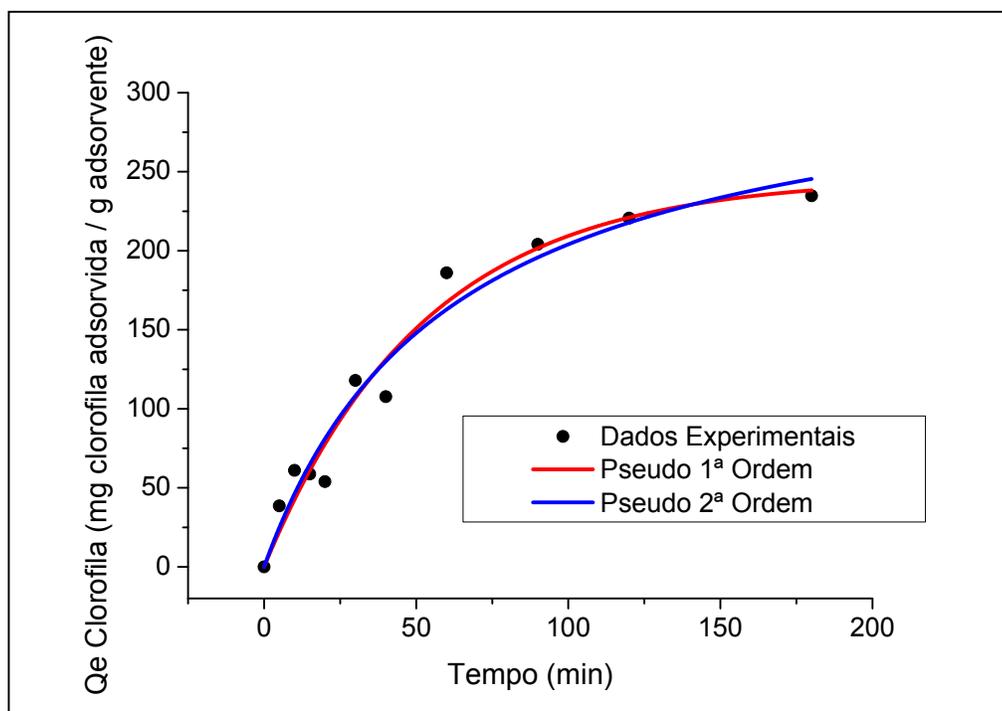


Figura 29– Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais cinéticos de remoção de clorofila do óleo em CCM

Os ajustes aos dois modelos forneceram os valores dos parâmetros Q_e , k_1 (1ª ordem) e k_2 (2ª ordem), bem como o valor de R^2 , conforme apresentado na Tabela 31.

Tabela 31 – Ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais de clorofila em CCM

Modelo Cinético	Q_e^*		k^{**}		R^2
	Valor	Erro	Valor	Erro	
Pseudo 1ª Ordem	246,34	16,00	1,89 E-2	2,84 E-3	96,357%
Pseudo 2ª Ordem	328,89	33,01	4,96 E-5	1,60 E-5	95,879%

* [mg clorofila / g adsorvente]

** [constante]

Os dados experimentais de cinética de adsorção de clorofila em cinza de madeira tiveram melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando coeficiente de correlação satisfatório e erro mais baixo que o modelo de pseudo-segunda ordem.

A Figura 30 apresenta a cinética da remoção de cor do óleo neutro-seco utilizando a CCM como adsorvente.

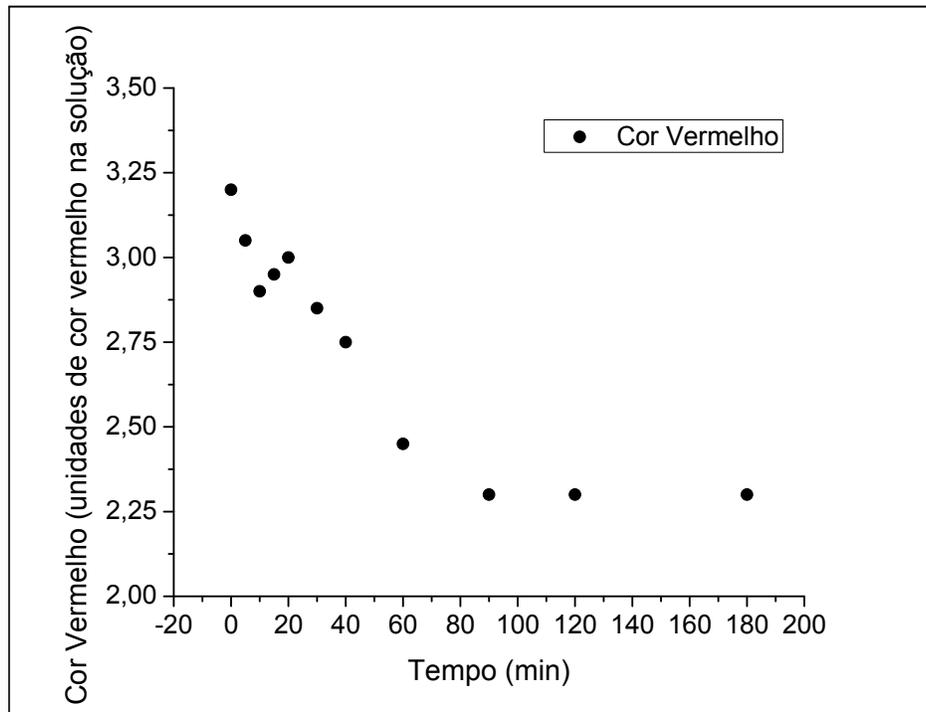


Figura 30 – Cinética de adsorção de cor vermelho do óleo em CCM

A Figura 31 apresenta o ajuste dos dados experimentais da adsorção de cor em CCM aos modelos cinéticos de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

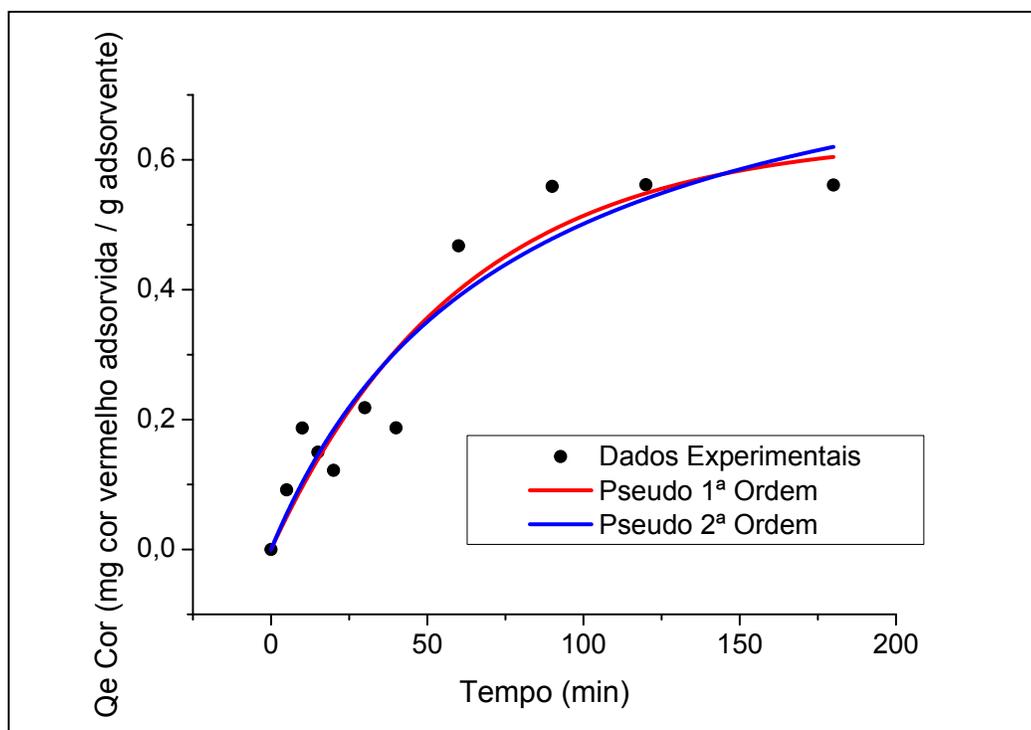


Figura 31 – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais cinéticos de cor vermelha em CCM

Os ajustes aos dois modelos forneceram os valores dos parâmetros Q_e , k_1 (1ª ordem) e k_2 (2ª ordem), bem como o valor de R^2 , conforme apresentado na Tabela 32.

Tabela 32 – Ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais cinéticos de remoção de cor vermelha em CCM

Modelo Cinético	Q_e^*		k^{**}		R^2
	Valor	Erro	Valor	Erro	
Pseudo 1ª Ordem	6,380 E-1	7,955 E-2	1,637 E-2	4,430 E-3	90,199%
Pseudo 2ª Ordem	8,802 E-1	1,676 E-1	1,504 E-2	8,800 E-3	89,192%

* [mg cor vermelho / g adsorvente] ** [constante]

Os dados experimentais de cinética de adsorção de cor vermelho em CCM tiveram melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando coeficiente de correlação satisfatório e erro mais baixo que o modelo de pseudo-segunda ordem.

A Figura 32 apresenta a cinética da remoção de sabões do óleo neutro-seco utilizando a CCM como adsorvente.

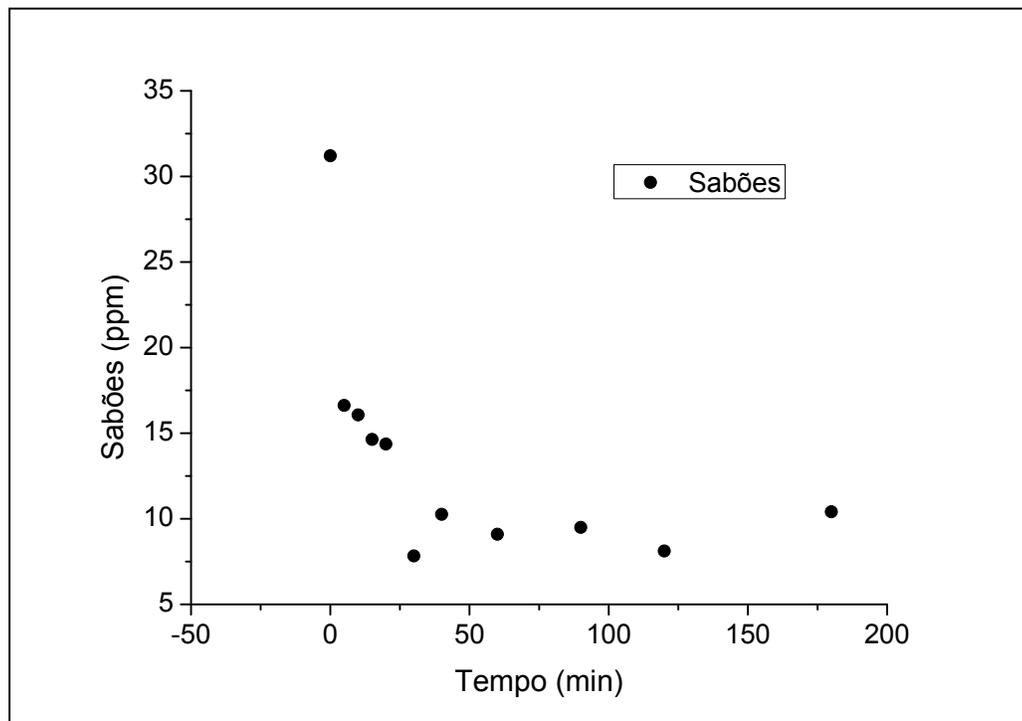


Figura 32 – Cinética de adsorção de sabões do óleo em CCM

A Figura 33 apresenta o ajuste dos dados experimentais da adsorção de sabões em CCM aos modelos cinéticos de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

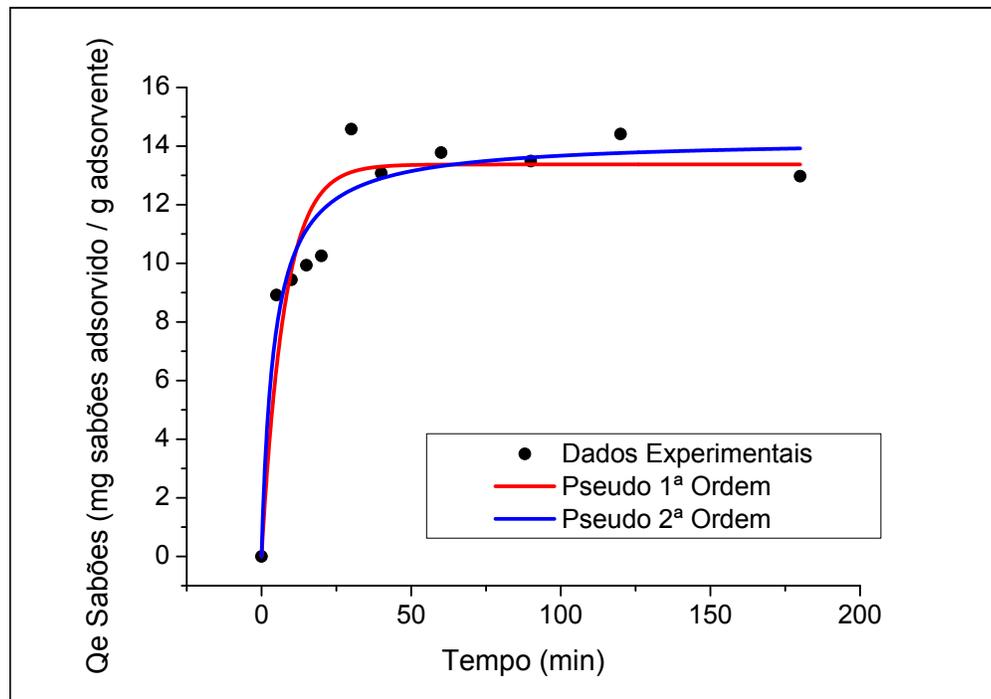


Figura 33 – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais para remoção de sabões em CCM

Os ajustes aos dois modelos forneceram os valores dos parâmetros Q_e , k_1 (1ª ordem) e k_2 (2ª ordem), bem como o valor de R^2 , conforme apresentado na Tabela 33.

Tabela 33 – Ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren aos dados experimentais de remoção de sabões em CCM

Modelo Cinético	Q_e^*		k^{**}		R^2
	Valor	Erro	Valor	Erro	
Pseudo 1ª Ordem	13,37	5,67 E-1	13,10 E-1	2,68 E-2	89,276%
Pseudo 2ª Ordem	14,24	6,19 E-1	1,67 E-2	5,25 E-3	92,809%

* [mg sabões / g adsorvente] ** [constante]

Os dados experimentais de cinética de adsorção de sabões em CCM tiveram melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando coeficiente de correlação satisfatório (apesar de menor) e erro mais baixo que o modelo de pseudo-segunda ordem.

4.6.2. Isoterma de adsorção do óleo em cinza de cavaco de madeira

A Figura 34 apresenta os dados experimentais da isoterma de adsorção de clorofila em CCM e os ajustes às isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Na Tabela 34 estão apresentados os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma, seus respectivos erros e o valor do coeficiente de correlação dos ajustes.

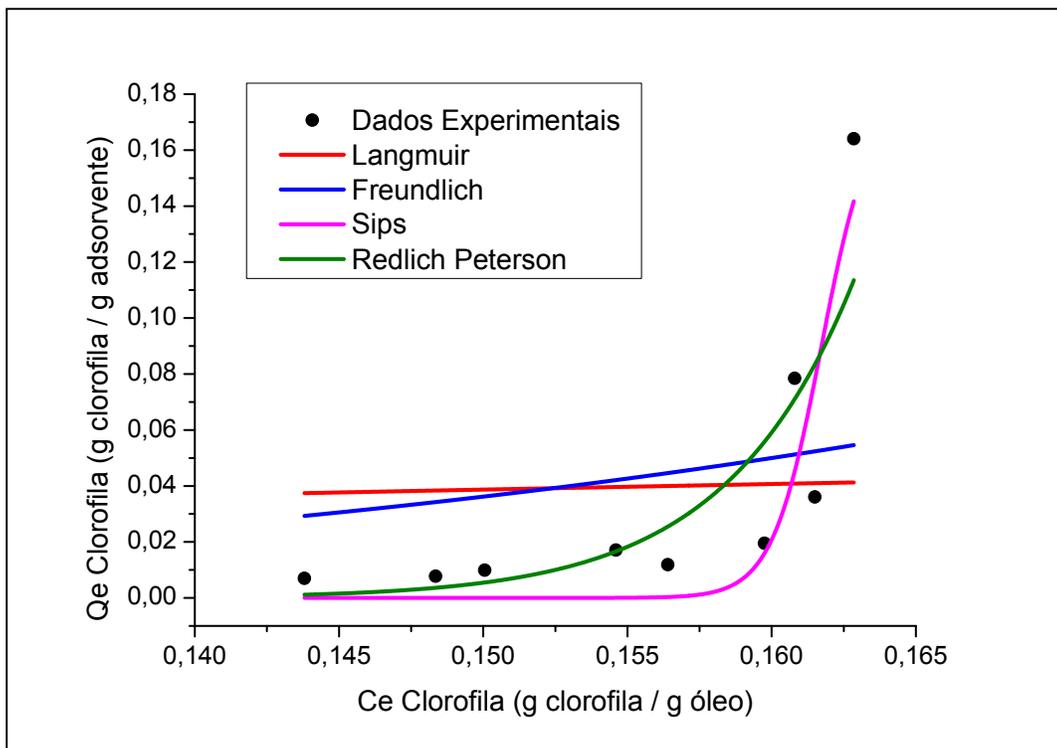


Figura 34 – Isoterma experimental para adsorção de clorofila do óleo em CCM e os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados.

Tabela 34 – Ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais de remoção de clorofila em CCM

Modelo	Q_{max}^*	K^{**}	n^{**}	R^2
--------	-------------	----------	----------	-------

Cinético	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	
Langmuir	0,18	*	1,826	1,006	-	-	3,913%
Freundlich	-	-	476,633	166,464	0,20	*	19,236%
Redlich-Peterson	0,18	*	2,824E27	7,90E28	-35,970	12,968	66,083%
Sips	0,18	*	6,183	0,012	189,519	77,312	78,856%

* [g clorofila / g adsorvente] ** [constante]

Dentre os quatro modelos estudados, para adsorção de clorofila em CCM o que melhor se ajustou foi o modelo de Sips, devido ao baixo erro e ao coeficiente de correlação aceitável. Pode-se considerar uma adsorção em superfície homogênea e monocamada, onde prevalece o mecanismo de quimissorção.

Através do gráfico da adsorção de clorofila por Sips, baseando-se em McCabe (1993), podemos considerar a adsorção de clorofila em cinza uma isoterma desfavorável. Este resultado sugere que o adsorvente apresenta baixa capacidade de remoção de clorofila em baixas concentrações deste adsorbato no fluido.

A Figura 35 apresenta os dados experimentais da isoterma de adsorção de cor vermelho em CCM e os ajustes às isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Na Tabela 35 estão apresentados os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma, seus respectivos erros e o valor do coeficiente de correlação dos ajustes.

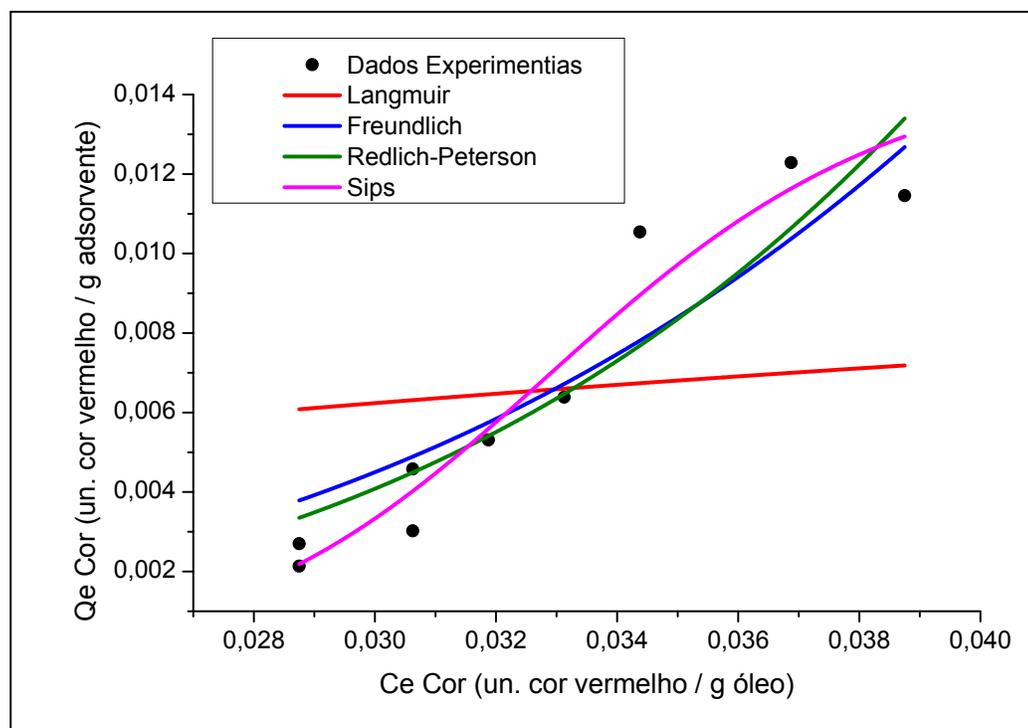


Figura 35 – Isoterma experimental para adsorção de cor vermelha do óleo em CCM e os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados experimentais

Tabela 35 – Ajustes dos quatro modelos de isotermas aos dados experimentais de remoção de cor vermelha em cinza de caldeira

Modelo	Qmax*		K**		n**		R ²
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	
Langmuir	0,015	*	23,724	7,727	-	-	17,748%
Freundlich	-	-	6,585E4	478,666	0,247	*	83,653%
Redlich-Peterson	0,015	*	727,381	1,914E4	-3,645	0,765	82,871%
Sips	0,015	*	30,050	0,313	12,087	1,617	93,022%

* [un.cor vermelho / g adsorvente] ** [constante]

Através dos ajustes dos quatro modelos aos dados experimentais, apresentados na Tabela 35, verifica-se que a adsorção de cor vermelha do óleo em cinza ajustaram-se

melhor ao modelo de Freundlich, apresentando coeficiente de correlação satisfatório e baixo erro.

Segundo o modelo de Freundlich, sugere-se adsorção em superfície heterogênea, sítios de adsorção com energia diferente e que a adsorção é reversível e em policamada. Admite-se, também, que há uma distribuição logarítmica de sítios ativos, e que o mecanismo de fisissorção prevalece.

Através da análise do gráfico da adsorção da cor vermelho do óleo em cinza por Langmuir, baseando-se em McCabe (1993), pode-se admitir uma isoterma linear, o que sugere que a quantidade de material adsorvido é proporcional à concentração do fluido.

A Figura 36 apresenta os dados experimentais da isoterma de adsorção de sabões em CCM e os ajustes às isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Na Tabela 36 estão apresentados os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma, seus respectivos erros e o valor do coeficiente de correlação dos ajustes.

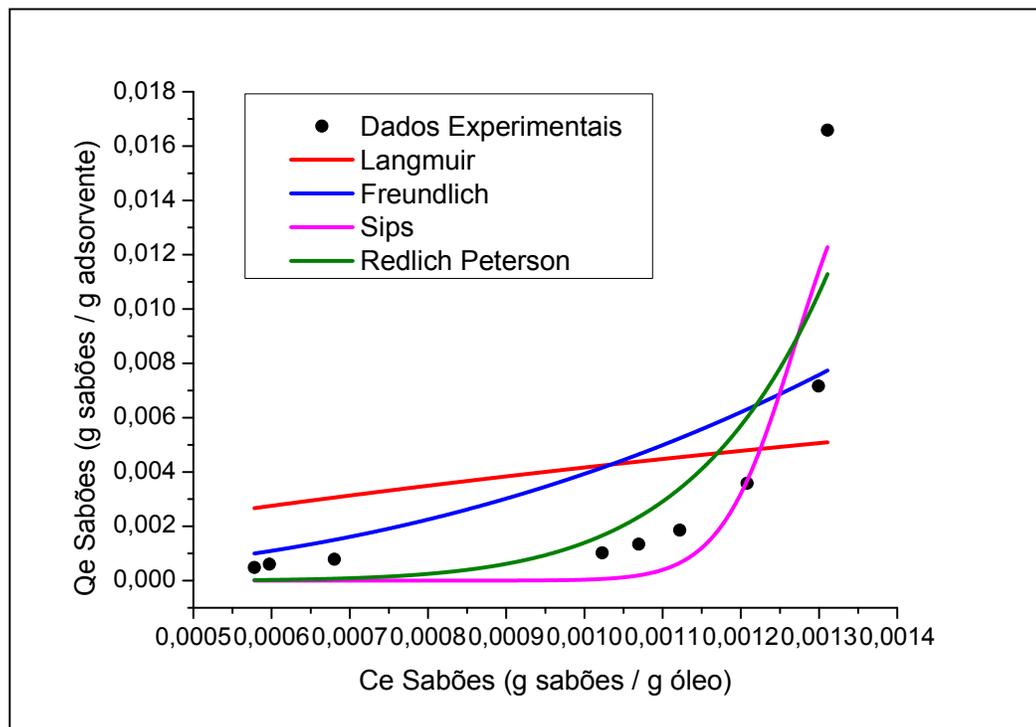


Figura 36 – Isotherma experimental para adsorção de sabões do óleo em CCM e os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips aos dados

Tabela 36 – Ajustes dos modelos estudados aos dados experimentais de remoção de sabões em CCM

Modelo	Qmax*		K**		n**		R ²
	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	
Langmuir	0,018	*	301,094	151,274	-	-	19,447%
Freundlich	-	-	1,24E5	3,18E4	0,4	*	46,457%
Redlich-Peterson	0,018	*	3,79E18	7,06E19	-6,726	2,492	74,182%
Sips	0,018	*	785,666	11,647	25,978	10,872	78,889%

* [g sabões / g adsorvente] ** [constante]

Os resultados obtidos para os quatro modelos ajustados mostra que o melhor ajuste aos dados é do modelo de Sips, o qual apresentou melhor coeficiente de correlação e baixo erro.

Pode-se considerar, desta forma, adsorção em superfície homogênea, monocamada e com sítios de mesma energia, prevalecendo a quimissorção.

Através da análise gráfica, baseando-se em McCabe (1993), a isoterma da adsorção de sabões do óleo em cinza pode ser considerada desfavorável, sugerindo que o adsorvente apresenta baixa capacidade de remoção de sabões em baixas concentrações deste adsorbato no fluido.

4.7. COMPARAÇÃO DOS DOIS ADSORVENTES NA ADSORÇÃO DE SUBSTÂNCIAS INDESEJÁVEIS DO ÓLEO DE SOJA

A Tabela 37 mostra as comparações referentes aos dois adsorventes estudados neste trabalho, terra ativada e cinza de CCM.

Tabela 37 – Comparações entre os dois tipos de adsorvente utilizados

Parâmetro	TA	CCM
-----------	----	-----

Umidade do adsorvente (%)	8,00	0,73
Diâmetro médio de partícula (mm)	0,01599	0,09861
Área superficial BET (cm ² /g)	135	69,28
Volume de poros (cm ³ /g)	0,01406	0,01304
Diâmetro de poros (Å)	8,90	8,20
pH	2,30	13,31
Incidência de poros – MEV	Bastante incidência	Pouca incidência
Incidência de fendas – MEV	Bastante incidência	Bastante incidência
Principais picos DRX	Montmorilonita Quartzo	Quartzo Sulfato e Silicato de Cálcio
Modelo cinético de adsorção	Cor: - Clorofila: - Sabões: -	Cor: pseudo 1 ^a ordem Clorofila: pseudo 1 ^a ordem Sabões: pseudo 1 ^a ordem
Tipo de isoterma de adsorção	Cor: Linear Clorofila: Favorável Sabões: Favorável	Cor: Linear Clorofila: Desfavorável Sabões: Desfavorável
Modelo de isoterma de adsorção	Cor: Freundlich Clorofila: Langmuir Sabões: Langmuir	Cor: Freundlich Clorofila: Sips Sabões: Sips
Potencial de remoção dos adsorbatos*	Cor: 76% Clorofila: 90% Sabões: 100%	Cor: 28% Clorofila: 18% Sabões: 69%

* potencial de remoção dos adsorbatos calculado pela quantidade removida no tempo de equilíbrio (90 min para cinza e 5 min para terra), em concentração de 2% m/m de adsorvente, em relação à quantidade inicial de cada adsorbato.

É possível observar através dos experimentos realizados neste trabalho que existem grandes diferenças entre o adsorvente comercial, a terra ativada, e o adsorvente estudado neste trabalho, a cinza de cavaco de madeira. As principais distinções são, com relação às características físico-químicas, com relação ao pH (TA ácida, CCM básica), umidade (TA aproximadamente dez vezes maior à da CCM), diâmetro de partícula (TA aproximadamente 6 vezes superior ao da CCM), incidência de poros em MEV (TA alta incidência, CCM baixa incidência), área superficial BET (CCM aproximadamente duas vezes menor que à da TA) e composição em geral. As semelhanças entre os dois

adsorventes ocorrem no volume e diâmetro de poros, e na alta presença do material quartzo em suas composições.

As amostras de CCM seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren. Não foi possível realizar o ajuste aos modelos cinéticos para as amostras de TA, devido ao baixo tempo de equilíbrio deste adsorvente nos experimentos cinéticos (5 min) e devido à metodologia não ter permitido realizar os mesmos em tempos inferiores a 5 min.

Quanto aos tipos de isotermas de remoção dos adsorbatos do óleo de soja, para a TA observam-se isotermas linear (cor vermelho) e favorável (clorofila e sabões), enquanto que a CCM apresentou isotermas linear (cor vermelho) e desfavorável (clorofila e sabões).

Com relação aos ajustes dos dados experimentais de adsorção aos modelos de isotermas, as amostras de TA apresentaram melhor ajuste aos modelos de Langmuir (sabões), Freundlich (cor vermelho) e Sips (clorofila). Já as amostras de CCM se ajustaram melhor aos modelos de Freundlich (cor vermelho) e Sips (clorofila e sabões).

Analisando o potencial dos dois adsorventes para remover substâncias indesejáveis do óleo de soja neutro-seco, em concentração de 2% m/m e no tempo de equilíbrio (90 min), é possível observar que a TA apresentou potenciais de 76, 90 e 100% para cor vermelho, clorofila e sabões, respectivamente, e a CCM apresentou valores de 28, 18 e 69% para os mesmos adsorbatos.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho estudou a adsorção de alguns componentes do óleo de soja em dois tipos de adsorventes: a terra ativada (adsorvente comercial utilizado no branqueamento industrial do óleo) e a cinza de cavaco de madeira (adsorvente alternativo de baixo custo).

Ambos foram estudados para remoção da cor vermelho, clorofila, sabões e ácidos graxos livres do óleo, no intuito de estudar a substituição parcial do adsorvente comercial pela cinza.

Os resultados obtidos no trabalho demonstraram que a terra ativada mostrou potencial de remoção alto para cor vermelho (76%), clorofila (90%) e sabões (100%). Com o adsorvente proposto, a cinza, os resultados do potencial de remoção foram menores do que os apresentados pela terra (28%, 18% e 69% respectivamente).

A diferença entre os potenciais de remoção dos adsorbatos estudados utilizando como adsorvente a terra ativada (TA) e a cinza de cavaco de madeira (CCM) sugere que a substituição total do adsorvente comercial pela cinza não é tecnicamente viável, visto que o adsorvente de baixo custo proposto neste trabalho não forneceu óleo branqueado com as características necessárias para as etapas subsequentes ao branqueamento no refino do óleo, nas condições experimentais estudadas neste trabalho.

Quando analisamos isoladamente os resultados do potencial de remoção de cor vermelho, clorofila e sabões do óleo com CCM fica evidente a possibilidade da substituição parcial (blends de terra ativada e cinza) ou da realização de pré-tratamento do óleo neutro-seco com a CCM antes da etapa de branqueamento com TA. Estas alternativas tornam possível a redução do consumo específico do adsorvente comercial e a consequente redução do custo industrial do óleo de soja refinado.

Sugere-se, em trabalhos futuros, que sejam estudados alguns fatores não considerados neste trabalho, tais como a realização dos experimentos sob vácuo, a influência do diâmetro de partícula e temperatura do óleo na adsorção e a influência da realização de tratamentos para ativação da cinza na remoção dos adsorbatos.

6. REFERÊNCIAS

ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS. Produtos químicos - Terras clarificantes. Disponível em <<http://www.aboissa.com.br>>. Acessado em 17 de novembro de 2013.

AGATEMOR, C. Some aspects of palm oil bleaching with activated plantain peel ash. **Food Science Technology Resource**, v. 14, n. 3, p. 301-305. 2008.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36. p. 327-363. 2010.

ALTOÉ, S.P.S. Estudo da potencialidade da utilização de cinza de bagaço de cana-de-açúcar e resíduos de pneus insersíveis na confecção de blocos de concreto para pavimentação. 179 p. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Civil. Dissertação de Mestrado. 2012.

American Society for Testing and Materials. D 3838-05: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. West Conshohocken, Pennsylvania, 2011. 3p.

ANEC – Associação Nacional dos Exportadores de Cereais – Disponível em :<<http://www.anec.com.br/estatisticas.html>>. Acessado em Fevereiro de 2013.

ANEEL. Atlas de Biomassa, 2008. Disponível em <http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap4.pdf>. Acessado em 26 de maio de 2013.

BARAUNA, O. S. Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Tese de Doutorado. 150p. 2006.

BARDINI, V.S.S. Estudo da viabilidade técnica da utilização de cinzas da queima da casca de *pinus* em obras de pavimentação asfáltica. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia. Dissertação de Mestrado. São Carlos. 2008.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. Métodos de Adsorção. 2011. Disponível em <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.pdf>> acessado em 20 de julho de 2013.

BELITZ, H.D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Food Chemistry.4 ed. Berlin: Springer. 2009.

BERTELLA, F.; SCHWANKE, A. J.; WITEE LOPES, C. W.; PENHA, F. G. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Perspectiva**. Erechim, v.34, n.127, p. 105-111, 2010.

BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; TIMOTEO, D. M. O.; TONNENSEN, D. A. Caracterização mineralógica e estudos de beneficiamento da bentonita de Pedra Lavrada-PB. In: Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste, 2. 2010, Campina Grande. Anais... Campina Grande: 2010.

BOCKISCH, M. Fats and Oils Handbook. Champaign, Illinois: AOCS Press. 1998.

BORLINI, M. C.; SALES, H. F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A.; PINATTI, D. G.; MONTEIRO, S. N. Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha – Parte I – características da cinza. **Cerâmica**. v. 51, p. 192-196, 2005.

BORRMANN, D. Efeito do déficit hídrico em características químicas e bioquímicas da soja e na degradação da clorofila, com ênfase na formação de metabólitos incolores. 125 p. Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Tese de Doutorado. 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n.49, de 22 de dezembro de 2006. Dispõe sobre o regulamento técnico de identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados. 2006. Disponível em <http://www.codapar.pr.gov.br/arquivos/File/pdf/oleos_veg_ref_in_49_06.pdf>. Acessado em 20 de junho de 2013.

CASTEJON, L.V. Estudo da clarificação da lecetina de soja. 140 p. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. 2010.

CIABOTTI, S.; BARCELLOS, M.F.P.; MANDARINO, J.M.G.; TARONE, A.G. Avaliações químicas e bioquímicas dos grãos, extratos e tofus de soja comum e soja livre de lipoxigenase. **Ciênc. Agrotec.** Lavras, v.30, n.5, p. 920-929, 2006.

CHIRENJE, T.; MA, L.Q.; LU, L. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust. **Water, Air and Soil Pollution**. v. 171, p. 301-314, 2006.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). Codex Standard for Named Vegetable Oils, CODEX STAN 210. Codex Alimentarius, Roma, Itália, 1999.

CONAB. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Conjuntura Soja por Leonardo Amazonas. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Soja/18RO/App_Conab_conjuntura.pdf>. Acessado em 17 de novembro de 2013.

CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. 445p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: 2006.

CUSTÓDIO, F.A. Modelagem e Simulação do Processo de Separação de Óleo de Soja- Hexano por Evaporação. 230 p. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. 2003.

EJIKEME EBERE, M.; EGBUNA, S. O.; EJIKEME, P. C. N. Optimal Bleaching Performance of Acid Activated ‘Ngwulangwu’ clay. **International Journal of Engineering and Innovative Technology**, v. 3, n. 5, p. 13-19, 2013.

FELBERG, I.; ANTONIASSI, R.; DELIZA, R.; FREITAS, S.C.; MODESTA, R.C.D. Soy and Brazil Nut beverage: processing, composition, sensory, and color evaluation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.29, n.3, p. 609-617, 2009.

FOLETTTO, E.L.; ALVES, C.C.A.; SGANZERLA, L.R.; PORTO, L.M. Regeneration and utilization of spent bleaching clay. **Latin American Applied Research**, v.32, p. 205-208. 2002.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherms systems, **Chemical Engineering Journal**, n. 156,p. 2–10, 2010.

FRARE, L.M.; GIMENES, M.L.; PEREIRA, N.C.; MENDES, E.S. Linearização do modelo log-normal para distribuição de tamanho de partículas. **Acta Scientiarum**, v.22, n.5, p.1235-1239. 2000.

FÜRST, L.C. et. al. Preparação e caracterização das cinzas de caldeira de uma indústria sucroalcooleira e seu potencial de adsorção. In: Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 17. 2012, Curitiba. Anais... Curitiba: 2012.

GEANKOPLIS, C.J. Transport Processes and Separation Process Principles. 4 ed. Prentice Hall. 2003.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press; London, 1982.

HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K; AHMAD, A.L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocosnucifera*) bunch waste. **J. Hazard Mater.** v. 158; p. 65-72. 2008.

HAMMOND, E.G. et al. Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Edible Oil and Fat Products. 6 ed. Ames, Iowa: Wiley-Interscience, Iowa State University, v.2. 2005.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, 171 p. São Paulo, 1989.

HASSANEIN, M.M.M.; EL-SHAMI, S.M.; TAHA, F.S. Evaluation of peanut hulls as an alternative to bleaching clays. **Grasas y Aceites**, v. 62, n. 03, p. 299-307. 2011.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 01, p. 171-177, 2004.

Instituto Carbono Brasil, Biomassa, 2008. Disponível em <<http://www.institutocarbonobrasil.org.br/biocombustiveis/biomassa>>. Acessado em 26 de maio de 2013.

JULIO, A.L. et. al. Utilização de cinzas provenientes da queima de madeira em caldeira da agroindústria como aditivo em argamassas para fins não estruturais. In: Simpósio de Engenharia Ambiental do Espírito Santo, 6., 2008, Vitória. Anais... Vitória: 2008.

JUNG, S.; MURPHY, P. A.; SALA, I. Isoflavone profiles of soymilk as affected by high-pressure treatments of soymilk and soybeans. **Food Chemistry**, v.111, p. 592-598, 2008.

KELESOGLU, S. Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers. School of Engineering and Science. Izmir Institute of Technology. Dissertação de Mestrado. 2007.

KILPIMAA, S.; KUOKKANEN, T.; LASSI, U. Characterization and utilization potential of wood ash from combustion process and carbon residue from gasification process. **BioResources**, v.8, n.1, p. 1011-1027, 2013.

KIM, M.; YOON, S.H.; CHOI, E.; GIL, B. Comparison of the adsorbent performance between rice hull ash and rice hull silica gel according to their structural differences. **LWT**, v. 41, p. 701-706. 2008.

KUMAR, K. V.; SERRANO-RUIZ, J. C.; SOUZA, H. K. S.; SILVESTRE-ALBERO, A. N.; GUPTA, V. K. Site energy distribution function for the Sips isotherm by the condensation approximation method and its application to characterization of porous materials, *Journal of Chemical Engineering Data*, n. 56, p. 2218-2224, 2011.

LIN, T.; LIN, C. Performances of peanut hull ashes in bleaching water-degummed and alkali-refined soy oil. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, p. 168-173. 2009.

LOPES, T. J. Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Química. Tese de Mestrado. 2006.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. 5ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 2010.

MAEDA, S. et. al. Cinza de biomassa florestal como insumo para plantio de *Pinus taeda* em cambissolo e latossolo em Vargem Bonita, SC. Colombo: **Embrapa**, 2007. 6p. (EMBRAPA. Comunicado Técnico, 187). 2007.

MANDARINO, J. M.; ROESSING, A. C.. Tecnologia para Produção de Óleo de Soja: Descrição das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos. Londrina: Embrapa Soja, 2001.

MANDRE, M. Influence of wood ash on soil chemical composition and biochemical parameters of Young Scots pine. **Proc. Estonian Acad. Sci. Biol. Ecol.**, v. 55, n. 2, p. 91-107. 2006.

McCABE; W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 5 ed. McGraw-Hill. 1993.

NG, J.C.Y.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, n. 52, p. 1021-1030, 2003.

NUNES, I.H.S. Estudos das características físicas e químicas da cinza do bagaço da cana-de-açúcar para uso na construção. 2009. 67p. Dissertação Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2009.

Official Methods of Analysis of AOAC International. 16 ed. Arlington: AOAC. 1998.

OLIVEIRA, C. G.; FOLETTO, E. L.; ALVES, C. C. A.; MILANEZ, H.; PORTO, L. M. V. Influência da presença de umidade em um material adsorvente na cinética da clarificação do óleo de soja. 45º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Maio/Junho de 2001. Florianópolis, 2001.

PARIS, L.D. Produção de enzimas fúngicas por fermentação em estado sólido das sojas orgânica, transgênica e convencional. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Departamento de Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. 2008.

PARK, Y. K.; AGUIAR, C. L.; ALENCAR, S. M.; MASCARENHAS, H. A. A.; SCAMPARINI, A. R. P. Conversão de malonil- β -glicosil isoflavonas em isoflavonas glicolisadas presentes em alguns cultivares de soja brasileira. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 22, n. 2, p. 130-135. 2002.

PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. Caracterização Cristaloquímica Preliminar de Bentonitas Brasileiras. Anais da JIC, 2010. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf>. Anais da JIC, 2010.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. Combustão e Gaseificação de Biomassa Sólida – Soluções Energéticas para a Amazônia. Brasília: Ministério de Minas e Energia. 192p. 2008.

SCOOT, A. C. Coal and coal-bearing Strata: Recent Advances. Imprensa London: The Geological Society, 1993.

SCOOT, M. A., KATHLEEN, A. C., PRABIR, K. D., Handbook of layered materials. Marcel Dekker: 1994.

MANDERSLOOT, W. G. B.; SCOTT K. J.; GEYER, C. P. Sedimentation in the hindered settling regime. In: Muralindhara, H.S. (Ed.), advances in Solid – Liquid Separation. Battelle Press, USA, p. 63–77. 1986.

SERAFIMOVA, E.; MLADENOV, M.; MIHAILOVA, I.; PELOVSKI, Y. Study on the characteristics of waste wood ash. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 46, n. 1, p. 31-34, 2011.

SILVA, M.S.; NAVES, M.M.V.; OLIVEIRA, R.B.; LEITE, O.S.M. Composição química e valor protéico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.26, n.3, p. 571-576, 2006.

SILVERIO, J. Determinação da composição química e aproveitamento das cinzas da queima de lenha de eucalipto para produção de água sanitária ecológica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Departamento de Química. 2013.

SILVERSTEIN, Robert M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7 Ed. Rio de Janeiro : LTC. 2007.

SKEVIN, D.; DOMIJAN, T.; KRALJIC, K.; KLJUSURIC, J. G.; NEDERAL, S.; OBRANOVIC, M. Optimization of bleaching parameters for soybean oil. Food Technol. Biotechnol., v.50, n.2, p. 199-207, 2012.

SOUZA, G. N.; FORMAGINI, S; CUSTODIO, F. O; SILVEIRA, M. M. Desenvolvimento de argamassas com substituição parcial do cimento portland por cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 49, 2007. INBRACON Anais..., Bento Gonçalves. 2007.

TOLSTOY, V. P.; CHERNYSHOVA, I. V; SKRYSHEVSKY, V. A.; Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. Wiley-Interscience. A John Wiley & Sons, INC., Publication, 2003.

TONNESEN, D. A.; LUZ, A. B.; BERTOLINO, L. C.; TIMOTEO, D. M. O. Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati-PB. In: Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste, 2. 2010, Campina Grande. Anais... Campina Grande: 2010.

VASQUES, A.R. Caracterização e aplicação de adsorventes para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. 2008. 153p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.

ZANATTA, C. F. Determinação da composição de carotenóides e antocianinas de camu-camu (*myrciariadubia*). 120 p. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Dissertação de Mestrado. 2004.