

UFRRJ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**Estudo do processo de clarificação do óleo de milho nos
modos batelada e contínuo**

LAIS DE SOUZA ALVES\QZE

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE
JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

**Estudo do processo de clarificação do óleo de milho nos
modos batelada e contínuo**

LAIS DE SOUZA ALVES

Sob a Orientação do Professor
Luiz Augusto da Cruz Meleiro

e Co-orientação da Professora
Marisa Fernandes Mendes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Processos Químicos.

Seropédica, RJ
Janeiro de 2013

665.3

A474e

T

Alves, Lais de Souza, 1987-

Estudo do processo de clarificação do óleo de milho nos modos batelada e contínuo / Lais de Souza Alves - 2013.
98 f. : il.

Orientador: Luiz Augusto da Cruz Meleiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Bibliografia: f. 80-84.

1. Óleos vegetais - Teses. 2. Óleo de milho - Absorção e adsorção - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Branqueamento - Teses. I. Meleiro, Luiz Augusto da Cruz, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Bibliotecário: _____

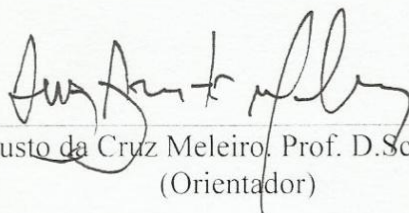
Data: ___/___/___

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

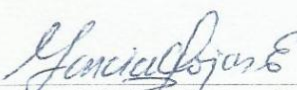
LAIS DE SOUZA ALVES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Processos Químicos.

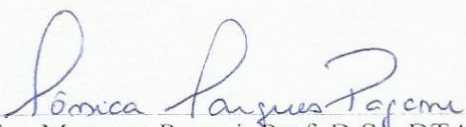
DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/01/2013



Luiz Augusto da Cruz Meleiro, Prof. D.Sc. DEQ/UFRRJ
(Orientador)



Edwin Elard García Rojas, Prof. D.Sc. DEA/UFF
(Membro Titular)



Mônica Marques Pagani, Prof. D.Sc. DTA/UFRRJ
(Membro Titular)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por me manter firme apesar das dificuldades e ter me proporcionado a graça de mais esta conquista.

Aos meus pais Helvécio Teixeira Alves e Irene de Souza Alves, às minhas irmãs e familiares, pelo incentivo dado desde a vinda para a UFRRJ em 2005.

Ao meu namorado pelo amor e paciência nos momentos mais difíceis.

Aos Professores Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro e Dra. Marisa Fernandes Mendes, meus orientadores, que ao longo desses dois anos foram sempre dedicados, atenciosos e compreensivos, ajudando a controlar e superar diversos obstáculos.

Aos estagiários Paula, Bárbara, Mayara e Fernando por todo auxílio e apoio oferecidos durante os experimentos.

Aos técnicos e funcionários Juarez Vicente, Guilherme Sá, Eduardo Paraíso, Ormino Gamalho e ao Luizão e sua equipe, pelo apoio e amizade.

À professora Cristiane Hess de Azevedo Meleiro pela gentileza de ceder o Laboratório de Carotenoides para algumas análises e também pela ajuda e opiniões para a construção deste trabalho.

A todos os Laboratórios do Departamento de Engenharia Química por todo auxílio dado durante a etapa dos experimentos.

À companheira de projeto Mayra Nicolau, e aos amigos construídos ao longo deste período, Vanessa de Souza, Raquel Escrivane, Wagner Souza, Vitor Fernandes e Ana Carolina Bello pela amizade de sempre.

Às moradoras do alojamento da Pós-graduação Daniela Felix, Érica Bezerra, Fernanda Gandini, Franciny Marota, Luciana Assis, Paula Poll e Tatiana Pires que foram como uma família durante este período, por toda força, conselho e todos os bons momentos proporcionados ao longo desta jornada.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, seus professores e funcionários pelo suporte técnico, pelo conhecimento adquirido e pelo acolhimento que recebi, desde a chegada nesta universidade, ainda como aluno de graduação.

Desejo ainda agradecer à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante o período de realização do mestrado e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro ao projeto (Edital Prioridade Rio – Nº E-26/110.883/2010).

RESUMO

ALVES, Lais de Souza. **Estudo do processo de clarificação do óleo de milho nos modos batelada e contínuo**. 2013. 94p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Processos Químicos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

O refino de óleos vegetais é alcançado através de diversas etapas de processamento, contudo, neste trabalho estudou-se exclusivamente a etapa de clarificação do óleo de milho, que é conduzida através do processo de adsorção dos compostos que atribuem cor ao óleo. Nesta etapa do processo, a indústria faz o uso de grande quantidade de argilas ativadas importadas que, por serem de difícil regeneração, encarecem o processo e geram grande quantidade de resíduo industrial. Diante disso, realizou-se neste trabalho um estudo da viabilidade técnica de modificações nesse processo, tanto no adsorvente utilizado na clarificação do óleo de milho, quanto no modo de operação do processo. Quanto ao adsorvente, a proposta foi avaliar a eficiência do sabugo de milho, um material descrito na literatura com poder adsorptivo considerável e que faz parte da cadeia de produção do óleo de milho, além de apresentar a vantagem da reutilização de um resíduo agroindustrial. Quanto ao modo de operação, a clarificação foi conduzida em ensaios em batelada e contínuo, utilizando em ambos os modos sabugo de milho e argila clarificante como materiais adsorventes. O sabugo de milho passou por etapas de tratamento e seu poder de clarificação foi testado em ensaios em batelada, onde foram avaliadas as variáveis temperatura, tempo e granulometria do sabugo. Nos ensaios em modo contínuo, a operação foi realizada em uma coluna de leito fixo de 0,5 m de altura e 0,0508 m de diâmetro, acoplada a uma bomba dosadora e manômetros na entrada e na saída da coluna para o acompanhamento da perda de carga causada pelo tipo e condições do recheio. A eficiência da argila clarificante também foi determinada pelos dois modos de operação, onde foi verificado o efeito da temperatura. No modo contínuo de operação, também foi avaliada a utilização simultânea dos adsorventes em diferentes proporções para o empacotamento do leito, variando-se a quantidade dos adsorventes e a granulometria do sabugo à temperatura ambiente. O desempenho do processo foi avaliado diante de medidas de absorvância e através de medidas de parâmetros colorimétricos. Por fim, foi realizada uma análise termodinâmica dos processos estudados através da comparação dos valores dos parâmetros ΔG , ΔH e ΔS . Através dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o poder clarificante da argila foi significativamente maior do que o do sabugo de milho. Os ensaios em modo contínuo em uma coluna de leito fixo foram realizados com sucesso, apesar de algumas restrições operacionais inerentes ao equipamento utilizado. Não obstante, os resultados sugerem que a clarificação do óleo de milho em modo contínuo apresenta vantagens importantes em relação à operação em batelada utilizada industrialmente. A análise termodinâmica dos processos em batelada e contínuo, usando argila ou sabugo de milho como adsorvente, revelou através dos parâmetros ΔG , ΔH que os processos de clarificação do óleo de milho são espontâneos e endotérmicos. Além disso, os valores positivos de ΔS mostraram certo grau de organização das moléculas na interface sólido-líquido dos processos investigados.

Palavras-chave: Adsorventes; branqueamento; óleo vegetal.

ABSTRACT

ALVES, Lais de Souza. **Study of the process of bleaching of corn oil in batch and continuous modes: viability of corn cob as an adsorbent.** 2013. 97p Dissertation (Master Science in Chemical Engineering, Chemical Processes). Instituto de Tecnologia, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

The refining of vegetable oils is achieved through several processing steps, however, studied in this work exclusively step of the clarifying corn oil, which is conducted through the adsorption of compounds that give color to the oil. At this stage of the process, the industry makes use of large amounts of activated clays imported that, are difficult to regenerate, increase the processing costs, and generate large amounts of industrial waste. Therefore, this study was conducted a study on the technical feasibility of this process modification, both in the adsorbent used in the clarification of the corn oil, as in the mode of operation of the process. As for adsorbent, the proposal was to evaluate the efficiency of corn cobs, a material described in the literature with considerable adsorptive power and which is part of production chain of corn oil, besides having the advantage of reutilization of waste agroindustrial. As for the mode of operation, the clarification was conducted in batch and continuous tests, using in both corn cob and earth clarifying as adsorbents. The corn cob went through stages of treatment and their power to clarify was tested in batch tests, where they were evaluated the variables temperature, time and particle size of cob. In trials in continuous mode, the operation was conducted in a fixed bed column of 0.5 m in height and 0.0508 m diameter, coupled to a pump and pressure gauges at the entrance and exit of the column to the accompaniment of the head loss caused by the type and conditions of the filling. Clay clarification efficiency was also determined by two modes of operation, where it was verified the effect of temperature. In the continuous mode was also evaluated the simultaneous use of both adsorbents in different proportions for the packaging of bed, varying the amount of adsorbents and the particle size of the cob at room temperature. Process performance was evaluated on absorbance measures and through colorimetric parameters. Finally, a thermodynamic analysis was performed of the processes studied by comparing the values of the parameters ΔG , ΔH e ΔS . Through the results obtained, it can be affirmed that the clarification power of clay was significantly higher than that of corn cob. Tests on a continuous mode in a fixed bed column were performed successfully, despite some operational constraints inherent in the equipment used. Nevertheless, the results suggest that the clarification of the corn oil in continuous mode presents important advantages compared to batch operation used industrially. Thermodynamic analysis of batch and continuous processes, using clay or corn cob as adsorbent, revealed through the parameters ΔG , ΔH that the processes of clarification of corn oil are spontaneous and endothermic. Furthermore, the positive values of ΔS showed certain degree of organization of the molecules in the solid-liquid interface of the processes investigated.

Keywords: Adsorbents; bleaching; vegetable oil.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características dos fenômenos de adsorção física e química (RUTHVEN, 1984)	10
Tabela 2 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro. Fonte: Gregg & Sing (1982).	13
Tabela 3 – Análises e metodologias para caracterização do óleo de milho.	27
Tabela 4 - Análise granulométrica do sabugo de milho fino.	30
Tabela 5 - Análise granulométrica do sabugo de milho médio.	30
Tabela 6 - Análise granulométrica do sabugo de milho grosso.....	31
Tabela 7 - Ensaios em batelada utilizando a argila clarificante como adsorvente.	32
Tabela 8 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes utilizadas no DCC.....	33
Tabela 9 - Ensaios realizados na coluna recheada com argila e pérola de vidro.....	33
Tabela 10 - Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo recheada com camadas alternadas de sabugo de milho de tratamento a vapor e argila clarificante.....	34
Tabela 11 - Ensaios realizados na coluna recheada com sabugo de tratamento convencional.....	35
Tabela 12 - Ensaios realizados na coluna recheada com sabugo submetido ao tratamento com vapor de água.....	35
Tabela 13 - Índices de identificação da qualidade do óleo de milho bruto em comparação aos valores estipulados pela ANVISA. Fonte: ANVISA (1999).....	38
Tabela 14 - Composição em ácidos graxos presentes no óleo de milho bruto em comparação com as faixas estabelecidas pela ANVISA. Fonte: ANVISA (1999).....	38
Tabela 15 - Propriedades físicas dos adsorventes.....	44
Tabela 16 - Matriz dos ensaios gerada para o Delineamento Composto Central (DCC), 2 ³ com seus níveis codificados e sua resposta.....	46
Tabela 17 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do PCC (2 ³) para o nível de absorvância.	47
Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) do PCC (2 ³) para resposta nível de absorvância.	47
Tabela 19 - Níveis de absorvância encontrados no monitoramento dos ensaios 1, 2, 3 e 4 no comprimento de onda de 420 nm.....	53
Tabela 20 - Níveis de absorvância encontrados no monitoramento dos ensaios 5, 6, 7 e 8 medidos no comprimento de onda de 420 nm.....	60
Tabela 21 - Níveis de absorvância encontrados no monitoramento dos ensaios 11, 12,13 e 14 medidos no comprimento de onda de 420 nm.....	64
Tabela 22 - Níveis de absorvância encontrados no monitoramento dos ensaios 15, 16, 17 e 18 medidos no comprimento onda de 420 nm.	68
Tabela 23 - Parâmetros colorimétricos ΔL^* , Δa^* e Δb^* para os ensaios em batelada usando argila como adsorvente.	68
Tabela 24 - Fator luminosidade obtida para os ensaios 1, 2, 3 e 4 em modo contínuo na coluna de leito fixo usando argila clarificante.	69
Tabela 25 - Fator Δa^* obtida para os ensaios 1, 2, 3 e 4 em modo contínuo na coluna de leito fixo usando argila clarificante.	70
Tabela 26 - Fator Δb^* obtida para os ensaios 1, 2, 3 e 4 em modo contínuo na coluna de leito fixo usando argila clarificante.	71
Tabela 27 - Fator ΔL^* obtida para os ensaios 5, 6, 7, 8, 9 e 10 realizados em modo contínuo na coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e sabugo de milho.	72
Tabela 28 - Fator Δa^* obtida para os ensaios 5, 6, 7, 8, 9 e 10 realizados em modo contínuo na coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e sabugo de milho.	73

Tabela 29 - Fator Δb^* obtida para os ensaios 5, 6, 7, 8, 9 e 10 realizados em modo contínuo na coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e sabugo de milho.	73
Tabela 30 - Dados do monitoramento dos ensaios 1, 2, 3 e 4 realizados em modo contínuo na coluna de leito fixo.....	74
Tabela 31 – Valores de absorvância encontrados para os ensaios em batelada usando argila clarificante com tempo de equilíbrio de 30 minutos.....	75
Tabela 32 - Valores de absorvância encontrados para os ensaios em batelada usando sabugo de milho com tempo de equilíbrio de 60 minutos.	75
Tabela 33 - Parâmetros termodinâmicos para o processo em coluna de leito fixo recheada com argila clarificante.	77
Tabela 34 - Parâmetros termodinâmicos para o processo em batelada usando a argila como adsorvente.....	77
Tabela 35 - Parâmetros termodinâmicos para o processo em batelada usando sabugo de milho como adsorvente.	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo contínuo do branqueamento de óleo de soja.	6
Figura 2 - Fluxograma do processamento de óleos vegetais. Fonte: Adaptada de Pioch <i>et al.</i> (1998).	7
Figura 3 - Fórmula estrutural do carotenoide Zeaxantina.	8
Figura 4 - Fórmula estrutural do carotenoide Luteína.	8
Figura 5 - Fórmula estrutural do carotenoide β -caroteno.	8
Figura 6 - Os seis principais tipos de isothermas de fisissorção gasosa, de acordo com a classificação UIPAC (1985).	13
Figura 7 - Curva de ruptura ou <i>breakthrough curve</i>	19
Figura 8 - Diagrama esquemático de uma coluna de leito fixo para adsorção de corantes da indústria têxtil. Fonte: Robinson <i>et al.</i> (2002).	20
Figura 9 - Sistema de coordenadas de cores CIEL*a*b*. Fonte: Manual Delta Color, 2012..	23
Figura 10 - Foto do aparato experimental usado nos ensaios em batelada.	25
Figura 11 - Representação esquemática da unidade experimental utilizada nos experimentos em batelada, sendo: (1) cilindro de nitrogênio; (2) coletor de amostras; (3) termômetro de vidro; (4) banho termostaticado; (5) adsorvedor; (6) bomba de vácuo; (7) agitador mecânico. Fonte: Oliveira (2001).	25
Figura 12 - Representação esquemática da unidade experimental em modo contínuo: coluna de leito fixo.	26
Figura 13 - Aparato experimental dos ensaios em modo contínuo: coluna de leito fixo. Leito da coluna (1); bomba dosadora (2); manômetros (3) e (4).	26
Figura 14 - Esquema da configuração do leito da coluna preenchida com argila clarificante e pérola de vidro.	34
Figura 15 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77 K obtida para a argila clarificante. .	39
Figura 16 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria grossa submetido ao tratamento a vapor.	40
Figura 17 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria média submetido ao tratamento a vapor.	40
Figura 18 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria fina submetido ao tratamento a vapor.	41
Figura 19 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria grossa submetido ao tratamento convencional.	41
Figura 20 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria média submetido ao tratamento convencional.	42
Figura 21 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria fina submetido ao tratamento convencional.	42
Figura 22 - Nível de absorvância dos óleos bruto e comercial na faixa de comprimento de onda de 420 a 480 nm.	45
Figura 23 - Efeito da temperatura nos ensaios em batelada utilizando argila clarificante como adsorvente.	46
Figura 24 - Superfície de resposta para a resposta nível de absorvância em função das variáveis temperatura e tempo para os ensaios em batelada usando sabugo de milho.	48
Figura 25 - Superfície de resposta para a resposta nível de absorvância em função das variáveis granulometria e tempo para os ensaios em batelada usando sabugo de milho.	48
Figura 26 - Superfície de resposta para a resposta nível de absorvância em função das variáveis temperatura e granulometria para os ensaios em batelada usando sabugo de milho.	49

Figura 27 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 1, 2, 3 e 4 no comprimento onda de 420 nm.	50
Figura 28 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 1, usando argila clarificante à 25 °C.....	51
Figura 29 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 2, usando argila clarificante à 45 °C.....	51
Figura 30 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 3, usando argila clarificante à 60 °C.....	52
Figura 31 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 4, usando argila clarificante à 75 °C.....	52
Figura 32 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 5 e 6 realizado no comprimento onda de 420 nm.	54
Figura 33 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 5.....	55
Figura 34 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 6.....	55
Figura 35 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 7 e 9 realizado no comprimento onda de 420 nm.	56
Figura 36 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 7.....	56
Figura 37 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 9.....	57
Figura 38 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 8 e 10 realizado no comprimento onda de 420 nm.	58
Figura 39 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 8.....	58
Figura 40 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 10.....	59
Figura 41 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 11, 12, 13 e 14 usando sabugo de milho submetido ao tratamento convencional realizado no comprimento onda de 420 nm.	61
Figura 42 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 11.....	62
Figura 43 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 12.....	62
Figura 44 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 13.....	63
Figura 45 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 14.	63
Figura 46 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 15, 16, 17 e 18 usando sabugo de milho submetido ao tratamento convencional realizado no comprimento onda de 420 nm.	65
Figura 47 - Variações das condições de operação vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 15.....	66
Figura 48 - Variações das condições de operação vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 16.....	66
Figura 49 - Variações das condições de operação vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 17.....	67
Figura 50 - Variações das condições de operação vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 18.....	67

Figura 51 - Gráfico semi-logarítmico da constante de equilíbrio ($\ln K_e$) versus T^{-1} da adsorção do óleo de milho em argila em modo contínuo na coluna de leito fixo. 75

Figura 52 - Gráfico semi-logarítmico da constante de equilíbrio ($\ln K_e$) versus T^{-1} da adsorção do óleo de milho em argila em modo batelada. 76

Figura 53 - Gráfico semi-logarítmico da constante de equilíbrio (K_e) versus T^{-1} da adsorção do óleo de milho em sabugo de milho na granulometria fina e grossa em modo batelada. 76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
1.1 Óleo de Milho	3
1.2 Processos de Refino do Óleo Vegetal.....	4
1.2.1 Degomagem.....	4
1.2.2 Neutralização	5
1.2.3 Clarificação ou branqueamento.....	5
1.2.4 Winterização	6
1.2.5 Desodorização e/ou desacidificação.....	7
1.3 Carotenoides.....	7
1.4 Processo de Adsorção	9
1.4.1 Adsorventes	11
1.4.2 Isotermas de adsorção.....	12
1.4.3 Isoterma de BET	14
1.4.4 Termodinâmica do processo de adsorção	15
1.4.5 Processo de adsorção para clarificação de óleos vegetais	17
1.4.6 Adsorção em leito fixo	19
1.5 Fundamentos de colorimetria.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
1.6 Materiais.....	24
1.6.1 Aparato experimental em batelada	24
1.6.2 Aparato experimental dos ensaios em modo contínuo.....	25
1.7 Caracterização do óleo de milho	27
1.7.1 Índice de acidez.....	27
1.7.2 Índice de peróxidos	27
1.7.3 Índice de saponificação	28
1.7.4 Índice de iodo.....	28
1.7.5 Determinação da composição em ácidos graxos	29
1.8 Tratamento para o Material Adsorvente	29
1.8.1 Tratamento convencional para o sabugo de milho	29
1.8.2 Tratamento com vapor de água	29
1.8.3 Granulometria do sabugo de milho	30
1.9 Propriedades Físicas dos Adsorventes	31
1.10 Procedimento Experimental em Modo Batelada.....	31
1.10.1 Ensaios em batelada para verificação do efeito da temperatura usando a argila clarificante como adsorvente 32	
1.10.2 Planejamento experimental em batelada usando o sabugo de milho como adsorvente	32
1.11 Ensaios em Modo Contínuo em Coluna de Leito Fixo	33
1.11.1 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando argila clarificante	33
1.11.2 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e de sabugo de milho.....	34

1.11.3	Ensaio em modo contínuo em coluna de leito fixo recheada de sabugo de milho.....	35
1.12	Avaliação da Eficiência de Despigmentação do Óleo de Milho.....	35
1.12.1	Determinação de absorvância das amostras de óleo	35
1.12.2	Determinação da cor das amostras de óleo.....	36
1.13	Avaliação Termodinâmica.....	37
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
1.14	Caracterização do Óleo de Milho.....	38
1.15	Propriedades dos Adsorventes.....	39
1.16	Determinação da Despigmentação Através de Medidas de Absorvância.....	45
1.16.1	Absorvância do óleo bruto e do óleo comercial.....	p45
1.16.2	Ensaio em batelada.....	45
1.16.2.1	Ensaio em batelada usando argila clarificante como adsorvente para verificação do efeito da temperatura.....	45
1.16.2.2	Planejamento experimental para os ensaios em batelada usando o sabugo de milho como adsorvente.....	46
1.16.3	Ensaio em modo contínuo em coluna de leito fixo.....	49
1.16.3.1	Ensaio em modo contínuo em coluna de leito fixo usando argila clarificante.....	49
1.16.3.2	Análise estatística dos ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando argila clarificante.....	53
1.16.3.3	Ensaio em modo contínuo em coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e de sabugo de milho submetidos ao tratamento a vapor.....	54
1.16.3.4	Análise estatística dos ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e de sabugo de milho de tratamento a vapor.....	59
1.16.3.5	Ensaio em modo contínuo em coluna de leito fixo usando sabugo de milho submetido ao tratamento convencional.....	60
1.16.3.6	Análise estatística dos ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando sabugo de milho submetido ao tratamento convencional.....	63
1.16.3.7	Ensaio em modo contínuo em coluna de leito fixo usando sabugo de milho submetido ao tratamento a vapor.....	64
1.16.3.8	Análise estatística dos ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando sabugo de milho submetido ao tratamento a vapor.....	67
1.17	Parâmetros Colorimétricos.....	68
1.17.1	Parâmetros colorimétricos para os ensaios em batelada.....	68
1.17.2	Parâmetros colorimétricos para os ensaios em modo contínuo na coluna de leito fixo usando argila clarificante.....	69
1.17.3	Parâmetros colorimétricos para os ensaios em modo contínuo na coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e sabugo de milho.....	71
1.18	Cálculo dos Parâmetros Termodinâmicos.....	74
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	79
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O mercado consumidor da indústria alimentícia vem se tornando cada vez mais exigente em relação à padronização e a qualidade dos produtos, fazendo com que as refinarias de óleos se adaptem a algumas normas para garantir que as características essenciais dos óleos sejam alcançadas. Diante disso, o cuidado no processamento de óleos vegetais aumentou muito, principalmente após o produto ser comercializado em embalagens transparentes, onde sua aparência ficou mais exposta aos olhos do consumidor.

Durante muitos anos, as etapas de refino do óleo vegetal foram sendo estudadas e aperfeiçoadas, como ocorre até os dias atuais. Assim, todo óleo bruto, antes de ser disponibilizado ao consumidor, é refinado através das seguintes etapas: degomagem, neutralização, branqueamento ou clarificação e desodorização. A fase enfatizada nesta dissertação foi a de clarificação. Esta etapa normalmente ocorre através de um processo de adsorção dos pigmentos, onde se emprega argilas ativadas com ácido ou também conhecidas como argilas clarificantes como adsorventes.

O consumo de óleos vegetais vem aumentando no mundo todo, substituindo parte do consumo de gorduras animais. Atualmente o Brasil é um dos líderes na exportação de sementes oleaginosas e ocupa a segunda posição entre os maiores produtores do mundo. Na produção de óleos vegetais, o Brasil ocupa a sétima colocação mundial, e é o sexto maior exportador (USDA, 2012). O milho ocupa a segunda posição de cereal mais produzido no mundo, e apesar disso o óleo de milho não é relatado nas estatísticas, isso porque a composição do material é bastante rica em proteínas e amido, ao contrário da composição em óleo que é bem inferior, assim a maior parte da produção do grão é ainda destinada para alimentação animal. A matéria-prima principal deste trabalho foi o óleo de milho, com intuito de incentivo e aprimoramento na produção deste derivado que é considerado mais saudável que outros óleos vegetais.

A indústria nacional de óleos vegetais usa argilas esmectíticas ativadas importadas como principal adsorvente no processo de clarificação, com estimativa de consumo de centenas de toneladas por ano. Infelizmente, a recuperação deste material não é um procedimento viável economicamente, e assim acabam gerando grandes quantidades de resíduos industriais. Em virtude disso, a procura de materiais adsorventes alternativos, mais baratos e que sejam tão eficazes quanto às argilas importadas constitui um dos objetivos deste trabalho.

Neste sentido, realizou-se neste estudo uma tentativa de utilizar adsorventes de origem orgânica, vislumbrando, inclusive, a possibilidade de reutilizá-los como fonte complementar para a alimentação animal. Esta proposta baseia-se no fato de que o óleo de milho apresenta grande variedade de pigmentos, tais como carotenoides e clorofilas, que são compostos bioativos com excelentes características nutricionais. Dessa forma, a adsorção desses pigmentos em adsorventes de matriz orgânica promoveria o seu enriquecimento de modo que, ao final do processo, obter-se-ia uma farinha enriquecida contendo considerável teor desses pigmentos e com características nutricionais potencialmente indicadas para a dieta de animais. A fonte desse tipo de adsorvente pode ser oriunda de resíduos provenientes da agroindústria, tais como o sabugo de milho, bagaço de cana-de-açúcar, cascas de alimentos, dentre outros, que na maioria dos casos são um problema para as empresas agrícolas devido ao grande espaço para armazenamento desses resíduos que, atualmente, é utilizado na geração de energia ou se transforma em um problema ambiental.

Outra motivação para a realização deste trabalho é o fato da maioria dos processos de branqueamento de óleos vegetais, inclusive o industrial, é efetuada em modo descontínuo. Diante disso, visando incrementar a produtividade do processo de clarificação e melhorar as

condições de operação geralmente severas para óleos vegetais, esta dissertação apresentou o desenvolvimento de um aparato experimental para a realização do processo em modo contínuo através de uma coluna de leito fixo. Esta mudança de paradigma pode representar uma grande revolução no processo de clarificação de óleos vegetais, visto que pode resultar em vantagens em relação ao processo descontínuo tradicional, tais como maior eficiência do processo, maior uniformidade nas características dos produtos obtidos e menor custo operacional.

A título de comparação, foram realizados neste trabalho experimentos de clarificação nos modos batelada e contínuo. Para a realização dos experimentos em modo batelada, empregou-se a técnica de planejamento de experimentos para orientar a investigação do desempenho do sabugo de milho como um novo adsorvente e verificar seu poder adsorvente. Para tanto, variou-se a temperatura do sistema, o tempo de clarificação e a granulometria do material adsorvente.

Pelo fato da clarificação de óleo vegetal em modo contínuo ser inédita na literatura, não foi possível realizar um planejamento experimental envolvendo parâmetros de processo, visto que não se dispunha de informações suficientes para a sua elaboração. Diante dessa limitação, inicialmente foram realizados testes preliminares na coluna e, de acordo com resultados obtidos, variaram-se as condições de operação na tentativa de se obter os melhores resultados possíveis.

A partir deste panorama, apresenta-se o presente trabalho voltado para o estudo da adsorção de pigmentos naturais presentes no óleo de milho. A primeira contribuição desta dissertação foi a utilização de um resíduo agroindustrial como novo material adsorvente, podendo ser aplicado isoladamente ou em associação aos adsorventes normalmente empregados na indústria. A outra contribuição apresentada foi um estudo sobre a operação em modo contínuo do processo de clarificação de óleos vegetais.

Neste contexto o objetivo geral desta dissertação foi a investigação do processo de adsorção para remoção de componentes que conferem a cor escura ao óleo de milho. Para tanto, avaliou-se principalmente:

- A eficiência de um resíduo da agroindústria, o sabugo de milho, como material adsorvente;
- A mudança no modo de operação do processo, de batelada para contínuo em uma coluna de leito fixo;
- A eficiência dos processos de adsorção propostos através dos níveis de absorvância e de medidas de parâmetros relacionados à cor do óleo;
- A termodinâmica dos processos de adsorção investigados.

No Capítulo 2 desta dissertação é apresentada uma revisão da literatura relacionada aos principais tópicos deste trabalho, quais sejam, as matérias-primas, os processos e os adsorventes já utilizados para a clarificação de óleos vegetais e uma modelagem termodinâmica apresentando as equações necessárias para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos do processo. No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos aplicados na realização deste trabalho, como a preparação do adsorvente, as unidades experimentais em batelada e contínuo e também as análises realizadas para as amostras de adsorvente e adsorvato. No Capítulo 4 são apresentados e analisados os resultados obtidos para os experimentos realizados, evidenciando a influência da temperatura e da quantidade de adsorvente, assim como a influência de suas propriedades físicas sobre o processo de adsorção. O Capítulo 5 encerra o estudo realizado, destacando as conclusões obtidas e apresentando sugestões para trabalhos futuros. Ao final, são apresentadas as referências bibliográficas, bem como os anexos que foram indicados ao longo dos capítulos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

1.1 Óleo de Milho

O milho é um cereal rico em amido e proteínas, originário das Américas e cultivado há pelo menos cinco mil anos. A maior utilização do milho é para alimentação animal, consumindo cerca de 70% da produção mundial, e grande parte do restante fica destinada para a produção de óleo (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012). O óleo de milho, matéria-prima principal deste trabalho, é extraído do germe do milho através de processos de prensagem contínuo ou por extração com solvente, ou pela combinação dos dois métodos. O grão do milho contém entre 3,1 – 5,7% da massa em óleo, dos quais 83% encontram-se concentrados no gérmen (embrião), que representa 9% do grão. O restante do óleo está distribuído no endosperma (15%), farelo (1,3%) e extremidade (0,7%). Então para facilitar a extração do óleo, o gérmen deve ser separado do grão (HUI, 1996).

O milho é considerado o cereal que se transforma no maior número de produtos industrializados, sendo largamente empregado na alimentação humana e animal. O significativo aporte energético que o milho proporciona decorre, de um lado, do elevado teor de amido facilmente digerível e de outro, do baixo custo (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

De acordo com Caldarelli & Bacchi (2012) a cadeia produtiva do milho é uma das mais importantes do agronegócio brasileiro, o qual, considerando apenas a produção primária, responde por 37% da produção nacional de grãos. A demanda crescente, tanto interna como externa, reforça o grande potencial do setor que, junto com a soja, o milho é insumo básico para a avicultura e a suinocultura, dois mercados extremamente competitivos internacionalmente e geradores de receita para o Brasil. Estes mesmos autores confirmaram ainda que existe uma grande interação entre os mercados de milho e da soja, mostrando uma relação de complementaridade na oferta e substituição na demanda, e que fatores macroeconômicos como renda e juros são importantes na determinação dos preços do milho ao produtor e no atacado.

A produção brasileira de milho tem apresentado uma forte tendência de crescimento desde o fim da década de 80. Apesar desta elevação de produtividade, o grão ainda tem baixa expressão no mercado internacional, assim o Brasil não é um exportador tradicional do milho, seguindo uma tendência às condições do mercado doméstico, apresentando pouca interação com o mercado externo. Neste sentido o preço do milho no Brasil é fortemente influenciado por fatores do próprio mercado (CHIODI, 2006).

Os maiores produtores mundiais de milho são os Estados Unidos, China e Brasil, que, em 2009, produziram: 333,01; 163,12; e 51,23 milhões de toneladas, respectivamente. O Brasil está presente neste mercado, porém, a instabilidade cambial e a deficiência da estrutura de transporte até aos portos têm prejudicado o país na busca de uma presença mais constante no comércio internacional do milho. Um fato importante é a crescente utilização do milho na produção de etanol nos Estados Unidos, o que pode incrementar o consumo interno deste cereal e reduzir as quantidades disponíveis para exportação no país que é responsável por mais de 50% da quantidade comercializada internacionalmente (EMBRAPA MILHO E SORGO, 2011).

O milho, em conjunto com a soja, responde por quase 80% da produção de grãos do país. A diferença entre os dois está no fato de a soja ter forte valor no mercado internacional, enquanto a produção de milho é voltada ao mercado interno. Quanto às exportações brasileiras de milho, foi observada expressiva alta em meados de 2012. Normalmente, de acordo com o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA), as exportações

do grão ganham força entre agosto e setembro de cada ano, quando a colheita das lavouras de segunda safra está caminhando para o final e os excedentes são mensurados mais claramente (CEPEA, 2012).

O óleo de milho apresenta-se como um óleo límpido, de cor amarela clara, com odor e sabor suave característico. Apesar de ser um produto com importância secundária para o mercado produtor de milho, este óleo é considerado um produto nobre para a indústria alimentícia. Devido à sua excelente qualidade, o óleo de milho também tem aplicações muito variadas na indústria farmacêutica, cosmética, veterinária, ração animal, massagem, entre outros (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

Este óleo também possui em sua composição ácidos graxos insaturados, que o define como um alimento de importância para a dieta humana, principalmente para a prevenção de doenças cardiovasculares e o combate ao colesterol sérico elevado. Os ácidos encontrados em maior quantidade no óleo de milho são o oleico e o linoleico, respectivamente, sendo o último composto *essencial* à nutrição humana e de alguns animais, dada a incapacidade de síntese do mesmo pelo organismo. Outro importante aspecto dos lipídeos presentes no milho está relacionado ao conteúdo dos tocoferóis (vitamina E) e dos carotenoides. Os tocoferóis fazem parte da estrutura de hormônios e também atuam como antioxidantes, enquanto os carotenoides, principalmente zeaxantina e luteína, possuem ação anticâncer, devido à sua propriedade antioxidante (EMBRAPA MILHO E SORGO, 2006). A presença dos carotenoides no óleo também tem ação de corante, proporcionando ao óleo de milho bruto uma tonalidade quase laranja.

Em virtude à alta qualidade do grão de milho, a Associação Brasileira da Indústria do Milho (ABIMILHO, 2012), entidade que representa as principais empresas de processamento do cereal no país lançou uma campanha de divulgação em todo o território nacional visando estimular o consumo de milho. Esta campanha tem como objetivo mostrar ao consumidor as propriedades nutricionais do milho, um produto nobre, de largas aplicações, porém com consumo ainda relativamente baixo. Pretende-se com esta exposição aumentar e difundir o consumo de derivados de milho.

Muitas pesquisas estão sendo realizadas a fim de evidenciar os benefícios deste alimento e de seus derivados em prol da saúde humana. Inclusive, uma equipe da Embrapa Milho e Sorgo dedicou-se, em 2008, a caracterizar e quantificar os compostos funcionais encontrados no milho. A descoberta destes compostos vem gerando um grande interesse de pesquisadores na sua identificação, visto que são de grande importância na dieta humana, podendo atuar na prevenção de doenças cardiovasculares e degenerativas, como alguns tipos de câncer. Resultados preliminares indicaram que este grão também possui em sua composição, ácidos graxos que atuam no combate ao colesterol alto e na prevenção de doenças cardiovasculares.

1.2 Processos de Refino do Óleo Vegetal

Para a transformação do óleo de milho bruto em um produto comestível, essa matéria-prima deve passar por diferentes etapas no processo de refino. Cada etapa do refino possui finalidades específicas e estão descritas nas subseções adiante.

1.2.1 Degomagem

A primeira fase do refino é a degomagem, que é realizada principalmente com o objetivo de eliminar fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais que podem apresentar

problemas de emulsificação e desencadear reações de oxidação indesejáveis, alterando as características sensoriais como cor, sabor, odor e viscosidade (OLIVEIRA, 2001). O conteúdo de fosfatídeos retirados é chamado de “goma”, que são facilmente hidratáveis, tornando-se insolúveis no óleo, facilitando assim sua remoção.

O processo de degomagem pode ser efetuado através de três métodos diferentes. O mais utilizado consiste na adição de 1% a 3% de água ao óleo bruto aquecido a 60 - 70 °C, sob agitação constante, durante 20 a 30 minutos, sendo o precipitado formado, removido do óleo por centrifugação a 5000-6000 rpm, e as gomas assim obtidas, contendo 50% de umidade, são secas sob vácuo (aproximadamente 100 mm de Hg de pressão) à temperatura de 70°C a 80°C. Outro método praticado é aquele efetuado de maneira contínua, injetando água ao óleo aquecido a 60°C. O tempo de hidratação é, nesse caso, reduzido a alguns minutos. A degomagem pode ainda, ser realizada utilizando-se de 0,1% a 0,4% de ácido fosfórico numa concentração de 85%, misturado com o óleo bruto à temperatura de 60°C a 65°C, seguido, às vezes, pela adição de 0,2% de argila diatomácea ou argila clarificante. A separação das gomas é feita por filtração ou centrifugação (MANDARINO & ROESSING, 2001).

1.2.2 Neutralização

Este processo consiste em neutralizar os ácidos graxos livres (AGL) existentes no óleo com a utilização de soda cáustica diluída em água. A soda cáustica diluída em água, chamada lixívia, é utilizada normalmente na concentração que varia de 10 a 24 °Bé, dependendo do tipo de óleo, da quantidade de AGL nele contido, cor e outros elementos a serem atingidos pela soda cáustica. Antes da utilização da lixívia para neutralizar, é indicado o uso de um ácido ou outros combinados. Este procedimento de neutralização também pode gerar subprodutos (insolúveis, gomas e borras) que serão filtrados e assim o óleo neutro é submetido à lavagem, secagem a vácuo, e então segue para a etapa de clarificação (OLIVEIRA, 2001).

1.2.3 Clarificação ou branqueamento

Este procedimento consiste em retirar do óleo produtos que podem ser prejudiciais para a estabilidade ou que possam criar problemas e dificuldades na etapa de desodorização e hidrogenação (SOUZA, 2002). Como citado por Andersen (1962), os referidos produtos são retirados através de argilas ou terras clarificantes no branqueamento, sendo constituídos principalmente de fosfatídeos, sabões, metais dissolvidos, pigmentos como clorofila e carotenoides, produtos de oxidação e umidade. Muitas vezes a argila recebe complementos como carvão ativado, ácido ou álcali, dependendo da qualidade da argila, do óleo a ser tratado e de seu destino. Esta é a etapa tem também como objetivo corrigir eventuais falhas no processo dos tratamentos anteriores (SOUZA, 2002).

A primeira etapa do branqueamento de forma descontínua é a secagem, isto porque a ação das argilas clarificantes é mais eficaz em meio anidro. O óleo é seco no branqueador a temperaturas entre 80°C e 90°C, sob vácuo, durante 30 minutos. Em seguida, a argila clarificante é adicionada, usualmente por sucção, na quantidade adequada. O óleo é misturado com a argila clarificante por meio de agitação constante à temperatura de 80°C a 95°C durante 20 a 30 minutos, e então, é resfriado a 60-70°C e filtrado em filtros prensa (MANDARINO & ROESSING, 2001).

No Brasil, o branqueamento é realizado de maneira descontínua. Entretanto, existem indústrias esmagadoras que empregam o processo contínuo, onde a argila clarificante é

introduzida ao óleo aquecido na forma de uma suspensão a 10%. A mistura de óleo e de argila passa através do branqueador durante cerca de 20 minutos e depois é bombeada ao filtro prensa. As altas temperaturas aplicadas durante o branqueamento e na subsequente desodorização facilitam o branqueamento térmico, reduzindo assim a quantidade de argila clarificante necessária para obtenção da cor desejável no produto acabado. Assim, processos de branqueamento do óleo de soja que antes necessitavam de 2% a 3% de argila clarificante precisam agora de 0,1% a 0,5%. Depois da filtração, o bolo no filtro contém aproximadamente 50% de óleo. A aplicação de ar comprimido reduz esse conteúdo a 30% 35%. O conteúdo de óleo pode ser ainda mais reduzido com insuflação de vapor direto, mas isso tem efeito adverso sobre os panos do filtro prensa e produz um óleo de baixa qualidade. O “bolo” de filtragem, depois desse tratamento, é usualmente desprezado. Um esquema simplificado do processo de branqueamento de forma contínua é apresentado na Figura 1 (MANDARINO & ROESSING, 2001).



Figura 1 - Esquema do processo contínuo do branqueamento de óleo de soja.
Fonte: Adaptada de Mandarinino & Roessing (2001).

1.2.4 Winterização

A *Winterização*, também conhecida por *invernização*, é um processo que descreve a etapa de resfriamento do óleo para remoção dos compostos de alto ponto de fusão, conhecidos como ceras, que são compostos de cadeia longa como alcoóis, açúcares, amido, que deixam o óleo com um aspecto turvo. Obtêm-se então produtos mais selecionados, como óleo comestível de baixo ponto de turvação. Este processo pode ser dividido em três etapas: pré-resfriamento (nucleação dos cristais), cristalização (crescimento dos cristais) e filtração (separação dos cristais) (CUNHA *et al.*, 2002).

A remoção das ceras do óleo de milho pode ser feita através de um rápido resfriamento do óleo a 5-10 °C por 1-2 h, e filtração a frio. Porém, alguns tipos de óleos de milho carecem de um resfriamento lento para que ocorra nucleação das ceras, onde é empregado um resfriamento de 24 h a 5-10 °C para a cristalização antes da filtração (ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS, 2012).

1.2.5 Desodorização e/ou desacidificação

Esta é última etapa do processo de refino de um óleo vegetal, ela consiste na remoção dos compostos que conferem sabores e odores indesejáveis. Nesta fase de refino, os óleos e gorduras já pré-tratados são desodorizados e desacidificados. Óleos com altos teores de ácidos graxos livres e baixos teores de fósforo são desacidificados ao mesmo tempo em que são desodorizados. Estes óleos normalmente não são neutralizados com soda cáustica em sua etapa de refino inicial, mas são degomados em fase úmida com ácidos por centrifuga ou a base seca com argila no branqueamento.

A desodorização baseia-se na destilação, em corrente de vapor, no qual as substâncias voláteis se separam do óleo, não volátil. O processo se dá pela combinação de alta temperatura com baixa pressão absoluta, o que favorece a aceleração da destilação, protege o óleo contra a oxidação, impede a hidrólise do óleo pela ação do vapor e diminui a quantidade necessária de vapor (LOPES, 2008). Neste processo, os ácidos graxos livres (AGL) chegam em torno de 0,01 a 0,03 %, ocorrendo entre temperaturas de 225 a 260 °C, em colunas à vácuo com pressões absolutas de 2 a 10 mmHg, com vapor ou nitrogênio sendo utilizado como gás de arraste. Sob estas condições, consegue-se minimizar os danos aos triacilgliceróis mais sensíveis e a outros compostos de baixa volatilidade como os esteróis e tocoferóis (ANDERSEN, 1962). Ao final do processo tem-se o óleo refinado como produto a torta desodorizada como subproduto.

As principais etapas do refino de óleos vegetais estão indicadas no fluxograma da Figura 2.

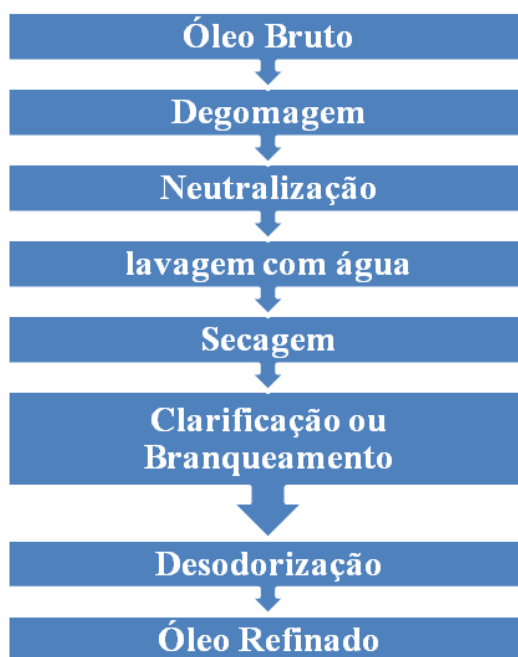


Figura 2 - Fluxograma do processamento de óleos vegetais. Fonte: Adaptada de Pioch *et al.* (1998).

1.3 Carotenoides

Carotenoides fazem parte de um enorme grupo de pigmentos presentes tanto em organismos fotossintetizantes e não fotossintetizantes, plantas superiores, algas, fungos, bactérias e em alguns animais. São responsáveis pelas cores que variam do amarelo ao

vermelho nas frutas, vegetais, fungos e flores, sendo comercializados como corantes alimentícios e suplementos nutricionais em todo mercado global (FRASER & BRAMLEY, 2004).

O nome carotenoide é derivado do nome científico da cenoura, *Daucos carote*, e foi reconhecido por Wackenrolder em 1831 como a primeira fonte de caroteno (GOODWIN, 1952). No organismo humano, esse composto é parcialmente convertido em vitamina A (retinol), exercendo um importante papel nutricional, além de desempenhar outras ações como diminuição do risco de doenças crônicas não transmissíveis, prevenção à catarata e redução da degeneração macular relacionada ao envelhecimento. Nas plantas, os carotenoides exercem um papel fundamental na fotossíntese, funcionando como agente captador de energia e protetor contra foto-oxidação (KRINSKY, 1994).

Estruturalmente os carotenoides dividem-se em dois grupos, carotenos e xantofilas. Os carotenos são carotenoides hidrocarbonados formados apenas de carbono e hidrogênio. As xantofilas contêm oxigênio em sua estrutura. O grão de milho, apesar de possuir menor concentração de carotenoides quando comparado a outros alimentos, é considerado uma espécie carotenogênica, ou seja, é uma fonte de carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Os principais carotenoides encontrados nos amiloplastos do endosperma do grão de milho são classificados como xantofilas (luteína, β -criptoxantina e zeaxantina) e carotenos (β -caroteno, α -caroteno e β -zeacaroteno). As xantofilas luteína e zeaxantina encontram-se em maior concentração no grão (90%), enquanto o β -caroteno perfaz a menor concentração (5%) (CABUELA, 1971). As estruturas químicas dos compostos encontrados em maior porcentagem no milho estão ilustradas nas Figuras 3, 4 e 5 (FAROMBI & BRITTON, 1998).

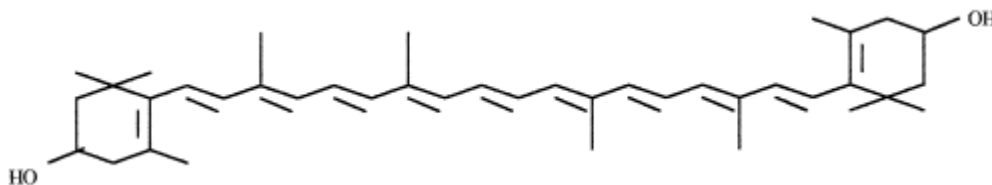


Figura 3 - Fórmula estrutural do carotenoide Zeaxantina.

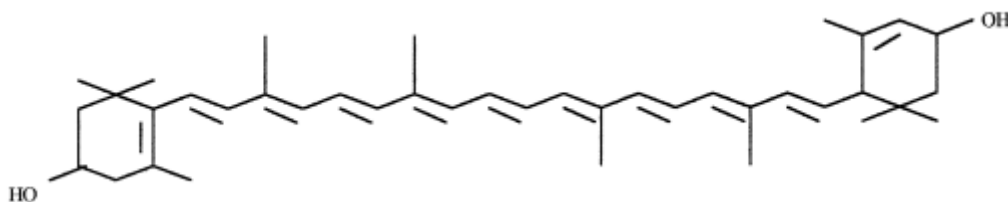


Figura 4 - Fórmula estrutural do carotenoide Luteína.

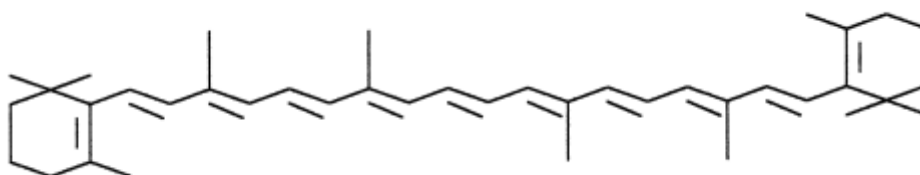


Figura 5 - Fórmula estrutural do carotenoide β -caroteno.

Zeaxantina e luteína fazem parte da região macular da retina dos olhos, sendo importantes na integridade da mácula, garantindo a manutenção da visão e a prevenção da degeneração macular, doença que aflige especialmente os idosos, e que leva à cegueira. Já os carotenos (alfa e beta) podem ser convertidos a retinol, uma substância provitamina A, possuindo, portanto, importante valor para a nutrição humana. Essas substâncias são também importantes na coloração da carne de aves e gema dos ovos, propriedades de importância comercial na cadeia produtiva de aves (EMBRAPA, 2006).

Através do sistema de duplas ligações conjugadas constitui-se o cromóforo de absorção de luz que concede aos carotenoides sua atrativa coloração e promove a absorção de luz no espectro visível que serve como base para sua identificação e quantificação. Carotenoides em solução obedecem a Lei de Lambert-Beer, onde a sua absorvância é diretamente proporcional à concentração. Assim, os carotenoides podem ser quantificados através de leituras em espectrofotômetro de acordo com os comprimentos de onda em que absorvem com maior intensidade (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

1.4 Processo de Adsorção

A adsorção é uma técnica que faz parte do conjunto de operações unitárias presente na Engenharia de Separação e que, por sua vez, pode ser aplicada em grandes instalações industriais. Neste processo, as moléculas se distribuem em duas fases, sendo o adsorvente a fase sólida e o adsorvato, um líquido ou gás. Qualquer aplicação potencial de adsorção deve ser avaliada juntamente com algumas alternativas, como a destilação, absorção e extração líquida. Cada processo explora na separação uma diferença entre as propriedades dos componentes a serem separados. Na destilação é a volatilidade, na absorção a solubilidade, na extração o coeficiente de distribuição e a separação por adsorção depende de um componente ser adsorvido mais rapidamente do que o outro, o que leva em consideração a seletividade do adsorvente. A seleção de um adsorvente adequado para o processo também pode depender da facilidade com que os componentes separados podem ser recuperados (COULSON & RICHARDSON, 2002).

O fenômeno de adsorção é equivalente à acumulação de concentração em uma superfície sólida. É essencialmente uma atração de moléculas de adsorvato, seja ela gasosa ou líquida para uma superfície adsorvente (sólido poroso). A interação entre adsorvato e adsorvente consiste de forças moleculares como dipolo permanente, dipolo induzido e forças de Van der Waals. A concentração preferencial das moléculas de adsorvato na proximidade de uma superfície ocorre pelo fato da superfície do sólido adsorvente estar insaturada, assim o sistema adsorvato e adsorvente tendem a alcançar o equilíbrio quando a adsorção ocorre (THOMAS & CRITTENDEN, 1998).

A adsorção pode ser eficaz na remoção de vestígios de componentes de uma fase líquida e também pode ser usada para recuperar um componente ou, simplesmente para remover uma substância nociva de um efluente industrial. Em processos que se utilizam solventes voláteis, é necessário precaver-se contra a incidental perda de solvente levado com o ar de ventilação, porém este sistema apresenta a vantagem de que a regeneração (dessorção) pode ser efetuada pela passagem do ar através do leito de adsorvente (COULSON & RICHARDSON, 2002).

Para o clareamento de óleos vegetais, os adsorventes normalmente utilizados são as argilas ativadas, o carvão ativado e produtos à base de sílica. Os minerais da família das bentonitas têm sido altamente valorizados por suas propriedades de sorção, que provenientes da sua área de superfície específica elevada, inchaço e capacidade de troca de cátions (CEC) (WU & LI, 2009).

O princípio da clarificação de óleos vegetais está relacionado ao tipo do mecanismo de adsorção que pode ocorrer, seja fisicamente, através de interações de van der Waals, ou quimicamente, com a presença de ligações mais intensas como as covalentes, iônicas e até mesmo decomposição química (MAG, 1994).

Na adsorção física, ou fisissorção, o calor de adsorção é pequeno, da mesma ordem de grandeza do calor de condensação e para este tipo de adsorção pode-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas. Já na quimissorção, há formação de uma união química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície em monocamada, onde o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de reação (RUTHVEN, 1984).

Adsorção física, em particular, é muito eficaz a uma temperatura próxima da temperatura crítica de um determinado gás. A quimissorção ocorre geralmente a temperaturas muito mais elevadas que a temperatura crítica e, por contraste com a fisissorção, é um processo específico que só pode ocorrer em algumas superfícies sólidas para um determinado gás. Sob condições favoráveis, os dois processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (DABROWSKI, 2001). As principais características destes dois fenômenos são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais características dos fenômenos de adsorção física e química (RUTHVEN, 1984)

CARACTERÍSTICAS	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Calor de adsorção (ΔH)	Baixo, menor que 1 – 5 vezes o calor latente de vaporização	Alto, maior que 1 – 5 vezes o calor latente de vaporização
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas.	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies.
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas.	Possível em uma gama extensa de temperatura.
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do sorvato.	Com transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o sorvato e a superfície.
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.

O fenômeno de adsorção é resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção. De acordo com Haghseresht *et al.* (2002), os principais fatores que podem influenciar na adsorção são: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido – líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do

adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente.

1.4.1 Adsorventes

Um dos primeiros adsorventes registrados na história da adsorção foi o carvão ativado, material proveniente de compostos carbonáceos de ocorrência natural como côco, madeira, ossos, conchas e outros. Estes materiais passam por um tratamento preliminar onde são decompostos em atmosfera inerte em uma temperatura de aproximadamente 800 K. Mais recentemente, dentre os adsorventes mais utilizados no mercado encontra-se a sílica gel, alumina ativada e também o carvão ativado (COULSON & RICHARDSON, 2002).

Para o processamento de óleos vegetais são utilizadas grandes quantidades de argilas adsorventes naturais e ativadas na etapa de branqueamento. No final deste processo, obtém-se o óleo clarificado e uma torta de filtração contendo argila e impurezas adsorvidas, juntamente com certo teor de óleo retido. Esta torta não é regenerada e acaba gerando grandes quantidades de resíduos, sendo descartadas secas ou úmidas em aterros industriais ou sanitários. Este descarte, por sua vez, causa vários danos ao meio ambiente, visto que os óleos insaturados retidos, por ação catalítica da argila, tornam-se reativos e a oxidação dos compostos orgânicos pode provocar até uma combustão espontânea (BOYER, 1996).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da NBR 10004, os resíduos podem ser divididos em três categorias: Classe I (perigosos), Classe II (não-inertes) ou Classe III (inertes). Esta classificação tem como objetivo estabelecer formas de manuseio, transporte e tratamento aos quais os resíduos sólidos devem ser submetidos. A borra formada no processo de clarificação de óleos vegetais é considerada um resíduo perigoso (Classe I), que são os resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, que podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e que apresentam riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada (SOUZA, 2002).

Segundo Souza (2002) as argilas descorantes são largamente empregadas nas refinarias de óleo, e são usadas de duas maneiras distintas:

- Processo de percolação: consiste na passagem do óleo através de camadas de argila grosseiramente moída, a fim de permitir uma boa filtração. A grande vantagem deste método é permitir uma fácil recuperação do óleo retido na argila por meio de solventes;
- Processo por contato: consiste na agitação do óleo juntamente com a argila finamente moída, sendo o de maior utilização na indústria. O filtrado é obtido por meio de um filtro prensa sendo que a quantidade de argila utilizada neste caso é menor do que no processo de percolação.

De acordo com o mesmo autor, uma boa argila descorante deve, principalmente:

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

Para as indústrias de óleos vegetais o custo com esta grande quantidade de resíduos é relevante devido a problemas com perdas, manuseio, transporte e principalmente espaço para

o descarte. Neste contexto, a preocupação com o meio ambiente e também com a redução do custo de processo nos leva a pensar em alternativas para a redução destes resíduos, transformando-os em produtos de valor agregado.

Em 2002, Souza realizou um estudo relacionado à regeneração e reutilização de argilas comerciais, gerando um subproduto. A regeneração da argila foi realizada através da extração do óleo e outras impurezas com diferentes solventes contidas no resíduo, posteriormente o material foi reativado termicamente. O subproduto foi avaliado através da reutilização na clarificação de óleos vegetais, em comparação com a uma argila ativada virgem. Nos ensaios experimentais trabalhou-se com temperatura de 100°C e dosagem de adsorvente de 1,0% em relação à massa de óleo, que foi submetido à clarificação por 30 minutos sob vácuo e atmosfera inerte para evitar oxidação. As amostras coletadas foram filtradas para determinação de sua absorvância a 420 nm. Os resultados obtidos foram satisfatórios com eficiência na clarificação comparável à amostra comercial virgem. Verificou-se que com o aumento da temperatura na reativação da argila há um aumento na regeneração até 550 °C e acima deste valor a amostra de argila começa a sofrer alterações devido à sinterização, tornando sua disposição ao solo um problema a ser resolvido.

Outra alternativa para solucionar o problema relacionado com a grande quantidade de resíduos é a troca do adsorvente, utilizando para isso materiais de origem orgânica, que é uma das propostas principais deste trabalho. Em 2002, Omar e colaboradores avaliaram a capacidade de branqueamento do óleo de soja bruto utilizando cascas de semente de algodão, amendoim, girassol, soja, feijão de fava e tremoços como materiais carbonáceos. A ativação das cascas das sementes foi feita por diferentes tratamentos como carbonização, vapor e acidez. Para comparação com o processo realizado no estudo foram utilizados dois tipos de argilas comerciais padrão, Fuller e a Tonsil. O branqueamento do óleo de soja bruto foi realizado em batelada a 100°C sob vácuo, usando as sementes tratadas. Todos os três tipos de ativação para as cascas foram eficazes no branqueamento do óleo de soja bruto e apresentaram resultados melhores do que a argila comercial Fuller. A ativação por carbonização e vapor das cascas resultou em uma coloração do óleo comparável ou melhor do que aquelas branqueadas com Tonsil. As cascas ativadas com ácido possibilitaram uma melhora altamente significativa na cor do óleo branqueado, maiores até do que os adsorventes comerciais. A semente de girassol foi a única exceção, que resultou em uma menor queda no branqueamento do óleo (23,3 %) para o tratamento com ácido. Os adsorventes comerciais Fuller e Tonsil resultaram em branqueamentos de 17,93% e 32,13%, respectivamente, já as cascas com tratamento ácido atingiram 50,0 e 51,8% de capacidade para as cascas de algodão e amendoim, respectivamente.

1.4.2 Isotermas de adsorção

Quando um adsorvente está em contato com um fluido de certa composição, a adsorção ocorre e, após um determinado tempo, o adsorvente alcança o equilíbrio em torno do fluido. Nesse estado, a quantidade do componente adsorvido na superfície do poro do adsorvente pode ser determinada através de isotermas de adsorção (COULSON & RICHARDSON, 2002).

As isotermas foram desenvolvidas para explicar a adsorção de um único componente de soluto de uma solução. Entretanto, quando dois ou mais componentes passíveis de adsorção podem ocupar o mesmo sítio ativo, a interpretação das isotermas de adsorção se torna complexa. Desta forma, o efeito da interação de componentes tais como pigmentos, ácidos graxos livres, fosfolipídios, umidade e sabões sobre a eficiência de adsorção não é

considerado (TORO-VAZQUEZ & MENDEZ-MONTEALVO, 1995 citado por OLIVEIRA, 2001).

Na literatura são encontradas diversas isotermas de adsorção determinadas para uma grande variedade de sólidos. As cinco primeiras foram originalmente propostas por S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming e E. Teller como a classificação BDDT (1940), que, por vezes é chamada de classificação Brunauer (1945). Entretanto, as isotermas podem ser agrupadas em seis classes como mostrado na Figura 6. Em 1985, a UIPAC incluiu dentre as isotermas de fisissorção a tipo VI, que foi mais recentemente observada (ROUQUERAL *et al.*, 1999).

A isoterma do tipo I é considerada limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos (RODELLA, 2001). Já as isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. A isoterma tipo VI é relativamente rara e está associada com a adsorção camada-por-camada sobre uma superfície altamente uniforme (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

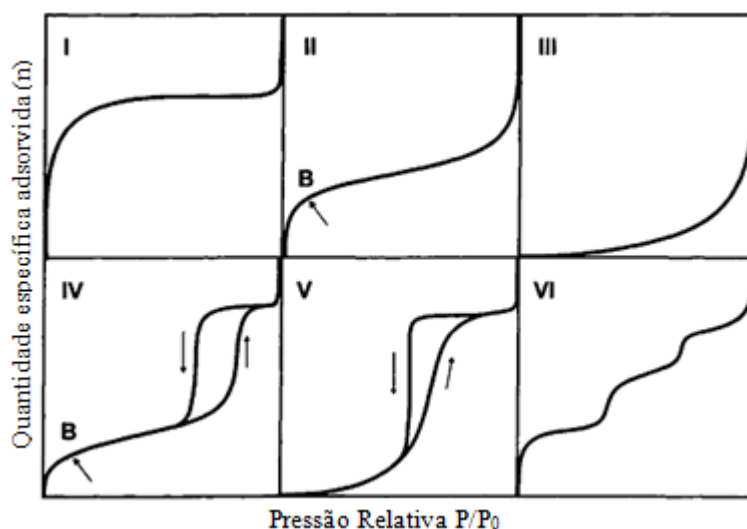


Figura 6 - Os seis principais tipos de isotermas de fisissorção gasosa, de acordo com a classificação UIPAC (1985).

Nota-se que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 2), já que este é seu principal parâmetro dimensional.

Tabela 2 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro. Fonte: Gregg & Sing (1982).

Classificação	Diâmetro em Å
Microporo	$\varnothing < 20$
Mesoporo	$20 < \varnothing < 500$
Macroporo	$\varnothing > 500$

As isotermas têm sido usadas para comparar a eficiência de adsorventes na clarificação de óleos. Os resultados podem ser apresentados como unidade de quantidade de pigmento adsorvido por grama de adsorvente, Q_e e Q_t (mg/g), no equilíbrio e em determinado tempo, respectivamente. Dessa forma, Q_e pode ser obtido pela equação 1. Quando a concentração C_t é usada ao invés de C_e , obtêm-se Q_t (WU & LI, 2009).

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

Onde:

C_0 = Concentração de pigmento inicial (mg/L);

C_e = Concentração de pigmento no equilíbrio (mg/L);

V = Volume da solução e m a quantidade de adsorvente seco (L);

m = Quantidade de adsorvente (g).

Wu & Li (2009) aplicaram os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich em seus dados de equilíbrio de adsorção dos pigmentos β -caroteno e clorofilas, em solução de xileno. A isoterma de Langmuir, apresentada na Equação 2, prevê a existência de cobertura em monocamada do adsorvato na superfície externa do adsorvente.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{(q_m \cdot k_L)} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Em que:

C_e e Q_e são as mesmas quantidades definidas na Equação 1;

q_m = Máxima adsorção (mg/g);

k_L = Constante de equilíbrio de adsorção (L/mg).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que pode ser aplicada em sistemas heterogêneos, representada pela Equação 3:

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \cdot \log C_e + \log k_f \quad (3)$$

Onde:

k_f = Constante que reflete a capacidade de adsorção em um soluto específico;

n = Medida de intensidade de adsorção.

Traçando gráficos C_e/Q_e versus C_e para várias concentrações iniciais dos pigmentos, pode-se verificar a linearidade do modelo. As constantes q_m e k_L podem ser calculados a partir da intersecção e inclinação da reta formada.

1.4.3 Isoterma de BET

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller (GREGG e SING, 1982), propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção, que é uma extensão do mecanismo da teoria de Langmuir, introduzindo algumas hipóteses simplificadoras que admitem a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma

camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo são: homogeneidade da superfície do sólido; ausência de forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada; todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente; a entalpia de adsorção é igual à entalpia de condensação.

O modelo de BET pode ser representado pela seguinte equação na forma linearizada:

$$\frac{P}{V_0(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4)$$

onde:

P = Pressão;

P_0 = Pressão de saturação do gás;

V_m = Capacidade de adsorção na monocamada;

V_0 = Quantidade de gás adsorvido, em mL.

Sendo que, a constante C é dada pela seguinte expressão:

$$C = e^{\frac{q_1 - q_L}{RT}} \quad (5)$$

onde:

C = Concentração da espécie adsorvente;

q_1 = Calor de adsorção da primeira camada;

q_L = Calor de liquefação do gás adsorvente;

R = Constante dos gases ideais;

T = Temperatura.

1.4.4 Termodinâmica do processo de adsorção

A abordagem termodinâmica para o estudo do equilíbrio é geral e pode ser aplicada a adsorção. O único pressuposto que está implícito em tal abordagem é que a camada adsorvida seja tratada como uma fase distinta no sentido termodinâmico. Isto é, de modo geral, correto, mesmo que a localização exata do limite da fase possa ser bastante indefinida. Assim é possível adotar duas situações diferentes: A que esta camada de superfície constituída de adsorvido mais adsorvente pode ser considerada como uma única fase e que têm as propriedades gerais de uma solução; ou, alternativamente, se as propriedades termodinâmicas e geométricas do adsorvente são consideradas como independentes da temperatura, da pressão do gás circundante e concentração das moléculas adsorvidas, assim o adsorvente pode ser considerado como inerte. Sob estas condições, as moléculas adsorvidas podem ser consideradas como uma fase distinta e o efeito do adsorvente pode ser desprezado (RUTHVEN, 1984).

Entretanto, qualquer que seja a abordagem da fase adsorvida adotada, a condição de equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gasosa é sempre a do princípio de equilíbrio químico, que é relacionado à igualdade dos potenciais químicos nas fases sólida e gasosa, respectivamente. O potencial químico é uma grandeza equivalente a sua concentração no equilíbrio termodinâmico. Esta relação é ainda aplicada até quando a adsorção ocorre em fase líquida, desde que o equilíbrio entre os potenciais químicos das espécies adsorvidas nas três fases sejam iguais (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física de uma fase gasosa é invariavelmente exotérmica, como pode ser mostrado por um simples argumento termodinâmico. Como o grau de liberdade rotacional das espécies adsorvidas deve ser menor do que o grau de liberdade das moléculas na fase gasosa, a variação da entropia na adsorção ($\Delta S = \Delta S_{ads} - \Delta S_{gasosa}$) é necessariamente negativa (RUTHVEN, 1984).

Para que uma adsorção significativa e espontânea aconteça, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) também deve ser negativa. Isso é verificado através da relação termodinâmica dada pela Equação 6, onde o processo de adsorção é exotérmico, com isso a variação de entalpia (ΔH) é negativa.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Geralmente, esta análise também é aplicada para a adsorção de fase líquida, embora o argumento termodinâmico, neste caso, seja menos convincente podendo aparecer exceções (RUTHVEN, 1984).

Araújo *et al.* (2009) avaliaram o comportamento da adsorção de íons de zinco presentes em solução aquosa em argila bentonita, um mineral valorizado pelas boas propriedades de sorção, área de superfície específica elevada, inchaço e capacidade de troca de cátions. Os ensaios, em modo batelada, ocorreram em função da variação de temperatura (0, 25, 50 e 75 °C) e da concentração inicial de metal variando de 3 a 200 ppm, durante um período de 120 minutos. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais, tendo o primeiro apresentado os melhores resultados. Encontrou-se um valor negativo de ΔH e menor que 40 kJ/mol, indicando que o processo de adsorção é exotérmico e de natureza física, com ligações fracas de Van der Waals entre os íons Zn(II) e a argila. Os valores negativos de ΔS sugeriram uma redução da aleatoriedade, ou seja, uma queda na variação do grau de ordem-desordem do sistema. Para todas as temperaturas estudadas, os valores negativos de ΔG mostram que há uma redução na energia livre de Gibbs confirmando a viabilidade do processo de adsorção e que as interações argila-Zn(II) ocorreram de forma espontânea. Observou-se também que a variação da energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura, mostrando que o processo de adsorção é mais favorável sob altas temperaturas.

Wu & Li (2009) avaliaram a cinética e a termodinâmica do processo de adsorção do β -caroteno e da clorofila em bentonita presentes em solução de xileno. Os experimentos foram conduzidos em modo batelada em quatro diferentes temperaturas, 65, 75, 85 e 95 °C. As concentrações de β -caroteno e clorofila foram medidas antes e após a adsorção com o auxílio de um espectrofotômetro. A adsorção do β -caroteno foi melhor ajustada pelo modelo de Langmuir, enquanto a adsorção da clorofila foi melhor avaliada pelo modelo de Freundlich. O modelo de 2ª ordem de reação foi mais ajustável para explicar a cinética da adsorção de ambos os pigmentos de forma eficaz. O autor relata ainda que o processo pode ser dividido em duas etapas: uma rápida, com duração de aproximadamente 10 minutos, onde se tem adsorção controlada por interação química e uma etapa mais lenta, onde o processo passa a ser controlado por interações físicas até que se atinja o equilíbrio. As energias de ativação foram de 19.808 kJ.mol⁻¹ e 16.475 kJ.mol⁻¹ para o β -caroteno e clorofila, respectivamente, valores estes característicos de sistemas controlados por difusão. Ficou comprovado que a adsorção em bentonita é espontânea e que o aumento de temperatura é favorável ao sistema e valores positivos de ΔH indicaram que o processo opera de modo endotérmico.

1.4.5 Processo de adsorção para clarificação de óleos vegetais

De acordo com Oliveira (2001), a etapa de clarificação nas unidades de refino de óleos vegetais ocorre, na maioria das vezes, em um tanque com agitação (vaso adsorvedor) e filtros prensa para a separação do material adsorvente do óleo. Em condições industriais, o óleo entra no vaso adsorvedor a uma temperatura previamente estabelecida, que é a mesma temperatura em que permanece o tanque durante o processo de clarificação (processo isotérmico). Em algumas refinarias, a mistura entre o óleo e a argila ocorre em uma linha principal que conduz a mistura ao tanque e, em outras, a mistura ocorre dentro do tanque. A clarificação inicia-se imediatamente após o contato argila/óleo e, para evitar a oxidação, o processo se dá sob vácuo (aproximadamente 700 mmHg de pressão negativa). Após um contato de aproximadamente 20 minutos no vaso adsorvedor, a mistura de óleo e adsorvente passa pelas placas do filtro previamente preparadas com uma pré-capa. Esta pré-capa consiste de uma solução de óleo neutro com cerca de 0,2 a 1 % do material filtrante, que pode ser a própria argila, formando uma pré-capa sob a tela das placas que compõem o filtro. Esta prática contribui para o aumento da vida útil dos filtros e a eficiência no processo de filtração. Após a formação da pré-capa, inicia-se a etapa de despigmentação do óleo nas placas do filtro. O óleo que passa continuamente entre as placas do filtro fica em contato com uma alta concentração de adsorvente. Este adsorvente, todavia, possui ainda alguns sítios livres, e apresentam uma capacidade significativa de adsorção. Portanto a adsorção se dá em um leito de filtração conhecido como efeito prensa de clarificação (MAG, 1994). Ocorre uma recirculação (tanque-filtro), até que sejam atingidos os padrões de cor especificados pela empresa. Geralmente, as refinarias utilizam dois filtros para manter o processo contínuo, assim enquanto um filtro está sendo esvaziado, o outro deve estar com a pré-capa preparada.

Já o processo batelada é usado para refinarias de pequeno porte. Neste sistema algumas condições operacionais devem ser adotadas, como sumarizado por Patterson (1992):

- O óleo é seco sob agitação e vácuo (50 mm de Hg de pressão absoluta) a uma temperatura de 80 °C até atingir aproximadamente 0,2% em peso de água;
- A válvula de vácuo deve ser fechada durante a mistura do adsorvente. Isto evita que parte da argila adsorvente entre no tubo de vácuo;
- O tubo de entrada de adsorvente deve imergir alguns centímetros abaixo do nível de óleo para o descarregamento. Quando necessário, a adição do adsorvente pode ser feita interrompendo brevemente o vácuo;
- A temperatura é elevada para 90-105 °C sob agitação contínua e vácuo. Em casos particulares, especialmente para óleos industriais, uma temperatura mais alta pode ser especificada;
- O tempo de contato adsorvente/óleo de 20 minutos antes de sua filtração deve ser o suficiente;
- A temperatura de filtração de no máximo 90 °C é desejável, especialmente para óleos poliinsaturados;
- Um sistema fechado é empregado como precaução para minimizar o efeito oxidativo do óleo;
- Durante o período no qual o óleo atravessa a câmara do filtro prensa, tem-se uma adsorção adicional das impurezas (efeito prensa) e o tempo de contato entre o óleo e o adsorvente pode ficar em torno de 5 minutos;
- Muitas refinarias têm reduzido a quantidade de adsorvente usado na segunda, terceira e progressivamente em sucessivas bateladas até a formação máxima da torta no filtro, assim a redução da dosagem de adsorvente pode chegar à metade da dosagem inicial.

Este procedimento economiza não somente o adsorvente, mas também reduz a perda de óleo que fica retido na argila.

Em escala de laboratório, pode-se observar através dos seguintes trabalhos que todos os processos relacionados ao clareamento de óleos vegetais foram conduzidos em modo descontínuo de operação.

Bairak (2003) estudou o branqueamento do óleo de avelã. Foi feita uma avaliação termodinâmica e foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para elucidar as características do processo de adsorção do óleo em bentonita EY-09. O nível de clarificação do óleo foi monitorado espectrofotometricamente através de medidas de absorvância. Os experimentos foram conduzidos em batelada, com 0,3, 0,5, 0,7, e 0,9% de argila em peso a 50, 60, 70, 80 e 90 °C. As constantes do modelo de Freundlich e Langmuir mostraram que o processo é favorável com o aumento da temperatura. O calor envolvido durante a adsorção ($0,32 - 1,03 \text{ kJ mol}^{-1}$) foi inferior a 20 kJ mol^{-1} , o que indica que as forças entre o adsorvente e adsorvato provavelmente são forças de van der Waals. Encontraram-se valores de ΔG negativos, demonstrando a espontaneidade do processo.

Sabah *et al.* (2005) trabalharam no mecanismo de adsorção de β -caroteno em sepiolite ácido-ativada, um tipo de argila natural. Esse mineral foi utilizado na etapa de clareamento do óleo de colza em modo descontínuo de operação. O comportamento do processo foi avaliado de acordo com a quantidade de argila e também em função da temperatura. A concentração de β -caroteno no óleo foi reduzida de $42,3 \text{ mg kg}^{-1}$ para $1,60 \text{ mg kg}^{-1}$, sob condições ótimas de temperatura de 100 °C e 1,5% de sepiolite. Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich para avaliação do processo de adsorção. Através da análise termodinâmica, verificaram-se valores negativos de energia livre de adsorção (ΔG^{ads}), indicando a espontaneidade da adsorção, valores muito altos de entropia padrão (ΔS^{ads}) T que comparados com a entalpia (ΔH^{ads}), revelaram que a reação é governada de forma entrópica e de natureza física.

Liu *et al.* (2008) estudaram a etapa de branqueamento do óleo de soja utilizando como adsorvente a argila ativada atapulgita. O adsorvente foi caracterizado e usado nos ensaios em batelada em três diferentes temperaturas, 80, 95 e 100 °C. Isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicadas para explicar as características da adsorção do óleo de soja com atapulgita. Os dados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo de Freundlich. Os valores da constante de Freundlich K_F foram crescentes com o aumento da temperatura, indicando uma maior eficiência na adsorção. O processo foi conduzido entropicamente e os valores positivos de ΔH indicaram ser um processo endotérmico. O calor envolvido no branqueamento evoluiu à medida que os níveis de atapulgita ativada aumentaram de 0,5 a 3%, devido ao aumento dos sítios de adsorção. Também foi verificada a formação de multicamadas de adsorção conduzidas por forças de Van der Waals quando se utilizaram pequenas quantidades de adsorventes.

Em 2010, Monte explorou um método de otimização da etapa de branqueamento do óleo de carpa em sistema descontínuo. Para isto fez o uso de misturas de carvão ativado e argilas ativadas (Tonsil), objetivando a retirada da cor escura e de produtos de oxidação, e procurando sempre preservar ao máximo o conteúdo de carotenoides presentes no óleo do pescado. Os fatores analisados no estudo foram quantidade de adsorvente e de carvão ativado, respectivamente, tendo como resposta o conteúdo total de carotenoides e o valor de TBA (grau de oxidação lipídica dado pelo teste de ácido tiobarbutúrico). Para o cálculo das constantes cinéticas na condição ótima de branqueamento do óleo, foram utilizados os modelos de Brimberg modificado e de Langmuir, os quais representaram satisfatoriamente os dados experimentais do processo. Obteve-se a otimização deste trabalho com 2% de

adsorvente e 10% de carvão ativado, onde se conseguiu menores perdas de carotenoides 44,40%, com redução de 85,62% da cor escura e redução de 73,10% do valor de TBA.

1.4.6 Adsorção em leito fixo

A operação em modo contínuo é frequentemente mais econômica do que a similar em modo descontínuo e trata-se basicamente de passar a solução através de um leito contendo os sólidos adsorventes. Esta técnica é amplamente usada e encontra aplicações em diversas áreas. Diante disso, aparenta-se um processo viável para a descoloração de óleos vegetais (TREYBAL, 1955).

Thomas & Crittenden (1998) relataram vantagens do processo em coluna de leito fixo, comparando-se com o mesmo processo em um leito móvel. Primeiro porque é um sistema simples e relativamente barato de se fabricar. Em segundo lugar, ocorre uma taxa de atrito mínima com o adsorvente quando este permanece fixo na uma posição, embora se deva notar que este contato em processos de leito fixo está sujeitas a frequentes mudanças de pressão.

Se uma solução contendo inicialmente um soluto que se deseja recuperar for mantida em contato contínuo com um leito de adsorvente, inicialmente livre de soluto, e se a concentração do soluto for monitorada na saída do leito em função do tempo ou do volume, obtém-se uma curva conforme a mostrada na Figura 7, normalmente chamada de curva de ruptura (*breakthrough curve*). Normalmente, a adsorção ocorre preferencialmente na parte superior da coluna, assim a saturação do leito ocorre de cima para baixo até atingir o fundo da coluna. A curva de ruptura é formada quando o adsorvente encontra-se completamente saturado, desta forma a concentração do efluente será igual a concentração do afluente. Neste momento, o leito deve ser retirado de modo que o adsorvente pode ser regenerado (THOMAS & CRITTENDEN, 1998).

De acordo com o esquema apresentado na Figura 7, em qualquer instante de tempo durante a etapa de adsorção as partículas de adsorvente a montante e a jusante da Zona de Transferência de Massa (ZTM) não participam do processo de transferência de massa. A montante da ZTM o adsorvente estará em equilíbrio com a alimentação e incapaz de adsorver moléculas adicionais de adsorção. Já a jusante da ZTM o adsorvente ainda não teve contato as moléculas de adsorvato.

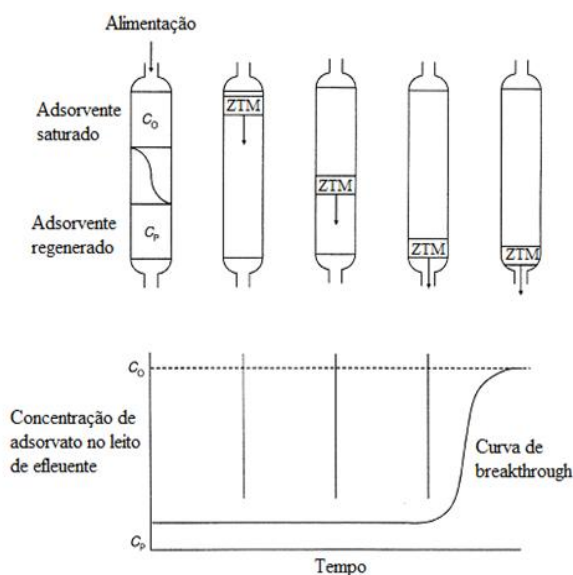


Figura 7 - Curva de ruptura ou *breakthrough curve*.
Fonte: Adaptada de Thomas & Crittenden (1998).

O tempo para atingir o *breakpoint* geralmente diminui com a redução do comprimento do leito, com o aumento do tamanho de partícula do adsorvente, com o aumento da vazão através do leito e com o aumento da concentração inicial de adsorvato (BRETSCHEIDER & KURFURST, 1987 citado por PERUZZO, 2003).

Na coluna de leito fixo, inicialmente a maior parte do soluto é adsorvida, assim sua concentração no efluente deve ser zero. Na continuação do processo, a concentração do soluto no efluente aumenta lentamente no início e depois se altera abruptamente. Quando ocorre essa ruptura, o *breakthrough*, o fluxo de alimentação deve ser desligado e a matriz adsorvida é então eluída pela lavagem do leito com solvente apropriado. As curvas de ruptura devem ser feitas para se analisar a eficiência do leito, visando uma ampliação de escala do processo (ALMEIDA, 2003).

A adsorção de diferentes tipos de corantes em efluentes da indústria têxtil foi estudada por Robinson e colaboradores (2002) em modos batelada e contínuo. Dentre os quatro adsorventes estudados, as cascas de cevada foram previamente selecionadas. A eficácia da adsorção e a termodinâmica do processo em diferentes tipos de concentrações iniciais foram avaliadas em modo descontínuo. O efeito do tempo de retenção e de concentrações iniciais através da variação de altura e peso do leito em modo contínuo, juntamente com a cinética de adsorção do corante em uma coluna, foram estudadas. O esquema utilizado em modo contínuo está ilustrado na Figura 8. O sistema apresentou um valor positivo de entalpia indicando um sistema endotérmico, visto que foi um processo mais favorável em altas temperaturas e, com valores positivos de energia livre de Gibbs, foi considerado um processo não espontâneo. A isoterma de Langmuir foi aplicada com sucesso para prever a capacidade de saturação das cascas de cevada. Resultados obtidos mostraram que os dois modos de operação foram eficazes na remoção do corante. Na coluna estudada, uma vazão ótima de $0,51 \text{ ml min}^{-1}$ e com altura do leito de 70 mm ($C_0=100 \text{ mg l}^{-1}$) mostrou-se a combinação mais eficaz removendo 90% dos corantes a partir do efluente sintético.

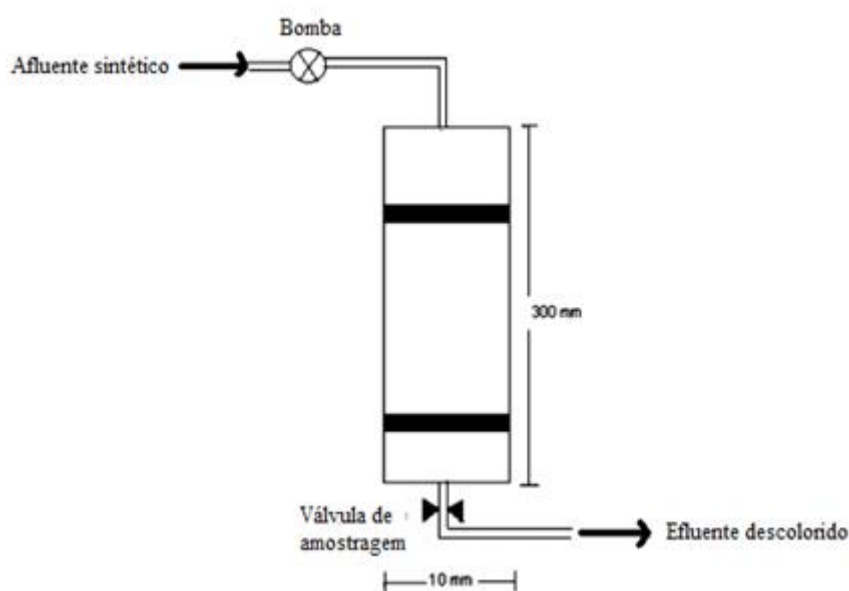


Figura 8 - Diagrama esquemático de uma coluna de leito fixo para adsorção de corantes da indústria têxtil. Fonte: Robinson *et al.* (2002).

Almeida (2003) desenvolveu um processo contínuo alternativo de adsorção constituído essencialmente por dois reatores de mistura perfeita (CSTR) interligados através

de reciclo. O primeiro reator recebe continuamente o material a ser purificado, ocorrendo a adsorção do composto desejado; ainda neste reator ocorre a retirada contínua de resíduo. O segundo reator é alimentado continuamente com o eluente, ocorrendo a eluição ou dessorção desse composto e a simultânea regeneração da resina. Este processo, quando comparado com o processo em batelada, apresenta a vantagem de maximizar as transferências de massa dentro do sistema, fazendo uso mais eficiente da capacidade do adsorvente. A aplicação do processo se dá a separações mais difíceis, onde a seletividade é baixa e/ou a transferência de massa é lenta.

A grande desvantagem do processo contínuo é o transporte de sólidos, que é sempre problemático devido ao entupimento de mangueiras utilizadas no bombeamento. Uma maneira de evitar problemas mecânicos decorrentes da circulação de sólidos é a simulação de fluxos em contracorrente utilizando leitos fixos de adsorventes e um sistema de controle que permita alternar as posições de alimentação, retirada de produto e injeção de eluente em intervalos fixos de tempo. Assim, se os leitos fixos forem suficientemente pequenos e o intervalo de tempo bem curto, o processo operará praticamente como um contracorrente contínuo (ALMEIDA, 2003).

Na busca da substituição de corantes artificiais por corantes de origem natural, Lopes (2002) estudou a extração e a purificação do corante antocianina do suco de repolho roxo por meio da adsorção em argilas comerciais. Através de ensaios em batelada e em colunas de recheio, foi realizado o estudo da adsorção do corante comercial e *in natura*, proveniente do repolho roxo, em três diferentes argilas para fins de comparação. Areia foi utilizada como suporte nas colunas. O estudo da cinética de adsorção e transporte do corante nesta argila revelou grande poder adsorvente. Análises de teor de açúcares comprovaram que, tanto nos ensaios em batelada como contínuo, a argila retém 20% em média do total de açúcares presentes no suco natural.

A adsorção contínua de platina (Pt) foi realizada por Kasaini *et al.* (2009) em reatores batelada e em uma coluna de leito fixo. Nesses sistemas foi utilizado carvão ativado granulado tratado com amina como adsorvente. O foco do trabalho foi a comparação de características de seletividade e de transferência de massa de íons de Pt nos dois processos aplicados. No reator batelada, as partículas do carvão foram suavemente agitadas (500 rpm) com uma determinada quantidade de solução, enquanto um pequeno fluxo de alimentação era mantido. A transferência de massa de íons de Pt na coluna recheada foi avaliada correlacionando a proporção dos números de Sherwood e Schmidt com os números de Reynolds. Fatores de separação no reator batelada foram cem vezes maiores do que os valores encontrados no leito fixo, indicativos de uma maior transferência de massa de Pt em um reator agitado.

Goshadrou & Moheb (2010) avaliaram a capacidade de adsorção de um carvão ácido ativado para remoção de um corante aquoso, o ácido azul 92. Testes em batelada resultaram em eficiência de remoção mínima de 70% do corante. Foram analisados os modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e Radke-Prausnitz, onde os de Langmuir e Radke-Prausnitz ajustaram satisfatoriamente os dados experimentais. Curvas de ruptura para os dados em coluna foram construídas a fim de verificar o efeito da vazão de alimentação, da concentração inicial do corante e da quantidade de adsorvente. Os resultados mostraram que o tempo de ruptura foi proporcional ao aumento de adsorvente e inversamente proporcional ao aumento da vazão de alimentação e aumento da concentração do corante.

Song e colaboradores (2010) descreveram a adsorção do azul de metileno em modo batelada e em modo contínuo em um leito fixo, recheado de cascas de amendoim a 25 °C. A cinética e o equilíbrio de adsorção em modo batelada foram estudados. O processo foi melhor descrito pelo modelo de cinética de pseudo-segunda ordem. As curvas de ruptura foram afetadas pela vazão de alimentação, altura do leito e concentração inicial de solução de azul

de metileno. Através da análise de FTIR, constatou-se a presença de grupos carboxila e hidroxila na superfície do adsorvente, o que implica que a casca de amendoim pode ser um material adsorvente adequado para o corante em soluções aquosas.

1.5 Fundamentos de colorimetria

A cor é um importante atributo na indústria de alimentos. Frequentemente julga-se a qualidade dos alimentos em função de sua cor. Nos locais de venda de alimentos, raramente os consumidores são permitidos provar os produtos alimentícios antes de comprá-los. No entanto, eles podem observar esses produtos. Os consumidores fazem uma decisão de julgamento amplamente baseado na aparência geral do alimento, incluindo a cor. Existe uma relação direta entre a cor e o sabor dos alimentos. Os processadores de alimentos são limitados as suas habilidades para ajustar a cor do produto final. Devido a isto, eles prestam estrita atenção nas cores dos ingredientes e as mudanças que ocorrem em cada passo da produção. Os instrumentos de medida de cor são usados para checar a cor dos ingredientes e para avaliar a eficiência do processo na obtenção e manutenção da cor do produto desejado. Os sistemas de medidas de cor são utilizados para medir uma ampla faixa de produtos alimentícios como frutas e vegetais, tanto *in natura* como processados, produtos lácteos, carnes, cereais, óleos, xaropes, açúcares e bebidas (GOOD, 2007).

A cor é algo que se vê e se interpreta com o cérebro, é o resultado da interação da luz com os materiais. Para a física ótica, a cor é definida como um feixe de radiações luminosas com uma determinada distribuição espectral. Os materiais transferem a luz que chega a eles de forma que a luz transmitida tem diferente distribuição espectral (HAMINIUK, 2007).

Com a finalidade de melhorar a determinação da cor começaram a serem utilizados alguns modelos, como o espaço da Comissão Internacional de Iluminantes 1964 (CIE 1964) e, posteriormente o espaço CIE 1976, que hoje em dia tem grande aceitação. Este sistema baseia-se na teoria de percepção de cores opostas que estabelece que uma cor não pode ser verde e vermelha ou amarela e azul ao mesmo tempo (VALDÉS, 1997). Este modelo estabelece um sistema tridimensional, o espaço CIELAB, constituído por três coordenadas L^* , a^* e b^* , que indicam a luminosidade, os tons de vermelho (a^*)/verde ($-a^*$), e os tons amarelo (b^*)/azul ($-b^*$), respectivamente. Todas as cores são representadas dentro de um sólido, cujo eixo central L^* varia entre 0 a 100%, correspondendo a completamente opaco a completamente transparente. A maioria dos colorímetros atuais trabalha com este sistema, onde, através da colorimetria quantitativa utilizam coordenadas cromáticas para a determinação da cor (CAMARGOS & GONÇALEZ, 2001).

Baseando-se no sistema CIEL*a*b* o colorímetro permite avaliar as características de alteração da cor. Além dos parâmetros L^* , a^* e b^* , o colorímetro também é capaz de informar a saturação ou cromaticidade (C) e o ângulo de cor (h) ou *Hue-angle*. A luminosidade é expressa pela variável L^* , que assume o valor 0 para o preto absoluto e 100 para o branco total. É expressa graficamente por uma reta vertical perpendicular ao centro de um círculo, como pode ser visualizado na Figura 9 (CAMARGOS & GONÇALEZ, 2001).

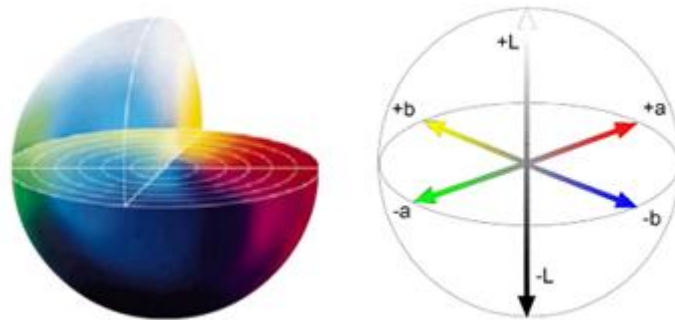


Figura 9 - Sistema de coordenadas de cores CIE L*a*b*. Fonte: Manual Delta Color, 2012.

A tonalidade é expressa pelas cores primárias: vermelho, verde, amarelo e azul e é representada por duas retas perpendiculares entre si que se cruzam no eixo do círculo de cor. A coordenada cromática a^* corresponde à posição do ponto de cor sobre o eixo verde-vermelho, assumindo um valor entre 0 e 60. Por sua vez, a coordenada cromática b^* corresponde à posição do mesmo ponto de cor sobre um eixo azul-amarelo, em posição retangular com o eixo verde-vermelho dentro do plano da cor, assumindo também valores entre 0 e 60. Adicionalmente, a tonalidade pode ser obtida pelo ângulo de tinta, o qual é representado pela variável h^* , sendo derivado dos parâmetros a^* e b^* e variando entre 0 e 60. (AUTRAN & GONÇALEZ, 2006).

A saturação (C) diz respeito à pureza, isto é, o quanto a cor é diluída pela luz branca. A pureza de uma luz colorida é a proporção entre a luz pura da cor dominante e a luz branca necessária para produzir a sensação. Por exemplo, é por meio da saturação que o rosa é diferenciado do vermelho (CAMARGOS & GONÇALEZ, 2001).

Muitos elementos e compostos químicos podem ser determinados por meio das técnicas de colorimetria ou espectrofotometria, mesmo quando se encontram em valores baixos de concentração (ppm ou ppb). Dessa forma, existem diversos equipamentos com a capacidade de determinar a cor de algumas substâncias, sejam líquidas, pastosas ou sólidas (FRANÇA *et al.*, 2007).

Huang & Sathivel (2010) realizaram medidas dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* para avaliar o desempenho da argila clarificante e da quitosana – um polissacarídeo encontrado no exoesqueleto de crustáceos através de um processo de alcalinização sob altas temperaturas – usados como adsorventes no processamento do óleo de salmão. O estudo da adsorção em batelada foi conduzido sob agitação magnética constante a 22 ± 1 °C, com 30 g do óleo de salmão impuro e 1,5 g de adsorvente. Os ensaios foram feitos em triplicata e amostras de óleo foram coletadas para análise a 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos de intervalo e então analisadas. Após 90 minutos de processo, ambos os materiais adsorventes mostraram variações positivas do parâmetro L^* , aparentando-se mais claras. Os valores de a^* diminuíram com o aumento do tempo de adsorção, apresentando-se levemente verdes, indicando uma redução dos pigmentos vermelhos. Os valores de b^* do óleo aumentaram com o decorrer do tempo de adsorção e as amostras do óleo de salmão tornaram-se mais amareladas. De modo geral, os dois adsorventes, a argila ativada e a quitosana, produziram óleo de salmão claro com tons amarelados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos todos os materiais utilizados e a metodologia adotada nos experimentos. Também são apresentadas as análises realizadas para a caracterização do óleo de milho e dos materiais adsorventes e as unidades experimentais em modo batelada e em modo contínuo em coluna de leito fixo. Os aparatos experimentais foram montados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB) para estudar o comportamento dos processos de adsorção de óleo de milho.

1.6 Materiais

Para as análises de caracterização do óleo de milho foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico a 95 °GL p.a.; biftalato de potássio p.a.; éter etílico p.a.; fenolftaleína p.a.; hidróxido de sódio p.a.; ácido acético glacial p.a.; amido solúvel; dicromato de potássio p.a.; clorofórmio p.a.; iodeto de Potássio p.a.; tiosulfato de Sódio p.a.; ácido clorídrico concentrado p.a. (d=1,19); alaranjado de metila p.a.; carbonato de sódio p.a.; hidróxido de potássio p.a. Todos esses reagentes foram adquiridos pela empresa VETEC QUÍMICA FINA LTDA (Rio de Janeiro, RJ).

As vidrarias utilizadas para essas análises de caracterização foram as seguintes: balões volumétricos de 10, 100 e 1000 mL; bastão de vidro; béqueres de 25, 50 e 100 mL; buretas de 50 mL; erlenmeyers de 125 e 250 mL; erlenmeyers de 250 mL com tampa esmerilhada 24/40; pipetas graduadas de 1, 2 e 10 mL; provetas de 25 e 50 mL; Pipeta volumétrica 25, 100 ml; condensadores de bolas de 500 mm de corpo; tubo de ensaio com tampa rosqueada; chapas de aquecimento e cadinhos de porcelana.

A aquisição do óleo de milho bruto foi feita através de uma indústria local, a Granfino Ltda., Nova Iguaçu, RJ, e o óleo refinado foi adquirido no comércio local da cidade de Seropédica.

Os adsorventes testados foram: o sabugo de milho, doado pela empresa GRANFINO Ltda., e a argila clarificante Pure-Flo Supreme B81, um material adequado para o processo de branqueamento de óleos vegetais, adquirida na empresa ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS Ltda.

1.6.1 Aparato experimental em batelada

O aparato experimental utilizado nos experimentos em batelada foi construído de acordo com Oliveira (2001) e Lopes (2008). Para a montagem desta unidade experimental em modo batelada foram utilizados os seguintes equipamentos e recursos, como pode ser visualizado na Figura 11, onde (1) é a entrada de nitrogênio, (2) termômetro, (3) agitador mecânico (Marca FISATON, modelo 715) , (4) seringa para coleta das amostras, (5) entrada de vácuo, (6) banho termostatizado (Marca TECNAL, modelo TE184) e (7) balão de três bocas de 500 mL. O esquema da unidade experimental é apresentado pela foto na Figura 10.

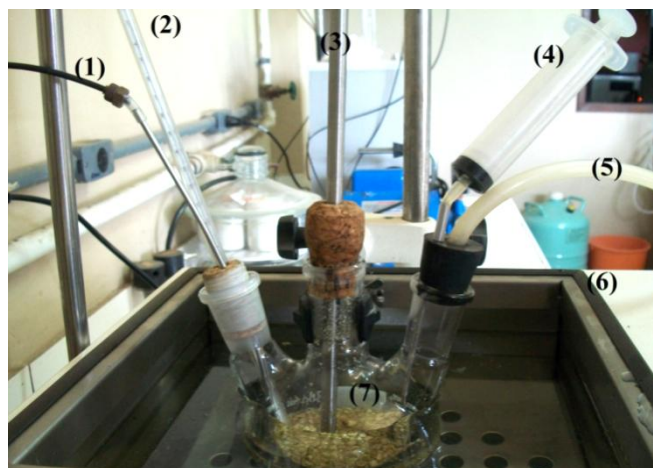


Figura 10 - Foto do aparato experimental usado nos ensaios em batelada.

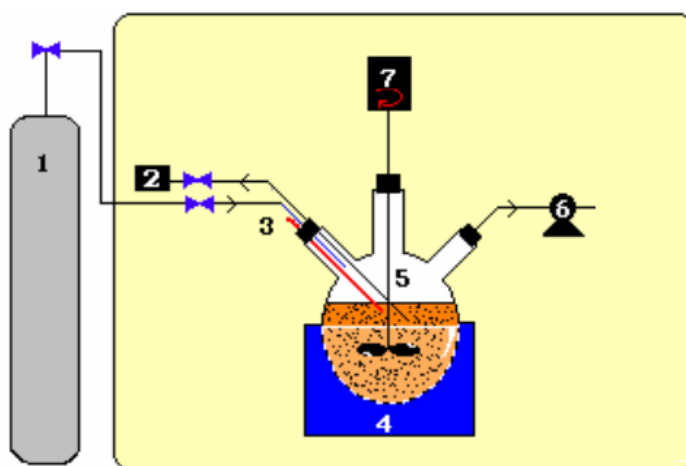


Figura 11 - Representação esquemática da unidade experimental utilizada nos experimentos em batelada, sendo: (1) cilindro de nitrogênio; (2) coletor de amostras; (3) termômetro de vidro; (4) banho termostatizado; (5) adsorvedor; (6) bomba de vácuo; (7) agitador mecânico. Fonte: Oliveira (2001)

1.6.2 Aparato experimental dos ensaios em modo contínuo

O aparato experimental utilizado nos ensaios em modo contínuo é constituído de uma coluna de PVC de 0,5 m de comprimento e 0,0508 m (2") de diâmetro; uma bomba dosadora de marca Mega Flux com capacidade de fornecer uma vazão de 10 L/h a até 15 bar de pressão e um reservatório com óleo com capacidade de 4 L. Um filtro constituído de uma tela metálica perfurada e três camadas do tecido de algodão foi acoplado ao fundo da coluna para filtração dos sedimentos. O esquema representativo da unidade experimental é apresentado na Figura 12 e a foto na Figura 13.

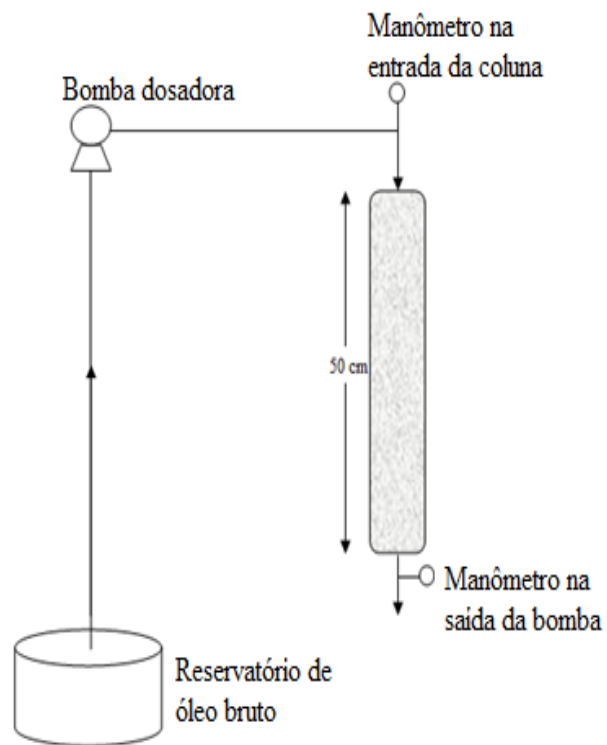


Figura 12 - Representação esquemática da unidade experimental em modo contínuo: coluna de leito fixo.



Figura 13 - Aparato experimental dos ensaios em modo contínuo: coluna de leito fixo. Leito da coluna (1); bomba dosadora (2); manômetros (3) e (4).

1.7 Caracterização do óleo de milho

O óleo bruto e o refinado, que foi considerado controle para os ensaios realizados, foram caracterizados quanto aos índices de identificação e avaliação que determinam a qualidade do óleo de acordo com as metodologias citadas na Tabela 3. Essas análises estão detalhadas mais adiante.

Tabela 3 – Análises e metodologias para caracterização do óleo de milho.

ANÁLISES	METODOLOGIAS
Determinação do Índice de Acidez	AOCS Da 14-48 (2004)
Determinação do Índice de Peróxidos	AOCS Ja 8-87 (2004)
Determinação do Índice de Saponificação	AOCS Cd 3-25 (2004)
Determinação do Índice de Iodo	AOCS Ce1-91 (2004)
Determinação da composição de Ácidos Graxos	AOCS Ce1-91 (2004)

1.7.1 Índice de acidez

As amostras do óleo bruto e refinado (aproximadamente 1 g) foram pesadas em erlenmeyer de 250 ml; adicionou-se 50 ml de dissolvente, uma solução constituída de uma mistura de álcool etílico neutro e éter etílico, na mesma proporção; 0,5 ml de solução alcoólica de fenolftaleína; o frasco foi agitado manualmente até a dissolução completa da amostra. Titulou-se a solução com hidróxido de sódio (0,01 Mol/L) sob agitação constante até aparecimento e persistência de uma coloração rosa. O índice de ácidos graxos livres foi obtido pela Equação 7.

$$\text{Índice de acidez titulável (\% ácido oleico)} = \frac{V \cdot M \cdot f \cdot 0,282 \cdot 100}{P} \quad (7)$$

onde:

V= Volume em mL de hidróxido de sódio;

M = Molaridade da solução de hidróxido de sódio;

f = Fator de correção;

P = Peso da amostra em gramas.

1.7.2 Índice de peróxidos

Este fator é responsável pela determinação do grau de rancidez oxidativa presente no óleo. Para a análise, as amostras de óleo de milho bruto e refinado foram pesadas em frasco erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada. A estas amostras foram adicionados 30 mL de uma solução de ácido acético e clorofórmio na proporção de 3:2. A mistura foi agitada até dissolução completa do óleo. Em seguida foi adicionado 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio, realizando-se agitação ocasional do frasco por 1 minuto. Por fim, 30 mL de água destilada e 1 mL de solução de amido foram adicionados, e a mistura seguiu para titulação com sulfato de sódio até o desaparecimento da coloração azul. Uma análise em branco (sem amostra) foi conduzida paralelamente. O índice de peróxidos foi obtido pela Equação 8.

$$\text{Índice de Peróxidos (meq/1000 g de amostra)} = \frac{V.M.f.1000}{P} \quad (8)$$

onde:

V = Volume em mL de tiosulfato;

M = Molaridade da solução de tiosulfato;

f = Fator de correção;

P = Peso da amostra em gramas.

1.7.3 Índice de saponificação

As amostras de óleo de milho bruto e refinado foram pesadas em frasco erlenmeyer de 250 mL com boca esmerilhada. A estas amostras foram adicionados 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio, preparada a partir de hidróxido de potássio e álcool etílico. Os frascos foram adaptados em condensadores de refluxo. As misturas foram aquecidas em ebulição branda por 30 minutos. Após esfriar foram adicionados duas gotas de fenolftaleína, e a as amostras foram tituladas com de ácido clorídrico até que a coloração vermelha desaparecesse. Uma análise em branco (sem amostra) foi conduzida em paralelo. O índice de saponificação foi obtido pela Equação 9.

$$\text{Índice de Saponificação (mg KOH / g óleo)} = \frac{(B-A).f.28,05}{P} \quad (9)$$

onde:

B = Volume em mL de ácido clorídrico gasto na titulação do branco;

A = Volume em mL de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra;

F = Fator de correção;

P = Peso da amostra em gramas.

1.7.4 Índice de iodo

A determinação do índice de iodo do óleo bruto foi realizada por cromatografia gasosa. Esta técnica consiste na saponificação do óleo com solução de KOH em meio metanólico e, posteriormente, metilação com solução de metanol em meio ácido. Através da comparação dos tempos de retenção, obtidos no cromatograma, do ácido graxo padrão com aquele encontrado no óleo, pode-se identificar, com boa precisão, cada ácido graxo. A quantificação foi feita pela conversão das porcentagens de áreas dos picos em porcentagem de massa, assim o cálculo utilizado para a determinação do índice de iodo está descrito na Equação 10.

$$\begin{aligned} \text{Índice de iodo dos ácidos graxos livres} = & (\% \text{ ácido palmitoléico} \cdot 0,990) \\ & + (\% \text{ ácido oleico} \cdot 0,8986) + (\% \text{ ácido linoleico} \cdot 1,810) + (\% \text{ ácido linolênico} \cdot 2,735) \\ & + (\% \text{ ácido gadoleico} \cdot 0,8175) + (\% \text{ ácido erúxico} \cdot 0,7497) \end{aligned} \quad (10)$$

1.7.5 Determinação da composição em ácidos graxos

A identificação dos ácidos graxos foi realizada também por comparação dos tempos de retenção da amostra teste com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos. Empregou-se para o cálculo da composição para cada ácido graxo (% AG) a Equação 11:

$$\% AG = \frac{SPAG}{\sum SPAG} \cdot 100 \quad (11)$$

onde:

SPAG = Área de cada pico de ácido graxo

Σ SPAG = Somatório de todas as áreas de picos de ácidos

1.8 Tratamento para o Material Adsorvente

Tanto para os ensaios em batelada quanto na coluna foram utilizados os dois tipos de adsorventes: a argila clarificante e o sabugo de milho. A argila ou argila clarificante foi previamente seca em estufa Marca STERILIFER, modelo SX1.2DTME, volume: 40 L potência: 700W durante 24 horas à 105° C, visto que a umidade é um fator limitante para o processo (OLIVEIRA, 2001).

Já o sabugo de milho, doado por uma empresa local (Granfino Ltda.), teve que receber um tratamento mais específico, o que resultou em etapas de separação, lavagem, sanificação, secagem e moagem. Como proposta de trabalho testou-se dois tipos de tratamentos para o sabugo de milho, o convencional e o tratamento com vapor de água, com o objetivo de verificar a eficácia do poder adsorvente de ambos os materiais.

1.8.1 Tratamento convencional para o sabugo de milho

A separação do material ocorreu inicialmente com o uso de uma peneira vibratória e depois manualmente. Foram retiradas pedras, palhas, argila e outras sujidades do material. Após a separação, o material passou por moagem em moinho de facas, adquirindo uma granulometria bem diversificada (mista), na faixa de 0,476 a 0,841 mm, e então foi higienizado.

A higienização contou com uma etapa de lavagem e outra de sanificação. Em um béquer de 4 L, o material foi imerso em água destilada na proporção de 1 g de material:10 mL de água. A mistura foi agitada por 15 minutos em agitador mecânico e depois a água foi escoada. Este procedimento foi repetido três vezes e o material foi submetido à sanificação com solução clorada a 100 ppm por 15 minutos. Para garantir a eficiência do procedimento através da existência de cloro livre após um determinado tempo, fez-se o teste com o-toluidina. Por fim, o material foi seco em estufa de secagem a 80 °C por um período de 24 horas.

1.8.2 Tratamento com vapor de água

Nesta etapa utilizaram-se as mesmas etapas do tratamento convencional, porém, acrescentou-se mais uma fase ao processo. O sabugo foi imerso em água fervente

durante um período de 15 minutos com o objetivo de fazer com que os vapores de água abrissem os poros do material. Esta etapa foi fundamentada no trabalho de Robinson *et al.* (2002).

1.8.3 Granulometria do sabugo de milho

Após a aplicação dos respectivos tratamentos para o sabugo de milho, foi realizada uma separação prévia em três faixas granulométricas, relativas às denominações do sabugo fino, médio e grosso que podem ser visualizadas nas tabelas a seguir. A quantidade de sabugo de milho de granulometria fina foi muito pequena, visto que este material tinha seu volume muito reduzido após a moagem. Para a análise granulométrica do sabugo fino foi utilizado 30 g do material. Analisando-se os dados da Tabela 4, verifica-se que a faixa em que se concentra a maior parte do material foi $0,354 < D\# < 0,595$ mm.

Tabela 4 - Análise granulométrica do sabugo de milho fino.

Peneiras	Abertura (mm) D#	Massa retida (%)
14	1,41	0,03
14+20	0,841	0,97
20+28	0,595	35,61
28+32	0,5	7,17
32+35	0,42	13,17
35+42	0,354	12,87
Fundo	0,177	30,21

Para o sabugo de milho médio também foi usado 30 g de material para a respectiva análise e, através dos dados da Tabela 5, é possível afirmar que a granulometria majoritária do material está na faixa $0,595 < D\# < 0,841$ mm.

Tabela 5 - Análise granulométrica do sabugo de milho médio.

Peneiras	Abertura (mm) D#	Massa retida (%)
10	2	0,23
10+14	1,41	5,34
14+20	0,841	70,66
20+28	0,595	17,81
28+32	0,5	1,8
32+35	0,42	2,07
Fundo	0,21	2,1

Para a análise granulométrica do sabugo grosso foi empregado 50 g de material previamente separado. Na Tabela 6 é apresentada a distribuição granulométrica deste material, que se mostra bem diversificada. A faixa granulométrica relativa a este material está preferencialmente agrupada entre $0,841 < D\# < 2,38$ mm.

Tabela 6 - Análise granulométrica do sabugo de milho grosso.

Peneiras	Abertura (mm) D#	Massa retida (%)
4	4,76	7,35
4+6	3,36	4,71
6+8	2,38	14,1
8+10	2	12,4
10+14	1,41	30,17
14+20	0,841	24,75
Fundo	0,421	6,52

1.9 Propriedades Físicas dos Adsorventes

As propriedades físicas dos adsorventes foram calculadas a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O gás utilizado foi o N₂ e o equipamento, um analisador de fisissorção (Micromeritics Instrument Co., Modelo ASAP 2020). Antes das medições, foram pesados os tubos vazios, sendo depois preenchidos com uma massa de argila clarificante de 0,6 g e com 0,15 g de sabugo de milho, aproximadamente. Os tubos foram degassados e pesados novamente. As condições de degassagem foram realizadas em duas fases. A primeira, composta de rampa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura alvo de 80 °C, vácuo de 5,00 mmHg/s e vácuo de 100 mmHg. O tempo total foi de 90 minutos para ambos os materiais analisados. Na segunda etapa, a rampa de aquecimento foi a mesma, mas a temperatura alvo para a argila clarificante passou de 80 °C para 120 °C. O tempo total foi de 720 minutos para ambos os materiais adsorventes. A diferença de massa foi analisada usando o *software* do equipamento. A área superficial foi obtida da isoterma de adsorção do N₂ à 77 K. As áreas superficiais foram calculadas pelos métodos de BET e Langmuir. As áreas superficiais externas foram determinadas usando o método *t*-plot e o volume dos poros e tamanho dos poros obtidos pela metodologia BJH.

O método *t*-plot é comparativo entre uma isoterma padrão e a isoterma da amostra. Esse método semi-quantitativo considera o fato de que cada sistema adsorvente-adsorvato apresenta uma isoterma de adsorção única. Portanto, materiais de mesma natureza química, porém com valores de áreas específicas diferentes apresentarão isotermas semelhantes. Uma isoterma padrão pode ser obtida por meio da adsorção do gás sobre um sólido não poroso e servirá como referência para comparação com outros materiais de mesma natureza (WEBB & ORR, 1997).

A análise de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) também pode ser empregada para determinar a área e o volume específico de poros utilizando técnicas de adsorção e dessorção. Esta técnica caracteriza a distribuição de tamanho de poro independente da área externa devido ao tamanho das partículas da amostra. A adsorção de nitrogênio utilizando o método BJH é mais aplicada na caracterização de sólidos microporosos e mesoporosos com tamanhos de poro de até 400 Å, aproximadamente (OLIVIER, 1997).

1.10 Procedimento Experimental em Modo Batelada

Em todos os experimentos em batelada utilizaram-se 200 g de óleo de milho bruto, sob agitação de 500 rpm e vácuo de 200 mmHg. O procedimento para os ensaios de clarificação foi realizado de acordo com a metodologia da AOCS-Cc8f-91(97). Inicialmente, o óleo foi

seco em banho termostatzado a 80 ± 1 °C, sob vácuo, durante 15 minutos. Em seguida, adicionou-se o adsorvente onde, neste momento, o vácuo foi desligado e houve a introdução de gás nitrogênio, mantendo a atmosfera inerte. Após essa adição, a entrada de gás nitrogênio foi cessada, o agitador mecânico foi ligado e o vácuo foi restaurado, mantendo-se a temperatura desejada para o processo para a realização do ensaio. A temperatura foi continuamente verificada ao longo dos experimentos com o auxílio de um termômetro acoplado em uma das bocas do balão.

As amostras coletadas foram imediatamente colocadas em banho de gelo para que o fenômeno de adsorção fosse cessado. A separação das fases sólido-líquido das amostras foi obtida através de uma centrifuga com velocidade de 8000 rpm durante 10 minutos. Posteriormente, as amostras foram transferidas para outro recipiente e guardadas em geladeira até a realização das posteriores análises.

1.10.1 Ensaio em batelada para verificação do efeito da temperatura usando a argila clarificante como adsorvente

Primeiramente, testou-se o efeito da temperatura para os experimentos em batelada utilizando como adsorvente a argila clarificante como descrito na Tabela 7. As condições operacionais aplicadas neste procedimento foram descritas no item anterior, mudando a quantidade de adsorvente utilizada que, neste caso, foi de 5% em peso em relação à massa de óleo bruto. O tempo de processo para estes ensaios foi de 30 minutos.

Tabela 7 - Ensaio em batelada utilizando a argila clarificante como adsorvente.

Ensaio	Temperatura (°C)
1	50
2	70
3	90

1.10.2 Planejamento experimental em batelada usando o sabugo de milho como adsorvente

Para os ensaios em batelada, também foi avaliada a capacidade adsortiva do sabugo de milho. Para tanto, foi realizado um planejamento experimental para melhor avaliar a significância das variáveis de processo. Foi aplicado o Delineamento Composto Central (DCC), que pertence a uma família de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização. Além disso, ele possui características interessantes para a busca do ponto de resposta ótima, minimizando custos, tempo, mão de obra e maximizando rendimento. A utilização dos pontos axiais não pode ser aplicada em virtude da pouca oferta de material adsorvente de granulometria fina, sendo possível apenas realizar ensaios com três níveis de cada variável. Para estes ensaios foram testadas as seguintes variáveis independentes: temperatura, granulometria do sabugo de milho e o tempo, vistos como fatores relativamente importantes para o processo, conforme apresentado na Tabela 8. A variável dependente desse processo foi o nível de absorvância de cada ensaio, que será mais detalhada nos resultados e discussões.

Tabela 8 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes utilizadas no DCC.

Variáveis	Níveis Codificados		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	50	70	90
Tempo (min)	10	30	60
Granulometria	fino	médio	grosso

1.11 Ensaios em Modo Contínuo em Coluna de Leito Fixo

Na coluna de leito fixo foi verificada a possibilidade de execução do processo em modo contínuo. Como não se dispunha de muitos dados experimentais, pelo fato deste processo ser muito recente na literatura, não foi possível realizar um planejamento experimental mais elaborado. Primeiramente testou-se a eficiência da coluna preenchida com argila clarificante, para verificar as condições operacionais da unidade experimental. Posteriormente foram realizados ensaios com a coluna recheada com misturas de argila clarificante e sabugo de milho oriundo do tratamento com vapor em proporções distintas e, por fim, avaliou-se o efeito da coluna preenchida somente com sabugo de milho de ambos os tratamentos e as três granulometrias estudadas. As coletas de amostras na qual se utilizaram argila pura e misturas de argila e sabugo como adsorventes foram realizadas em intervalos de 20 minutos após a passagem da primeira gota de óleo no fundo da coluna, e as coletas nos experimentos em que foi utilizado somente sabugo de milho de ambos os tratamentos foram realizadas em intervalos de 10 minutos após a primeira coleta.

1.11.1 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando argila clarificante

Nos ensaios realizados na coluna preenchida com camadas de argila, foram acrescentadas camadas de pérola de vidro com o intuito de diminuir a perda de carga no interior da coluna e evitar caminhos preferenciais. Nestes experimentos fixou-se a massa de adsorvente e variou-se a temperatura para verificar o seu efeito no processo de adsorção. As condições operacionais destes ensaios estão descritas na Tabela 9 e um esquema da configuração da coluna é ilustrado na Figura 14.

Tabela 9 - Ensaios realizados na coluna recheada com argila e pérola de vidro.

Ensaios	Argila		Pérola de Vidro		Temperatura (°C)
	Número de camadas	Massa (g)*	Número de camadas	Massa (g)*	
1					25
2	9	60	9	30*	45
3					60
4					70

*Massa em gramas do material presente em cada camada.

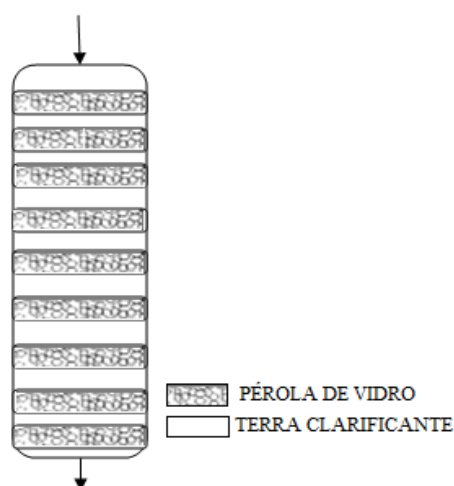


Figura 14 - Esquema da configuração do leito da coluna preenchida com argila clarificante e pérola de vidro.

1.11.2 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e de sabugo de milho

Foram realizados ensaios contendo camadas de argila e sabugo de milho com tratamento a vapor variando-se a massa de materiais adsorventes em diferentes proporções. Primeiramente foram avaliadas misturas de argila e sabugo de milho bruto, que apresenta uma granulometria pouco definida (mista). Dessa forma, este material é bastante heterogêneo, contendo partes dos materiais particulados grosso, médio e fino. Depois foram realizados ensaios com misturas contendo os sabugos de granulometria média e fina, onde nestes foi acrescentada a pérola de vidro com intuito de facilitar a passagem do óleo pelo leito da coluna, visto que este problema foi encontrado em ensaios anteriores. A configuração do leito da coluna segue o mesmo modelo da Figura 13, porém o sabugo de milho foi acrescentado entre as camadas, variando assim o número total de camadas, como pode ser visualizado na Tabela 10. Todos os ensaios contendo misturas de argila e sabugo de milho foram realizados a temperatura ambiente.

Tabela 10 - Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo recheada com camadas alternadas de sabugo de milho de tratamento a vapor e argila clarificante.

Ensaios	Material Adsorvente	Argila (g)*	Número de Camadas	Sabugo (g)*	Número de Camadas	Pérola de Vidro (g)*	Número de Camadas
5	argila/sabugo misto	10	10	20	11	-	-
6	argila/sabugo misto	15	10	12	10	-	-
7	argila/sabugo misto	10	7	20	8	-	-
8	argila/sabugo misto	28	6	30	6	-	-
9	argila/sabugo médio	5	9	20	10	30	10
10	argila/sabugo fino	3	9	20	10	30	10

*Massa em gramas do material presente em cada camada.

1.11.3 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo recheada de sabugo de milho

O poder adsorptivo do sabugo de milho puro também foi avaliado, sendo testadas diferentes granulometrias deste adsorvente, tanto para o sabugo de tratamento convencional quanto para o submetido ao tratamento com vapor de água. Todos os ensaios, do 11 ao 18, também foram realizados à temperatura ambiente e as quantidades de adsorventes bem como o número de camadas destes dois materiais estão apresentados nas Tabela 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11 - Ensaios realizados na coluna recheada com sabugo de tratamento convencional.

Ensaios	Material Adsorvente	Número de Camadas	Sabugo (g)*	Número de Camadas	Pérola de Vidro (g)*
11	sabugo misto	1	300	-	-
12	sabugo fino	10	20	10	40
13	sabugo médio	11	20	11	45
14	sabugo grosso	6	35	5	70

*Massa em gramas do material presente em cada camada.

Tabela 12 - Ensaios realizados na coluna recheada com sabugo submetido ao tratamento com vapor de água.

Ensaios	Material Adsorvente	Número de Camadas	Sabugo (g)*	Número de Camadas	Pérola de Vidro (g)*
15	sabugo misto	1	300	-	-
16	sabugo fino	10	20	10	10 (40 g)
17	sabugo médio	11	20	11	11 (45 g)
18	sabugo grosso	6	35	5	5 (70 g)

*Massa em gramas do material presente em cada camada.

A configuração do leito da coluna para estes ensaios segue o mesmo esquema da Figura 14, porém variou-se o tipo de material adsorvente, a quantidade e a espessura das camadas.

1.12 Avaliação da Eficiência de Despigmentação do Óleo de Milho

A eficiência de clarificação do óleo de milho foi avaliada através de dois tipos de análises. A primeira foi através de medidas de absorvância em espectrofotômetro e a segunda por meio de parâmetros colorimétricos obtidos com um colorímetro portátil.

1.12.1 Determinação de absorvância das amostras de óleo

A cor do óleo de milho deve-se à presença de pigmentos carotenoides em sua composição, entre outras substâncias. Dois dos principais carotenoides encontrados no óleo de milho são a luteína, o carotenoide majoritário, e a zeaxantina (RODRIGUES-AMAYA, 2001). O pigmento é uma substância que absorve luz seletivamente e a sua cor é determinada pelo comprimento de onda não absorvida (refletida). Os pigmentos negros absorvem todos os

comprimentos de onda, já os pigmentos brancos refletem praticamente toda a energia incidente. Cada pigmento possui um espectro de absorção característico (DARLAN, 2002).

Foi possível monitorar a tonalidade das amostras de óleo de milho coletadas através de medidas de absorvância dos pigmentos durante o processo de refino e assim verificar a eficácia do processo proposto. Os carotenoides, em geral, apresentam uma propriedade que segue a Lei de Lambert Beer, que diz que em soluções diluídas a concentração relativa dos componentes que conferem cor ao óleo é diretamente proporcional à relativa absorvância da amostra (RODRIGUES-AMAYA, 2001). Respeitando a condição de diluição estipulada por Lambert-Beer e fazendo as leituras em triplicata em espectrofotômetro utilizando medidas de comprimento de onda na faixa de 420 a 480 nm, na qual os pigmentos de interesse absorveram com maior intensidade, pode-se realizar as medições de absorvância relativas às amostras de cada ensaio. O equipamento utilizado para esta medição foi um espectrofotômetro (NOVA, modelo 2000 UV). Para a calibração do equipamento, o padrão utilizado foi o éter de petróleo p.a.

1.12.2 Determinação da cor das amostras de óleo

A cor das amostras do óleo de milho também foi avaliada através de um colorímetro portátil (Colorium, Marca Delta Color). As variações dos parâmetros colorimétricos foram realizadas com fonte iluminante D65/10°, calibrado com branco. Foi possível medir os parâmetros colorimétricos ΔL^* (luminosidade), Δa^* (intensidade de vermelho/verde) e Δb^* (intensidade de amarelo/azul). O equipamento possui um sensor de cor capaz de captar a cor de um ponto da superfície. Após ler o padrão e amostra, o *software* Lab 7 previamente instalado em computador, informa a diferença de cor. Sabendo que a cor padrão utilizada foi a do óleo de milho bruto, foi possível obter as medidas dos deltas dos parâmetros L^* , a^* , e b^* frente à cor do óleo de milho bruto.

Ao realizar a medição de uma cor de determinada amostra no Lab 7 e comparar o resultado com o padrão desejado, as medidas dos deltas podem ser positivas, negativas ou nulas. Um valor de $L = 0$ indica que ele está no centro do espaço, neutra (cinza). A variação positiva indica que a cor é mais clara e se for negativa, mais escura. O valor $a = 0$ também é neutro. Se positivo, possui tom avermelhado, se negativo, tende a ser verde. O valor $b = 0$ também é neutro. Se positivo, possui tom amarelado, se negativo, pende para o azul. Desta forma, o cálculo das diferenças entre a amostra e o padrão pode ser feito da seguinte forma:

- $L(\text{amostra}) - L(\text{padrão}) = \Delta L$
- $a(\text{amostra}) - a(\text{padrão}) = \Delta a$
- $b(\text{amostra}) - b(\text{padrão}) = \Delta b$

Estes valores podem ser interpretados da seguinte maneira:

- Se $\Delta L > 0$ então a amostra é mais clara que o padrão;
- Se $\Delta L < 0$ então a amostra é mais escura que o padrão;
- Se $\Delta a > 0$ então a amostra é mais avermelhada que o padrão;
- Se $\Delta a < 0$ então a amostra é mais esverdeada que o padrão;
- Se $\Delta b > 0$ então a amostra é mais amarelada que o padrão;
- Se $\Delta b < 0$ então a amostra é mais azulada que o padrão.

Todas as amostras coletadas, tanto no processo em batelada quanto na coluna de leito fixo, em que se utilizou a argila clarificante como adsorvente foram comparadas à cor padrão em medições com o colorímetro através do *software* Lab 7.

1.13 Avaliação Termodinâmica

Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔS e ΔG foram calculados seguindo a Equação 12 do equilíbrio de Van't Hoff.

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (12)$$

em que:

ΔH = Entalpia de adsorção;

R = Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

ΔS = Entropia de adsorção;

T = Temperatuta (K)

e K_e é a constante de equilíbrio que é obtida através da Equação 13 (LIU *et al.*, 2008).

$$K_e = \frac{(A_0 - A_e)}{A_0} \quad (4)$$

onde:

A_0 = Absorvância do óleo inicial;

A_e = Absorvância do óleo ao final do processo.

Os valores de ΔH e ΔS são os coeficientes angulares e lineares da equação de Van't Hoff e são obtidos traçando-se $\ln K_e$ versus $1/T$. O valor de ΔG (variação da energia livre de Gibbs) é calculado através da relação termodinâmica dada pela Equação (6).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de todas as análises realizadas, antes e após a realização dos experimentos, e as respectivas discussões acerca dos fatos apresentados. Em cada seção é apresentada uma discussão dos resultados obtidos.

1.14 Caracterização do Óleo de Milho

A caracterização do óleo de milho bruto está descrita na Tabela 13. Como pode ser observado, todos os índices de identificação encontrados neste trabalho estão de acordo com as faixas recomendada pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária).

Tabela 13 - Índices de identificação da qualidade do óleo de milho bruto em comparação aos valores estipulados pela ANVISA. Fonte: ANVISA (1999).

Análises	ANVISA	Óleo Bruto	CV(%)
Índice de saponificação (mg KOH/g)	187-195	189,91	2,71
Índice de iodo (Wijs)	103-128	112,902	-
Índice de peróxido (meq/kg)	máximo 10	0,714	0,18
Acidez (g de ácido oléico/100g):	óleo refinado	máximo 0,3	0,29
	óleo bruto	máximo 6,0	4,75

Na Tabela 14 encontram-se as porcentagens de ácidos graxos relativos ao óleo de milho estudado neste trabalho em confronto com faixas recomendadas pela ANVISA. Observa-se que todas as composições foram atendidas em relação às faixas exigidas pela ANVISA. Uma observação que se pode relatar é que foram encontrados alguns ácidos graxos (C20:2; C22:1; C22:2; C24:1) dos quais a agência não faz referência e que, nesta análise, se encontram em quantidades mínimas. Uma ressalva importante que se pode fazer é a comprovação da presença dos ácidos oleico e linoleico, que são ácidos graxos insaturados indicados à dieta de humanos. Estes dados corroboram com a literatura, que relata que os principais ácidos graxos que compõem o óleo de milho são o linoleico (até 62%) e oleico (até 42%) (MORETTO e FEET, 1998). Outro fato importante que se pode destacar é a predominante presença de ácidos insaturados, chegando a um valor de 83,86% da composição total de ácidos. Esta predominância em insaturados está de acordo com os trabalhos de Fonseca & Gutierrez (1974) e Zambiasi *et al.* (2007).

Tabela 14 - Composição em ácidos graxos presentes no óleo de milho bruto em comparação com as faixas estabelecidas pela ANVISA. Fonte: ANVISA (1999).

Ácido graxo	Nomenclatura	ANVISA	Encontrado
		g/100g	g/100g
C< 14	-	< 0,3	-
C 14:0	Mirístico	< 0,1	-
C 16:0	Palmítico	9,0 - 14,0	13,76
C16:1	Palmitoleico	< 0,5	0,14
C18:0	Esteárico	0,5-4,0	1,97

C18:1	Oleico	24,0-42,0	35,11
C18:2	Linoleico	34,0-62,0	46,81
C18:3	Linolênico	< 2,0	0,28
C20:0	Araquídico	< 1,0	0,47
C20:1	Eicosenoico	<0,5	1,01
C20:2	Eicosatrienoico	-	0,15
C22:0	Behênico	<0,5	-
C22:1	Docosadienoico	-	0,13
C22:2	Docosaexaenoico	-	0,20
C24:0	Lignocérico	<0,5	-
C24:1	Lignoceroleico	-	0,04

1.15 Propriedades dos Adsorventes

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de extrema importância, pois sua forma revela detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás, que é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Nas figuras a seguir encontram-se as isotermas de adsorção/dessorção a 77 K dos materiais adsorventes utilizados. Pode-se perceber nessas figuras que a quantidade de gás adsorvido pela argila clarificante é muito superior a todas as amostras de sabugo de milho.

A Figura 15 mostra a isoterma de Adsorção/Dessorção de N_2 relativa à argila, onde se pode visualizar a presença de pequenos incrementos com o aumento da pressão relativa e um ciclo de histerese entre a curva de adsorção e a de dessorção. De acordo com Gregg e Sing (1982), tal comportamento observado para a argila clarificante é característico de sólidos mesoporosos.

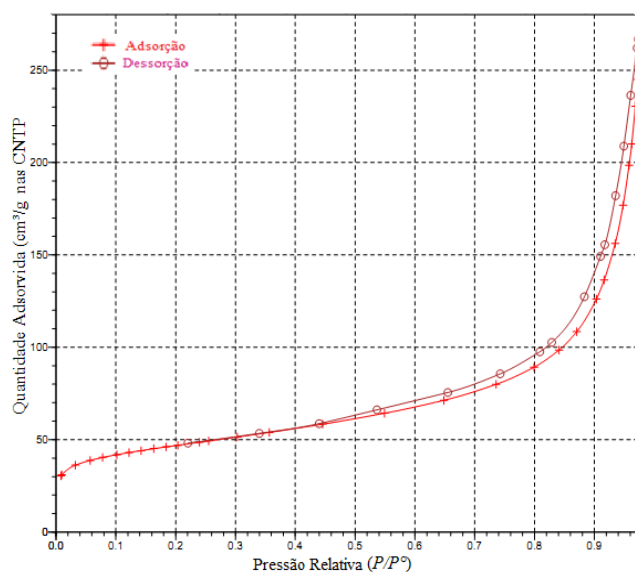


Figura 15 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77 K obtida para a argila clarificante.

As isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 para as amostras de sabugo de milho apresentadas nas figuras a seguir mostram que a quantidade de N_2 adsorvida não varia com o aumento da pressão relativa até um ponto no qual apresenta um rápido crescimento. Gregg e Sing (1982) relatam que tal comportamento mostrado pelo sabugo de milho é característico de sólidos macroporosos.

Comparando-se as Figuras 16 a 21, pode-se ressaltar que para o sabugo submetido ao tratamento com vapor de água de granulometrias fina e grossa, a quantidade de gás adsorvida foi maior do que para o sabugo com tratamento convencional. Quanto ao efeito da diferença na granulometria de cada tratamento, observa-se que o sabugo fino com tratamento a vapor de água foi o que atingiu o maior nível de N_2 adsorvido. Já para os sabugos com tratamento convencional, a diferença entre as três granulometrias não foi evidente.

Observa-se ainda uma semelhança em todos os adsorventes com isoterma do tipo III, que está relacionada a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

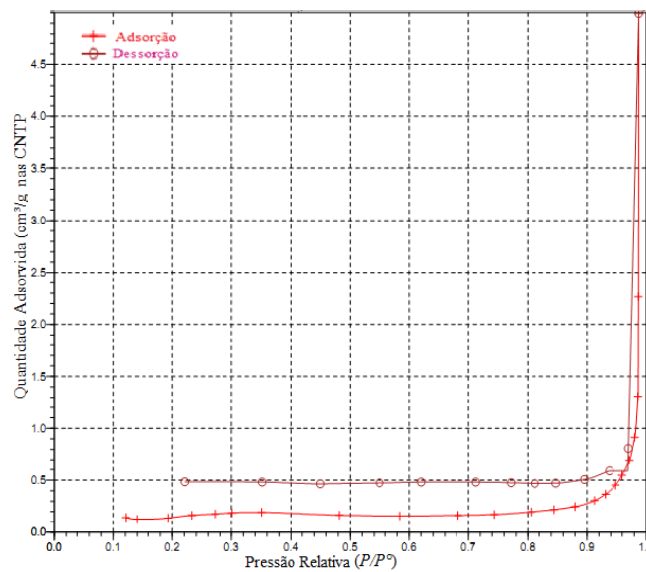


Figura 16 - Isoterma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria grossa submetido ao tratamento a vapor.

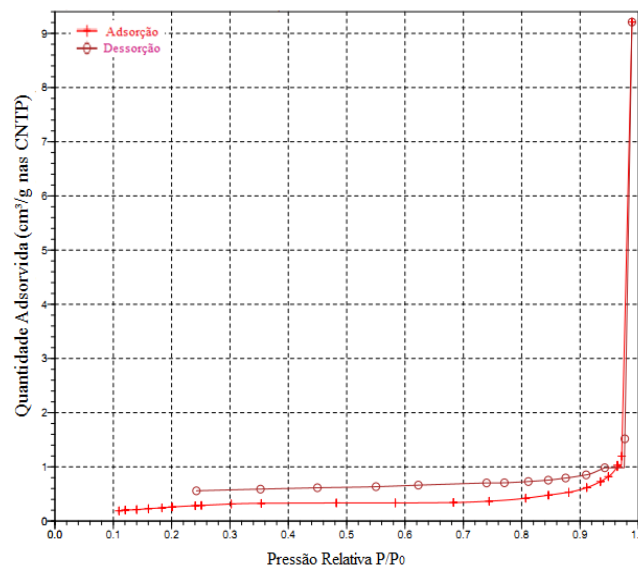


Figura 17 - Isoterma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria média submetido ao tratamento a vapor.

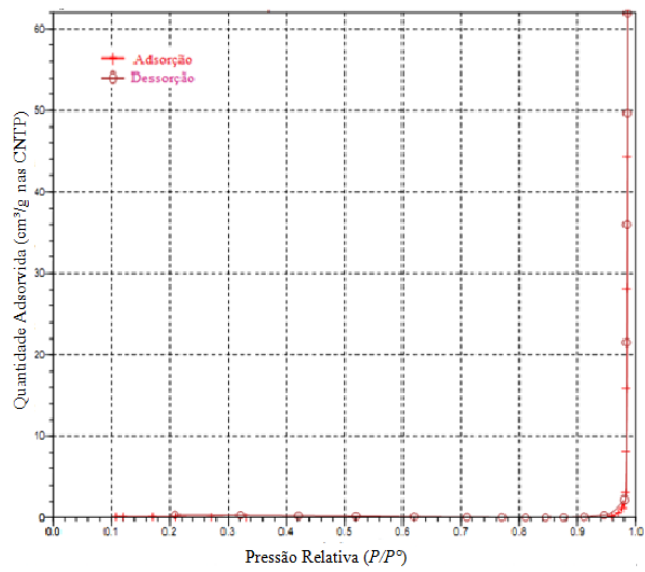


Figura 18 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria fina submetido ao tratamento a vapor.

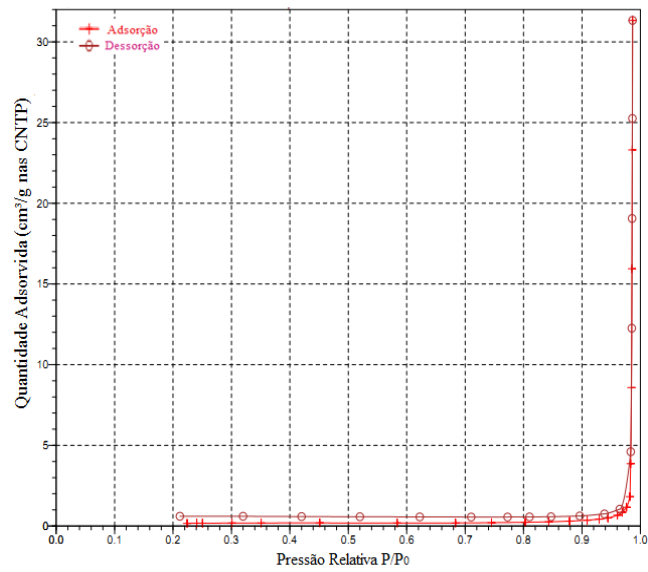


Figura 19 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria grossa submetido ao tratamento convencional.

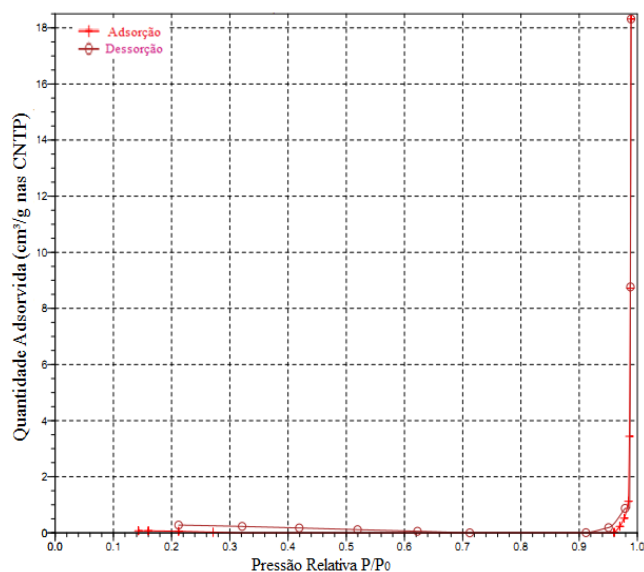


Figura 20 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria média submetido ao tratamento convencional.

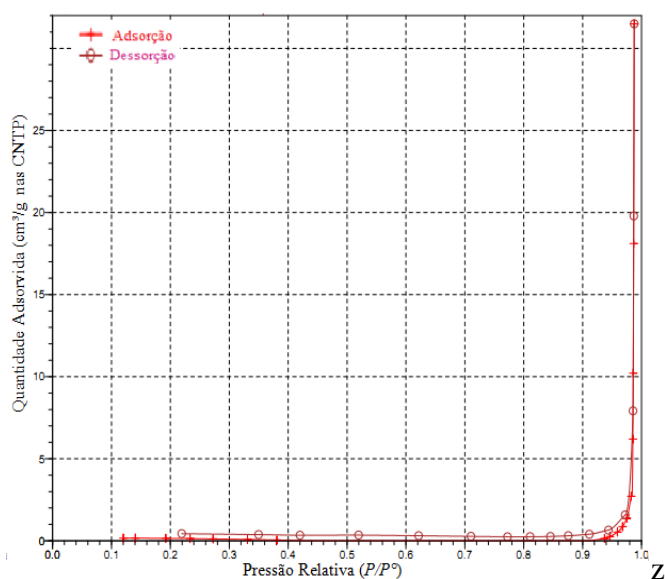


Figura 21 - Isotherma de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K obtida para o sabugo de milho de granulometria fina submetido ao tratamento convencional.

As propriedades físicas dos adsorventes utilizados encontram-se na Tabela 15. De acordo com estes dados pode-se verificar que as características físicas da argila clarificante são muito superiores às do sabugo de milho, tanto em termos de área superficial quanto de volume dos poros dos materiais. Este fato sugere que, para o mesmo processo, estes dois materiais apresentarão comportamentos distintos, como poderá ser visto mais adiante na avaliação da eficiência de despigmentação do óleo de milho. Esses dados também permitem verificar que algumas propriedades não puderam ser determinadas para o sabugo, fato que está relacionado à falta de ajuste dos dados obtidos na análise aos modelos preditivos usados pelo *software* do equipamento.

A aplicação do tratamento com vapor de água não mostra grande diferença em relação ao tratamento convencional, visto que não se observou melhora nas características físicas do

sabugo de milho, exceto para o tamanho dos poros, onde os valores desta propriedade são um pouco maiores para os sabugos submetidos ao tratamento com vapor.

Apesar da diferença entre os valores dos tamanhos dos poros dos materiais, verifica-se ainda que todos eles são classificados como mesoporos de acordo com a classificação de Gregg & Sing (1982). Esta afirmação está de acordo com a isoterma do tipo III que, ainda de acordo com o mesmo autor, é correlacionada com interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

Tabela 15 - Propriedades físicas dos adsorventes.

Material adsorvente	Tratamento	Área			Volume do poro (cm ³ /g)		Tamanho do poro (Å)	
		Superficial de BET (m ² /g)	Superficial de Langmuir (m ² /g)	Superficial Externa (t-plot) (m ² /g)	Adsorção BJH	Dessorção BJH	Adsorção BJH	Dessorção BJH
Argila clarificante	-	165,12	222,603	181,615	0,31840	0,37720	139,371	142,758
Sabugo fino	Convencional	0,3814	0,5125	-	0,00093	0,00146	457,277	403,504
	Vapor	0,2079	0,2656	-	0,00043	0,00248	543,013	443,115
Sabugo médio	Convencional	0,1167	0,4460	-	0,00030	0,00113	558,250	451,092
	Vapor	1,1398	1,9839	0,8635	0,00063	0,00099	307,388	375,981
Sabugo grosso	Convencional	-	-	-	0,00033	0,00021	490,965	387,314
	Vapor	0,5313	0,8138	0,4445	0,000733	0,00039	324,399	343,989

1.16 Determinação da Despigmentação Através de Medidas de Absorvância

Nesta seção serão apresentados todos os resultados relativos às medidas de absorvância para o óleo bruto, o óleo comercial e para todos os ensaios no modo batelada e no modo contínuo em uma coluna de leito fixo.

1.16.1 Absorvância do óleo bruto e do óleo comercial

A primeira etapa realizada foi a determinação dos níveis de absorvância do óleo bruto e do óleo comercial na faixa de comprimento de onda recomendada pela literatura (420 – 480 nm), faixa na qual os pigmentos majoritários absorvem com maior intensidade (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). Através da Figura 22 pode-se verificar que o comprimento de onda na qual os pigmentos absorvem com maior intensidade foi o de 420 nm, tanto para o óleo bruto quanto para o óleo comercial. Assim, considerou-se somente este comprimento de onda nos demais ensaios. Os valores de absorvância encontrados para o óleo bruto e comercial foram 10,65 e 0,465, respectivamente.

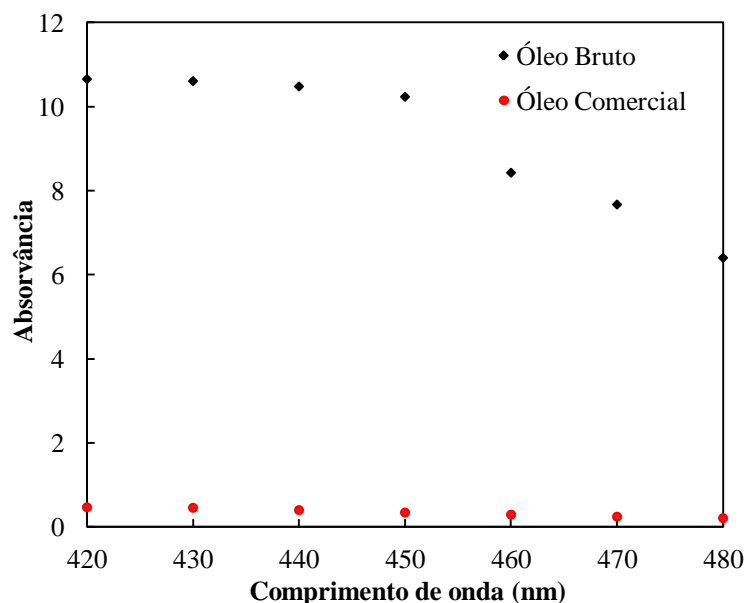


Figura 22 - Nível de absorvância dos óleos bruto e comercial na faixa de comprimento de onda de 420 a 480 nm.

1.16.2 Ensaios em batelada

Nesta subseção serão apresentados todos os resultados de despigmentação do óleo de milho operando no modo batelada. Nestes ensaios as leituras de absorvância foram realizadas nas amostras coletadas ao final de cada ensaio.

1.16.2.1 Ensaios em batelada usando argila clarificante como adsorvente para verificação do efeito da temperatura

Na Figura 23 é mostrado o resultado relativo aos ensaios de clarificação em batelada utilizando a argila como adsorvente (5% em relação à massa de óleo), variando-se unicamente a temperatura de operação. O efeito da temperatura é claramente visualizado, onde o menor

valor de absorvância foi obtido com a maior temperatura, ou seja, a argila clarificante conseguiu retirar a maior quantidade de pigmentos coloridos a 90 °C.

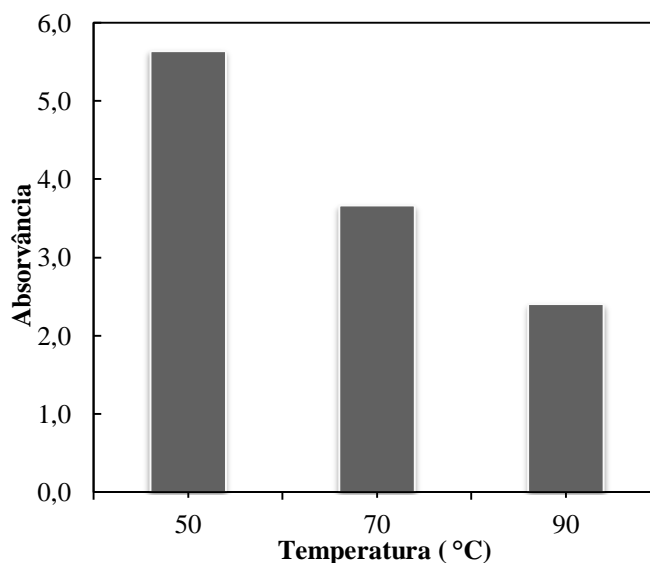


Figura 23 - Efeito da temperatura nos ensaios em batelada utilizando argila clarificante como adsorvente.

1.16.2.2 Planejamento experimental para os ensaios em batelada usando o sabugo de milho como adsorvente

O planejamento composto central (PCC) foi utilizado para verificar o efeito de três variáveis independentes: temperatura, granulometria e tempo de processo. Como resposta a essas variáveis foi usado o nível de absorvância de cada ensaio. Para a realização dos experimentos, foi gerada uma matriz do planejamento com as diversas combinações entre os níveis codificados, como ilustrado na Tabela 16. Os três últimos ensaios da matriz correspondem aos pontos centrais, que são realizados com objetivo de avaliar a eficiência da repetibilidade do processo, gerando graus de liberdade suficientes para se calcular o nível de significância de cada efeito. Nesta tabela também se encontram os valores obtidos para a variável dependente, que é o nível de absorvância obtido para cada ensaio.

Tabela 16 - Matriz dos ensaios gerada para o Delineamento Composto Central (DCC), 2³ com seus níveis codificados e sua resposta.

Ensaio	Temperatura	Tempo	Granulometria	Nível de absorvância
1	-1	-1	-1	8,934
2	1	-1	-1	8,800
3	-1	1	-1	8,659
4	1	1	-1	8,322
5	-1	-1	1	9,470
6	1	-1	1	9,374
7	-1	1	1	9,150
8	1	1	1	8,265
9	0	0	0	8,797
10	0	0	0	8,698
11	0	0	0	8,628

No PCC foram considerados significativos os parâmetros com p-valores menores que 5% ($p < 0,05$). Os coeficientes de regressão e desvio padrão dos ensaios, sem excluir os termos não significativos são mostrados na Tabela 17. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,9218 e diante dos valores desta tabela podemos verificar que todas as variáveis foram significativas, com exceção das interações entre as variáveis. As variáveis, temperatura e tempo apresentaram efeitos negativos, ou seja, as passagens do nível menor para o maior destas variáveis levaram a um decréscimo de -0,1815 e -0,2728, respectivamente. Já a variável granulometria apresentou um nível de significância positivo, com a passagem do nível menor para o maior desta variável levaram a um acréscimo de 0,1930. Como o objetivo do trabalho é encontrar o menor nível de absorvância, o maior nível das variáveis temperatura e tempo e a menor granulometria foram os mais adequados neste delineamento.

Tabela 17 - Coeficiente de regressão e desvio padrão do PCC (2^3) para o nível de absorvância.

Fator	Coeficiente de regressão	Desvio Padrão	t(4)	p-valor
Média	8,8270	0,0514	171,8493	6,88E-09
(1)Temperatura	-0,1815	0,1205	-3,0134	0,0394
(2)Tempo	-0,2728	0,1205	-4,5284	0,0106
(3)Granulometria	0,1930	0,1205	3,2044	0,0328
1 x 2	-0,1240	0,1205	-2,0588	0,1086
1 x 3	-0,0637	0,1205	-1,0584	0,3495
2 x 3	-0,0845	0,1205	-1,4029	0,2333

A Tabela 18 apresenta a análise de variância ANOVA para os ensaios PCC, nesta etapa os parâmetros não significativos estatisticamente foram incorporados aos resíduos.

Tabela 18 - Análise de variância (ANOVA) do PCC (2^3) para resposta nível de absorvância.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	p-valor
Regressão	1,1567	3	0,3856	8,2101	0,0005
Resíduo	0,3287	7	0,0470		
Total	1,4854	10			

Porcentagem de variação explicada (R^2) = 0,92185; $F_{\text{tabelado}} = 4,3468$

A partir dos resultados da análise estatística percebeu-se que o valor do $F_{\text{calculado}}$ para regressão foi altamente significativo (p -valor = 0,0005) e foi aproximadamente duas vezes maior que F_{tabelado} . Desta forma, o critério de validação do modelo foi atendido, visto que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ e também por apresentar uma porcentagem de variação explicada pelo modelo de ($R^2 = 92,19\%$). A variação entre os coeficientes de regressão com todos os parâmetros (modelo com 7 parâmetros) e os coeficientes de regressão sem os parâmetros estatisticamente não significativos (modelo com 4 parâmetros) foi pequena. Desta forma, optou-se por utilizar o modelo sem os parâmetros estatisticamente não significativos, como descritos na equação a seguir.

$$Y = 8,82 - 0,1815 * \text{Temperatura} - 0,2728 * \text{Tempo} + 0,1930 * \text{Granulometria}$$

Diante da validação do modelo, verifica-se a possibilidade da construção das superfícies de respostas para definir as regiões de interesse. Através das Figuras 24, 25 e 26 pode-se concluir que os menores níveis de absorvância são alcançados com o maior tempo e temperatura de processo e a menor granulometria do sabugo de milho, oriundo do tratamento a vapor.

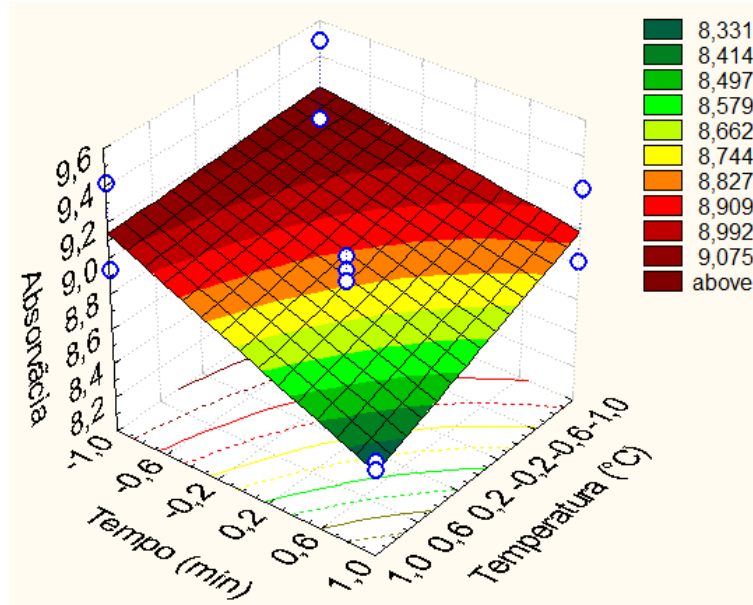


Figura 24 - Superfície de resposta para a resposta nível de absorvância em função das variáveis temperatura e tempo para os ensaios em batelada usando sabugo de milho.

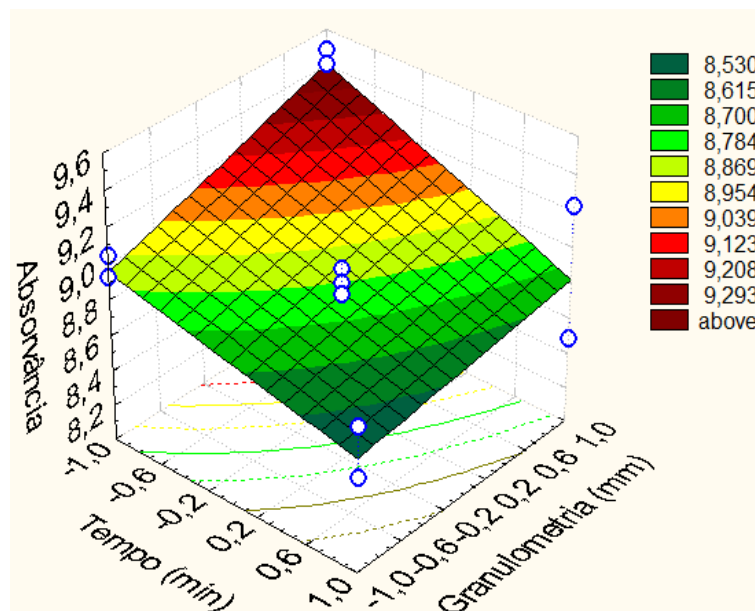
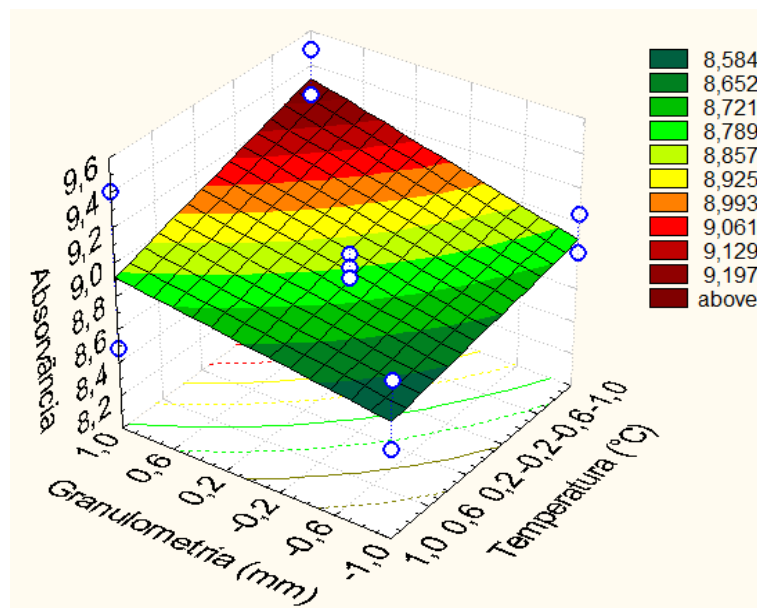


Figura 25 - Superfície de resposta para a resposta nível de absorvância em função das variáveis granulometria e tempo para os ensaios em batelada usando sabugo de milho.



B

Figura 26 - Superfície de resposta para a resposta nível de absorvância em função das variáveis temperatura e granulometria para os ensaios em batelada usando sabugo de milho.

1.16.3 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo

Nesta subseção serão apresentados todos os resultados referentes aos ensaios em modo contínuo na coluna de leito fixo. Para estas corridas foi efetuado um monitoramento da despigmentação do óleo com o decorrer do tempo. Em todos os ensaios na coluna, o tempo para a primeira coleta corresponde ao intervalo de tempo decorrido entre o acionamento da bomba e a coleta dos primeiros 15 mL de óleo na saída da coluna preenchida com adsorvente.

1.16.3.1 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando argila clarificante

Foram traçadas curvas de absorvância em função do tempo para monitorar o processo de despigmentação do óleo de milho bruto. Dessa forma, quanto menor o valor da absorvância, melhor o processo de clarificação. Todas as amostras coletadas com o decorrer do tempo foram analisadas em espectrofotômetro somente no comprimento de onda de 420 nm, que é a faixa onde os pigmentos majoritários absorveram com maior intensidade.

Na Figura 27 temos o monitoramento do processo contínuo realizado na coluna preenchida com a argila clarificante intercalada com pérolas de vidro relativo aos ensaios 1, 2, 3 e 4. Nestes primeiros ensaios foi verificado o efeito da temperatura do óleo na entrada da coluna de adsorção.

Neste processo notou-se a ocorrência de um fenômeno oposto ao relatado pela maioria dos trabalhos existentes na literatura, onde é encontrada uma taxa máxima adsorvida na primeira coleta, e isso é justificado pelo fato do adsorvente estar com todos os poros livres e consegue adsorver com maior intensidade. Já neste trabalho, essa taxa máxima adsorvida ocorre depois de um determinado tempo como é ilustrado na Figura 27. Isso porque o óleo precisa de um determinado tempo de contato com a argila para sofrer o processo de clarificação. Neste processo, provavelmente o óleo percorreu caminhos preferenciais formados no início da operação da coluna, que foram eliminados com o tempo através da compactação do leito de adsorvente.

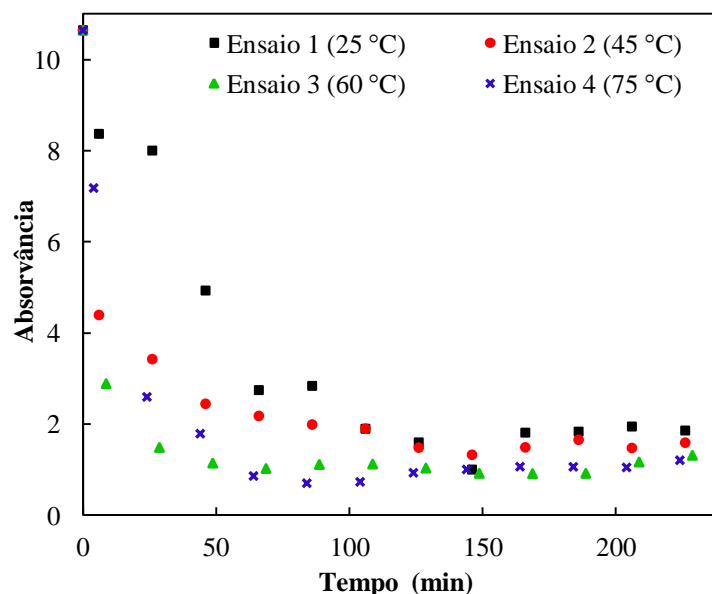


Figura 27 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 1, 2, 3 e 4 no comprimento onda de 420 nm.

Enquanto o leito não se encontra totalmente compactado, verifica-se uma queda constante no valor de absorvância em todos os ensaios e, quando a eliminação de caminhos preferenciais é concluída, os níveis de absorvância mantêm-se relativamente constantes, como se pode observar a partir de 100 minutos de operação, aproximadamente. Após esse período a tendência do processo é sofrer uma ação inversa, o adsorvente tende a se saturar e o branqueamento do óleo é prejudicado, assim os níveis de absorvância tendem a crescer. Esse seria o chamado fenômeno de ruptura do leito, onde o adsorvente perde seu efeito branqueador. Entretanto, neste trabalho, para a maioria dos ensaios essa ruptura do leito não pode ser concretizada, pois a compactação do leito era tamanha que a potência fornecida pela bomba não era suficiente para continuar bombeando o óleo através da coluna.

Através da Figura 27 também se pode verificar um efeito positivo com o aumento da temperatura, visto que a absorvância diminui mais rapidamente nas temperaturas de 60 e 75 °C. Outro fato importante que se pode ressaltar é que, este processo em modo contínuo conseguiu atingir níveis de absorvância menores do que no processo em batelada, o que nos indica a viabilidade deste modo de operação. Outra vantagem deste processo em relação à batelada são os custos operacionais, enquanto em modo contínuo utilizou-se como variável operacional a temperatura, o processo em batelada necessita de várias outras variáveis como, agitação, vácuo, temperatura e o gás nitrogênio.

Pode-se destacar, ainda, que a capacidade adsortiva desta argila clarificante é alta, visto que em um período de quase quatro horas de operação continua, não foi verificado o seu ponto de saturação. O ideal seria manter a operação da coluna até ocorrer a saturação do material, porém devido à restrição operacional da bomba, as coletas só puderam ser realizadas até o tempo de 230 minutos, aproximadamente. A determinação do tempo de saturação é um parâmetro essencial para a realização de um estudo completo de custo e viabilidade do processo.

A grande dificuldade deste ensaio está relacionada à alta perda de carga ocasionada pelas camadas de argila clarificante. Pelo fato de a argila ser um pó de granulometria muito fina ($2,0 \times 10^{-2}$ mm), o óleo sofreu muita resistência ao atravessar todo leito da coluna, mesmo com a utilização da pérola de vidro, o que resultou em níveis elevados de pressão no interior da coluna. Por este motivo muitos ensaios tiveram que ser interrompidos.

Outra consequência foi que a vazão de óleo no fundo da coluna (produtividade do processo contínuo) foi drasticamente prejudicada com o aumento da pressão, este efeito está ilustrado nas Figuras 28 a 31 a seguir, onde as variáveis vazão de óleo e pressão de operação apresentaram comportamentos semelhantes nos quatro ensaios devido ao efeito de compactação do leito e o consequente aumento na perda de carga.

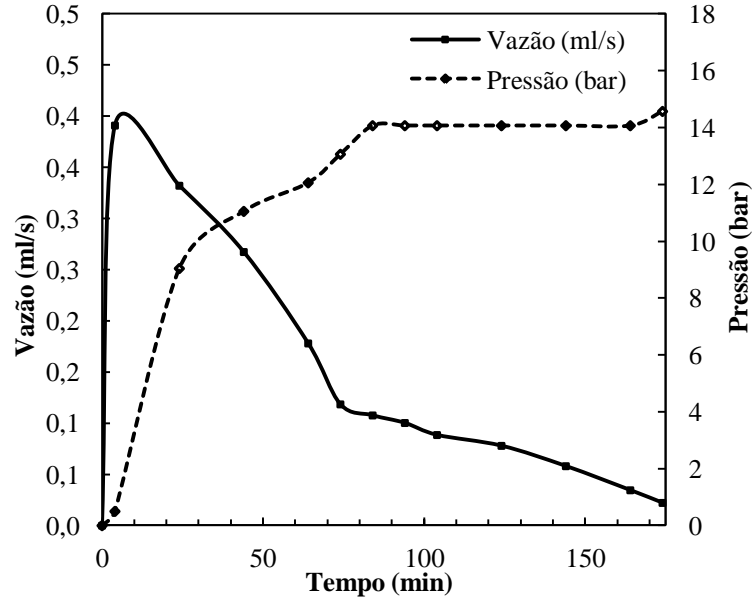


Figura 28 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 1, usando argila clarificante à 25 °C.

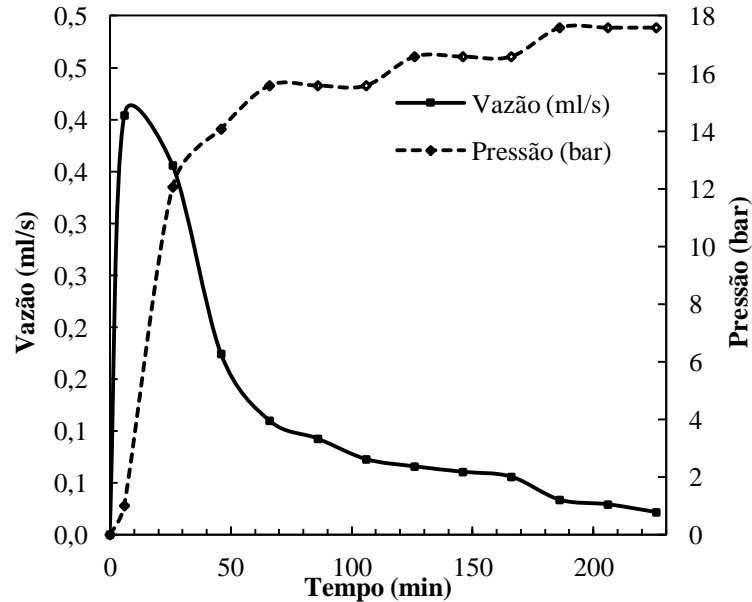


Figura 29 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 2, usando argila clarificante à 45 °C.

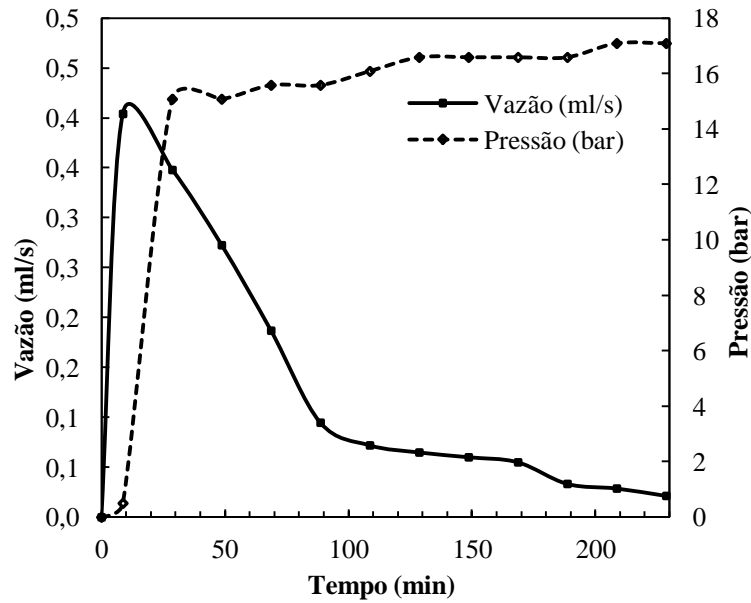


Figura 30 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 3, usando argila clarificante à 60 °C.

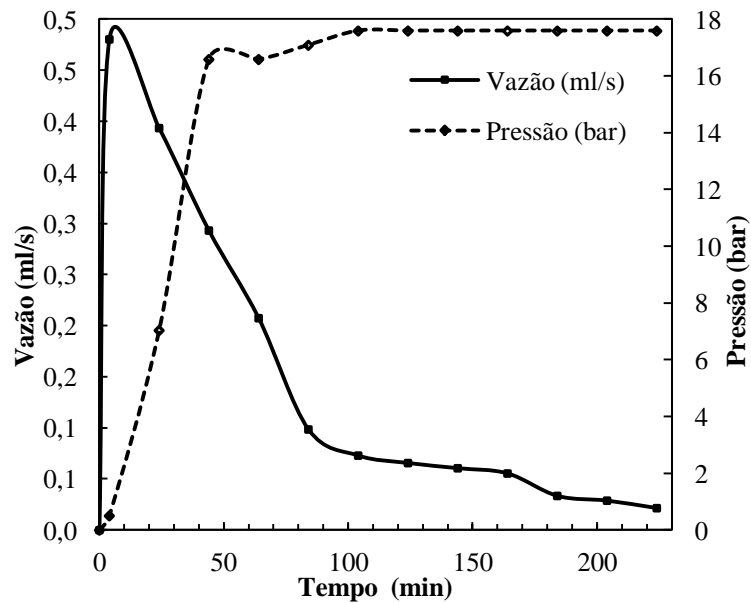


Figura 31 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 4, usando argila clarificante à 75 °C.

A análise das curvas apresentadas de pressão e vazão referentes aos ensaios 1 a 4, permite concluir que todos os ensaios realizados na coluna preenchida com argila e pérola de vidro sofreram aumento de pressão no interior da coluna ao longo da operação devido ao aumento de compactação do leito. Este efeito pode ser deduzido quando se verifica que a vazão de óleo através da coluna diminui de modo inversamente proporcional ao aumento da pressão no leito. Este comportamento reforça a hipótese da existência de caminhos preferenciais no início da operação, que foi utilizada para explicar o comportamento aparentemente inesperado do processo de clarificação do óleo de milho observado na Figura 27.

1.16.3.2 Análise estatística dos ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando argila clarificante

Os dados referentes aos ensaios 1, 2, 3 e 4 foram submetidos à análise da variância e as médias dos fatores foram comparadas por diferença mínima significativa pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. O *software* utilizado nestas análises foi o *Excel* e o fator avaliado foi o nível de absorvância com o decorrer do tempo de cada ensaio.

Na Tabela 19 são mostrados os resultados relativos ao monitoramento dos ensaios 1, 2, 3 e 4 realizados no comprimento onda de 420 nm, onde as letras maiúsculas indicam a significância entre os quatro tratamentos e as letras minúsculas revelam a significância das médias de absorvância de acordo com o fator tempo de cada ensaio. Uma ordem alfabética foi adotada para relacionar os valores em ordem decrescente de níveis de absorvância.

Tabela 19 - Níveis de absorvância encontrados no monitoramento dos ensaios 1, 2, 3 e 4 no comprimento de onda de 420 nm.

Coletas	Ensaio 1 (25 °C)	Ensaio 2 (45 °C)	Ensaio 3 (60 °C)	Ensaio 4 (75 °C)
Início	10,653 ^a	10,653 ^a	10,653 ^a	10,653 ^a
1	8,375 ^{Ab}	4,398 ^{Cb}	2,892 ^{Db}	7,185 ^{Bb}
2	8,008 ^{Ac}	3,431 ^{Bc}	1,491 ^{Dc}	2,601 ^{Cc}
3	4,936 ^{Ad}	2,449 ^{Bd}	1,147 ^{Df}	1,794 ^{Cd}
4	2,851 ^{Ae}	2,183 ^{Be}	1,028 ^{Cg}	0,864 ^{Dj}
5	2,843 ^{Af}	1,994 ^{Bf}	1,118 ^{Ch}	0,708 ^{DI}
6	1,904 ^{Ah}	1,904 ^{Ag}	1,127 ^{Bg}	0,736 ^{Ck}
7	1,605 ^{Am}	1,487 ^{Bk}	1,038 ^{Ci}	0,936 ^{Di}
8	1,706 ^{Al}	1,331 ^{Bm}	0,922 ^{Dk}	1,009 ^{Ch}
9	1,817 ^{Ak}	1,493 ^{Bj}	0,916 ^{DI}	1,068 ^{Cf}
10	1,839 ^{Aj}	1,659 ^{Bh}	0,923 ^{Dk}	1,066 ^{Cf}
11	1,951 ^{Ag}	1,480 ^{Bl}	1,172 ^{Ce}	1,054 ^{Dg}
12	1,863 ^{Ai}	1,597 ^{Bi}	1,319 ^{Cd}	1,211 ^{De}

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

Através da análise estatística do teste de Tukey foi possível verificar que todos os quatro ensaios são significativamente diferentes. Notavelmente os ensaios 3 e 4 alcançaram os menores níveis de absorvância, sendo assim mais eficientes que os ensaios 1 e 2. O ensaio 4 se destacou, por atingir o menor valor de absorvância (0,708) logo na quinta coleta, tendo um pequeno acréscimo nas coletas seguintes, o que pode ser justificado pelo fato da ocorrência de um pequeno vazamento na mangueira de alimentação de óleo bruto. Por este motivo, o fluxo de óleo teve que ser interrompido e, muito provavelmente, o resultado deste ensaio foi prejudicado.

Em relação ao fator tempo verifica-se também que quase todos diferem significativamente entre si, sofrendo grandes variações no início do processo. Ao final do processo verificaram-se níveis de absorvância bastante próximos, porém, ainda assim, são considerados estatisticamente diferentes ($p < 0,05$). Os maiores níveis de branqueamento foram atingidos na sétima coleta para o ensaio 1 (1,605), oitava coleta para o ensaio 2 (1,331), nona coleta no ensaio 3 (0,916) e quinta coleta para o ensaio 4 (0,708). Dessa forma o ensaio que

conseguiu chegar mais próximo do nível de absorvância do óleo comercial foi o 4, realizado a 75 °C.

1.16.3.3 Ensaio em modo contínuo em coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e de sabugo de milho submetidos ao tratamento a vapor

Para testar o poder adsorptivo do sabugo de milho e também tentar solucionar o problema da alta perda de carga no interior da coluna, foram realizados ensaios utilizando misturas de argila clarificante e sabugo de milho com tratamento a vapor. Desta forma variou-se a massa dos adsorventes intercalando-se camadas destes dois materiais no leito da coluna. O monitoramento dos ensaios 5 e 6, empregando esse tratamento com camadas intercaladas, está descrito na Figura 32.

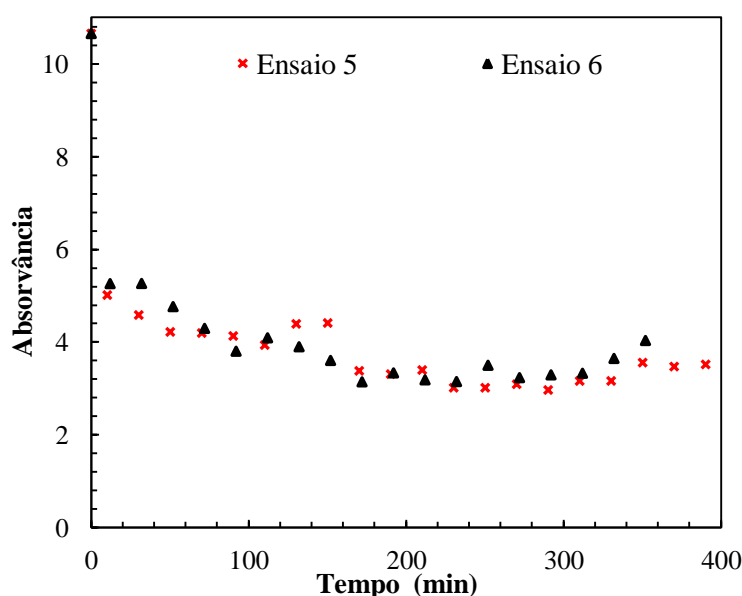


Figura 32 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 5 e 6 realizado no comprimento onda de 420 nm.

Pode-se observar através das duas curvas que esses dois ensaios obtiveram comportamento bastante similar em relação aos níveis de absorvância encontrados nas coletas com o decorrer do tempo. A grande diferença entre esses dois ensaios foi que no ensaio 5 utilizou-se uma quantidade relativamente menor de argila, aumentando-se a de sabugo em relação ao ensaio 6 (ver Tabela 10 na seção 1.11.2). Este resultado foi bastante satisfatório, visto que o aumento das camadas de sabugo e a redução de camadas de argila possibilitaram uma menor perda de carga no leito da coluna, o que por sua vez aumentou um pouco a vazão do óleo clarificado no fundo da coluna. Em virtude deste rearranjo de camadas, o ensaio 5 foi considerado o melhor ensaio em termos de maior tempo de processo, alcançando um período de 5 horas e 50 minutos de fluxo ininterrupto. O efeito de clarificação foi notório em ambos os ensaios, mas ainda assim não atingiu o nível de absorvância do óleo comercial.

Assim como a maioria dos ensaios realizados na coluna de leito fixo, os ensaios 5 e 6 também sofreram o efeito de compactação do leito, que ocorreu com o decorrer do tempo. No início do processo o óleo provavelmente encontrou caminhos preferenciais, assim o tempo de contato com o adsorvente não foi suficiente para adsorver os pigmentos do óleo. Com o decorrer do tempo, o leito ficou mais compactado e o contato do óleo com o adsorvente mais intenso, o que resultou na redução dos níveis de absorvância do óleo. Esta hipótese é coerente

com as condições verificadas experimentalmente na variação da vazão de escoamento de óleo ao longo do tempo, cujos maiores valores foram verificados no início da operação, assim como no comportamento oposto para os valores de pressão. Tais observações podem ser verificadas nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

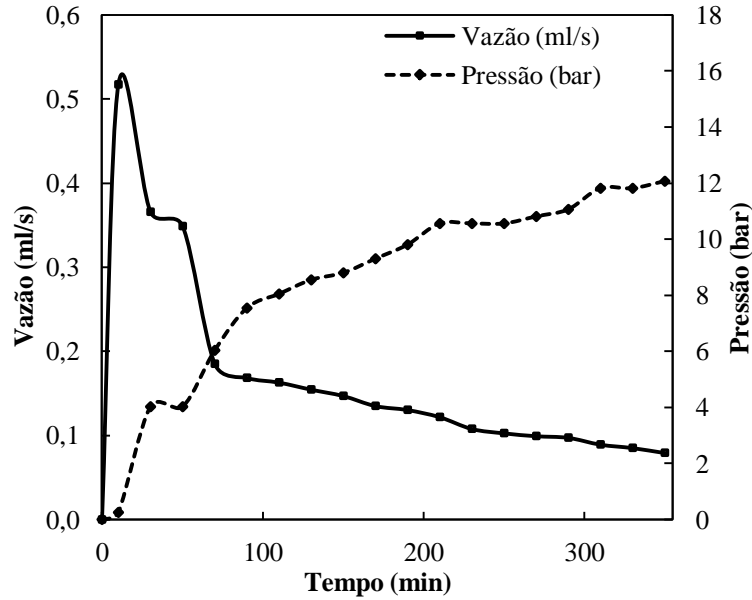


Figura 33 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 5.

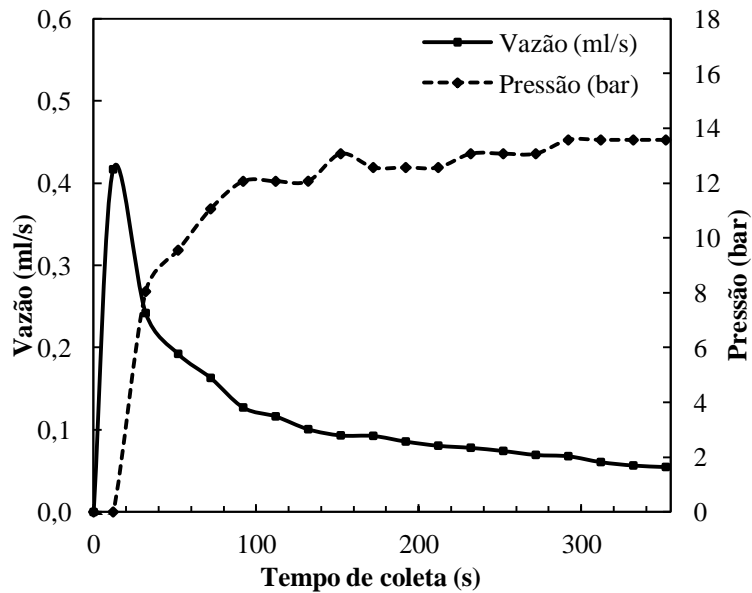


Figura 34 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 6.

Os ensaios 7 e 9 também se distinguiram em termos de quantidade de massa de argila clarificante e o rearranjo das camadas no leito. No ensaio 7 utilizou-se 70 g de argila e 160 g de sabugo misto e no ensaio 9, 45 g de argila, 200 g de sabugo médio e 10 camadas de 30 g de pérola de vidro. Analisando as curvas da Figura 35 observa-se menores valores de absorvância para o ensaio 7 em quase todas as coletas, resultado coerente com o esperado, considerando o maior teor de argila presente em suas camadas. Em comparação aos outros

ensaios usando misturas de argila e sabugo, observa-se que estes dois tratamentos resultaram nos maiores níveis de absorvância, sendo desta forma os menos eficientes no branqueamento do óleo de milho.

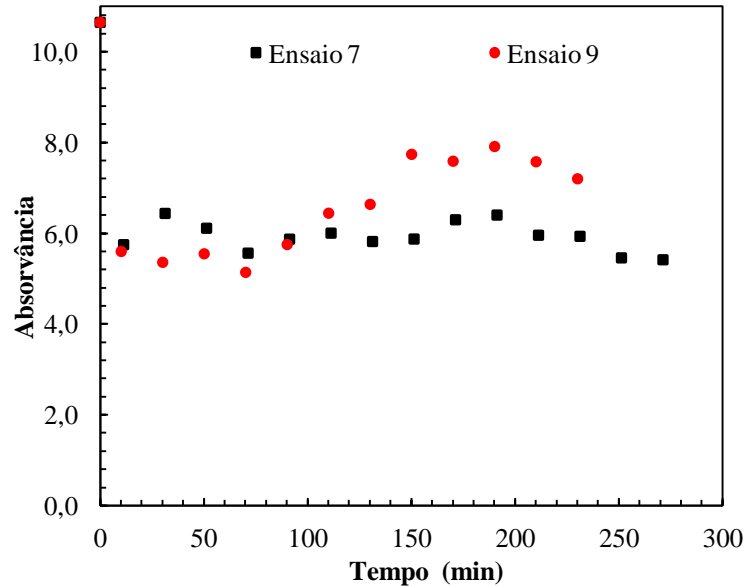


Figura 35 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 7 e 9 realizado no comprimento onda de 420 nm.

Em relação à vazão de coleta das amostras, o ensaio 7 atingiu valores relativamente maiores do que o ensaio 9, fato justificado pela maior perda de carga do último no interior da coluna ao longo de todo processo. Este comportamento é ilustrado pelas Figuras 36 e 37, onde podem ser comparados os valores de pressão e vazão para os dois ensaios.

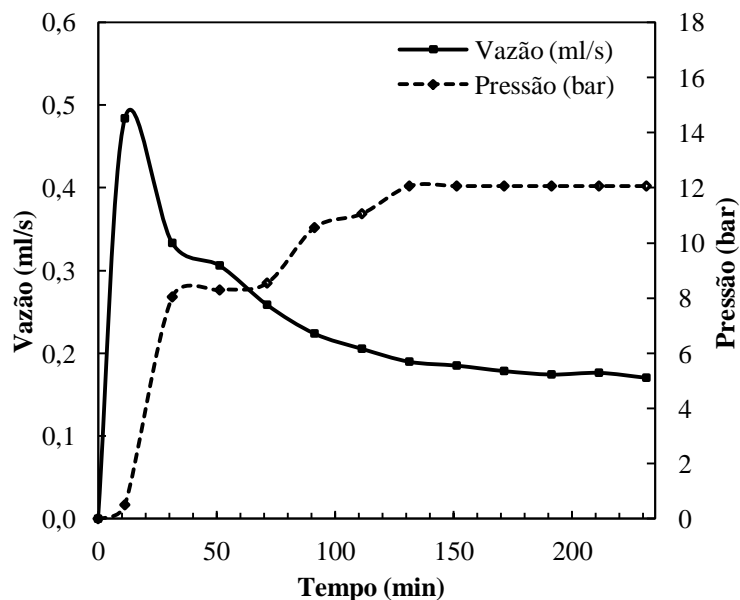


Figura 36 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 7.

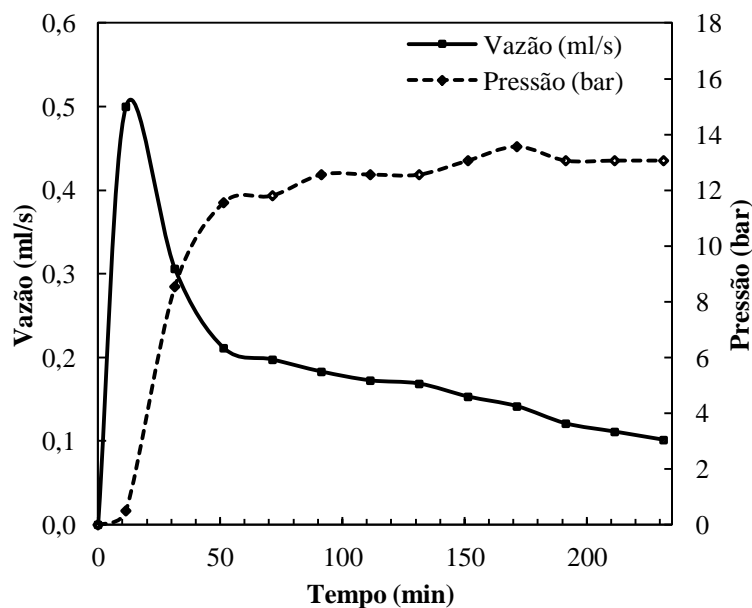


Figura 37 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 9.

O alto nível de compactação do leito encontrado no ensaio 9 pode ser explicado pelo fato da argila ser um pó muito fino, e o rearranjo com sabugo médio e pérola de vidro que é um material muito denso, dificultou a passagem de óleo pela coluna. Apesar dessa alta compactação do leito, o ensaio 9 apresentou níveis de absorvância altos, evidenciando um baixo rendimento no branqueamento do óleo de milho, este fato certamente está relacionado com a pequena quantidade de argila clarificante utilizada neste ensaio quando comparada aos outros ensaios já citados.

Através da análise da Figura 38, percebe-se claramente que o ensaio 8 se destaca em relação aos demais, visto que alcançou os menores níveis de absorvância, os quais foram muito próximos aos valores de absorvância do óleo refinado do comércio. Neste ensaio utilizou-se a maior quantidade de argila clarificante, o que justifica a maior eficiência de clarificação, visto que a argila é um adsorvente adequado ao processo. Infelizmente a operação deste ensaio teve que ser interrompida na décima coleta pela ocorrência de um vazamento na entrada da coluna, assim não foi mais possível avaliar o desempenho desse sistema, que apresentava grande poder de clarificação.

No ensaio 10 utilizou-se o sabugo de granulometria fina e uma pequena quantidade de argila (3 g em cada camada). Neste ensaio o óleo encontrou muita dificuldade para atravessar a coluna, visto que foram necessários 42 minutos e 25 segundos para que fosse coletada a primeira amostra. O experimento sofreu um processo inverso ao ocorrido em todos os ensaios anteriores, e o motivo foi o fato do leito estar muito compactado e a pressão estabelecida na primeira coleta foi muito alta em comparação aos outros ensaios, sofrendo uma pequena queda com o decorrer do tempo. Diante disso, a vazão foi menor no início e, mesmo com a diminuição da pressão, a vazão pouco aumentou e se manteve estabilizada até o final do experimento. Verificou-se que depois que o óleo conseguiu atravessar o leito, que estava muito compactado, a bomba conseguiu manter o fluxo de óleo constante no interior da coluna. Esta compactação no início da operação provavelmente se deveu à inexistência de caminhos preferências, fato que explicaria a primeira coleta mais clarificada.

Outra possível explicação complementar seria que, devido a pouca quantidade de argila presente, a saturação do leito ocorreu rapidamente e como a capacidade de adsorção do sabugo de milho (componente majoritário deste leito) é muito inferior ao da argila, o poder

clarificante do leito diminuiu rapidamente, seguindo uma tendência crescente até a última coleta, com a absorvância próxima à do óleo bruto.

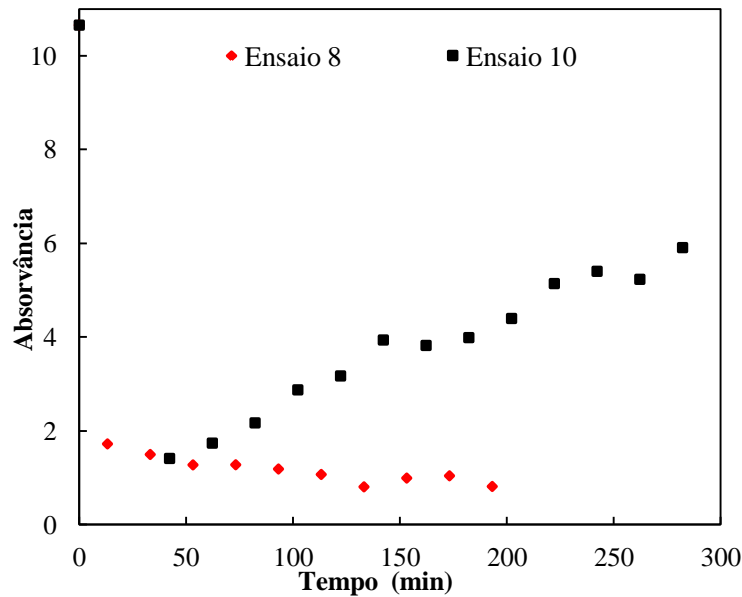


Figura 38 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 8 e 10 realizado no comprimento onda de 420 nm.

O rearranjo das camadas no ensaio 8 também proporcionou, de certa forma, um aumento na perda de carga no interior da coluna. Como consequência, ocorreu o vazamento na entrada da coluna e não foi possível coletar muitas amostras. O efeito do aumento da pressão sobre a vazão de óleo é ilustrado na Figura 39.

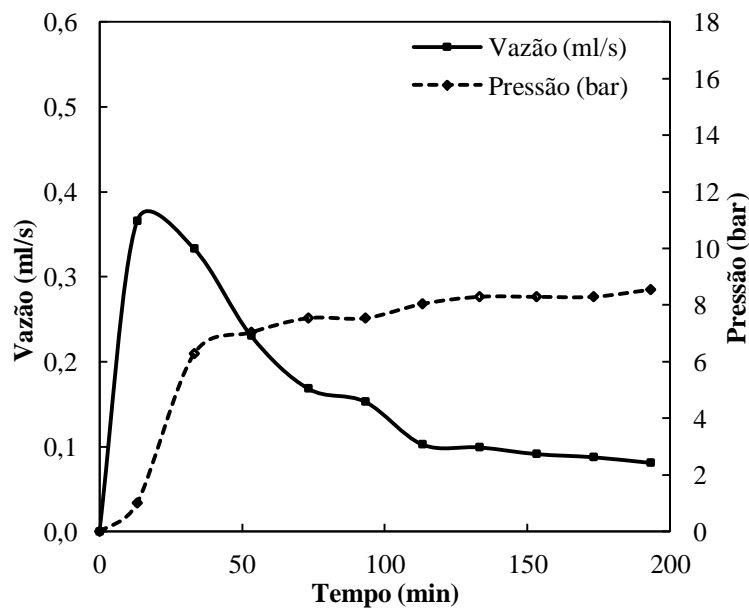


Figura 39 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 8.

O comportamento do ensaio 10, como mencionado anteriormente, passou por condições operacionais diferentes de todos os outros ensaios e é apresentado na Figura 40.

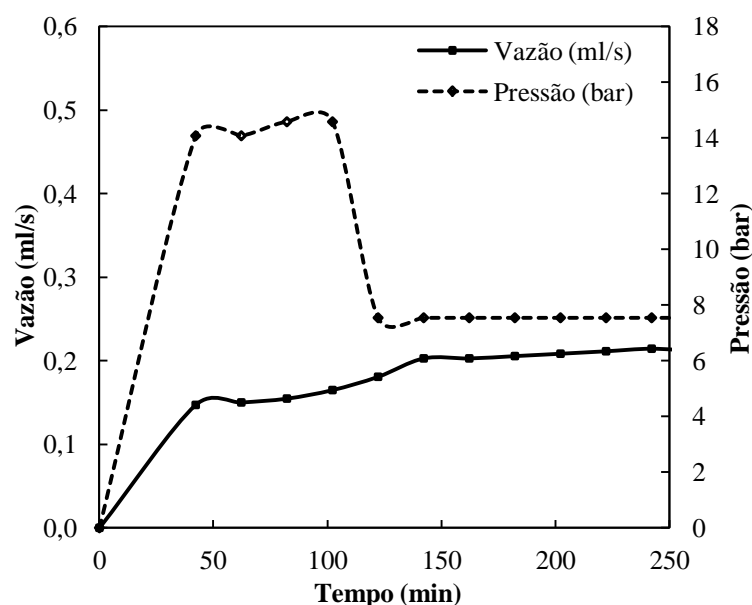


Figura 40 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 10.

Após a análise destes ensaios contendo misturas de argila e sabugo de milho, verifica-se que o adsorvente que promoveu a maior ação branqueadora foi a argila clarificante, onde foi encontrado os menores níveis de absorvância para os ensaios em que se utilizou a maior quantidade de argila. Quanto à capacidade de branqueamento destacou-se o ensaio 8, onde foi alcançado o menor nível de absorvância, bastante próximo ao nível do óleo refinado comercial. Como já comentado antes, infelizmente este ensaio não pôde ser monitorado até sua saturação devido a problemas mecânicos, mas pela sua alta eficiência de clarificação pode ser considerado altamente promissor para o processo de clarificação de óleo de milho.

Em relação aos aspectos operacionais, foi possível constatar que a utilização de camadas de sabugo de milho de granulometria mista entre as camadas de argila contribuiu para reduzir a pressão de operação da coluna, tornando a operação mais estável. A utilização deste arranjo de adsorventes no leito fixo permitiu a operação ininterrupta da coluna por mais de 5 horas de processo, como foi o caso dos ensaios 5 e 6.

1.16.3.4 Análise estatística dos ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e de sabugo de milho de tratamento a vapor

Todos os ensaios realizados na coluna de leito fixo contendo misturas de argila e sabugos de milho em camadas intercaladas foram submetidos à análise estatística pelo Teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Foram avaliadas a diferença mínima significativa entre os ensaios 5 a 10 e também a diferença dos valores de absorvância encontrados nas coletas de cada ensaio.

Todos os ensaios apresentaram diferença significativa, como já era esperado. Através da Tabela 20, pode-se ver claramente os níveis de absorvância do ensaio 8, considerado o mais eficiente em termos de branqueamento. Este conseguiu alcançar níveis bem próximos ao do óleo comercial para todas as coletas. Os ensaios 5 e 6 ocuparam um nível intermediário, onde a redução dos pigmentos foi efetuada, porém com menos intensidade que o ensaio 8. Já para os ensaios 7, 9 e 10 houve uma pequena redução dos compostos que conferem cor ao óleo, porém os valores absorvância estão ainda muito próximos ao do óleo bruto.

Em relação à primeira coleta de todos os ensaios, observou-se que o ensaio 10 apresentou o menor nível de absorvância, onde este resultado está intimamente ligado ao efeito de compactação já relatado anteriormente. Porém este efeito não permaneceu nas coletas seguintes, pois ocorreu a saturação do leito.

Os níveis de absorvância com o decorrer de cada coleta também foram considerados estatisticamente diferentes, uma vez que houve variação ao longo de todas as coletas. Os pontos na qual o efeito do branqueamento foi mais intenso estão destacados na Tabela 20. Mais uma vez, constatou-se que o ensaio 8 foi o que apresentou melhor desempenho, apresentando em todas as coletas uma alta taxa de redução dos pigmentos presentes no óleo de milho.

Tabela 20 - Níveis de absorvância encontrados no monitoramento dos ensaios 5, 6, 7 e 8 medidos no comprimento de onda de 420 nm.

Coletas	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
Início	10,65	10,65	10,65	10,65	10,65	10,65
1	5,011 ^{Db}	5,257 ^{Cb}	5,752 ^{Ak}	1,722 ^{Eb}	5,603 ^{Bj}	1,411^{Fn}
2	4,581 ^{Dc}	5,261 ^{Cb}	6,441 ^{Ab}	1,496 ^{Fc}	5,364 ^{Bl}	1,737 ^{Em}
3	4,216 ^{Df}	4,761 ^{Cc}	6,114 ^{Ae}	1,273 ^{Fd}	5,551 ^{Bk}	2,169 ^{El}
4	4,192 ^{Cg}	4,292 ^{Dd}	5,563 ^{Al}	1,277 ^{Fd}	5,143^{Bm}	2,873 ^{Ek}
5	4,128 ^{Ah}	3,800 ^{Bh}	5,874 ^{Di}	1,185 ^{Fe}	5,755 ^{Ci}	3,170 ^{Ej}
6	3,933 ^{Ei}	4,088 ^{Ce}	6,007 ^{Bf}	1,069 ^{Ff}	6,446 ^{Ah}	3,936 ^{Dh}
7	4,388 ^{Ce}	3,896 ^{Dg}	5,822 ^{Bj}	0,805^{Fg}	6,641 ^{Ag}	3,820 ^{Ei}
8	4,408 ^{Cd}	3,601 ^{Ej}	5,877 ^{Bi}	0,992 ^{Fh}	7,742 ^{Ac}	3,987 ^{Dg}
9	3,376 ^{Dn}	3,139^{Er}	6,301 ^{Bd}	1,041 ^{Fg}	7,591 ^{Ad}	4,395 ^{Df}
10	3,306 ^{Eo}	3,332 ^{Di}	6,406 ^{Bc}	0,813 ^{Fi}	7,915 ^{Ab}	5,139 ^{Ce}
11	3,394 ^{Dm}	3,183 ^{Ep}	5,960 ^{Bg}		7,579 ^{Ae}	5,401 ^{Cc}
12	3,012 ^{Er}	3,145 ^{Dq}	5,937 ^{Bh}		7,205 ^{Af}	5,230 ^{Cd}
13	3,012 ^{Dr}	3,497 ^{Ck}	5,462^{Bm}			5,906 ^{Ab}
14	3,088 ^{Cq}	3,229 ^{Bo}	5,420 ^{Aa}			
15	2,964^{Bs}	3,290 ^{An}				
16	3,158 ^{Bp}	3,324 ^{Am}				
17	3,158 ^{Bp}	3,644 ^{Ai}				
18	3,555 ^{Bj}	4,031 ^{Af}				
19	3,468 ^l					
20	3,515 ^k					

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

1.16.3.5 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando sabugo de milho submetido ao tratamento convencional

Os níveis de absorvância encontrados para os ensaios 11, 12, 13 e 14, realizados com a coluna preenchida com sabugo submetido ao tratamento convencional, variando-se a

granulometria do material adsorvente (misto, fino, médio e grosso), encontram-se na Figura 41.

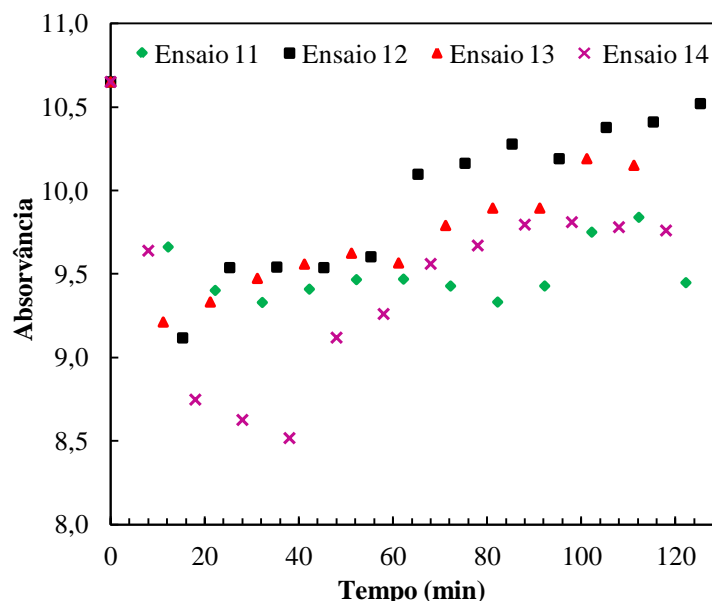


Figura 41 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 11, 12, 13 e 14 usando sabugo de milho submetido ao tratamento convencional realizado no comprimento onda de 420 nm.

Através do monitoramento do processo observou-se uma pequena redução da quantidade de pigmentos presentes nas amostras coletadas no início da operação. Isso porque, assim como foi descrito para os ensaios em batelada, este material possui propriedades físicas inferiores ao da argila e, conseqüentemente, o seu poder de clarificação é bem menor que a terra clarificante.

Outro motivo que levou o processo a ser desfavorável foi o fato de todos os ensaios serem conduzidos à temperatura ambiente, tendo em vista que a temperatura foi classificada como um efeito positivo nos ensaios em batelada.

Pode ser verificado através das curvas de absorvância que os sabugos de tratamento convencional conseguiram atingir uma pequena redução nos níveis de absorvância, porém rapidamente apresentam uma tendência à saturação do leito.

Um fato muito importante nestes ensaios também foi a ocorrência de baixas pressões no interior da coluna, o que resultou em altas vazões de óleo no fundo da coluna, como ilustrado nas Figuras 42 a 45. Este fato provavelmente foi prejudicial ao processo, pois o tempo de contato entre o material adsorvente e óleo de milho foi pequeno para a ocorrência do fenômeno de adsorção. Através das curvas das condições operacionais dos ensaios 11, 13 e 14 a seguir pode-se verificar uma perda de carga mínima ocasionada no interior da coluna.

Para o ensaio 12 (Figura 43) verifica-se um pequeno aumento de pressão no interior da coluna, criando assim certo contato entre as fases sólida e líquida. Este contato é resultante de uma maior compactação do leito, visto que neste ensaio em que se utilizou sabugo de granulometria grossa foi acrescentado a maior quantidade de pérola de vidro. Mesmo com este maior tempo de contato, em comparação aos outros ensaios 11, 13 e 14, o branqueamento do óleo não foi alcançado, o que provavelmente está relacionado com as propriedades adsorptivas do sabugo de granulometria grossa, que são um pouco inferiores às outras granulometrias.

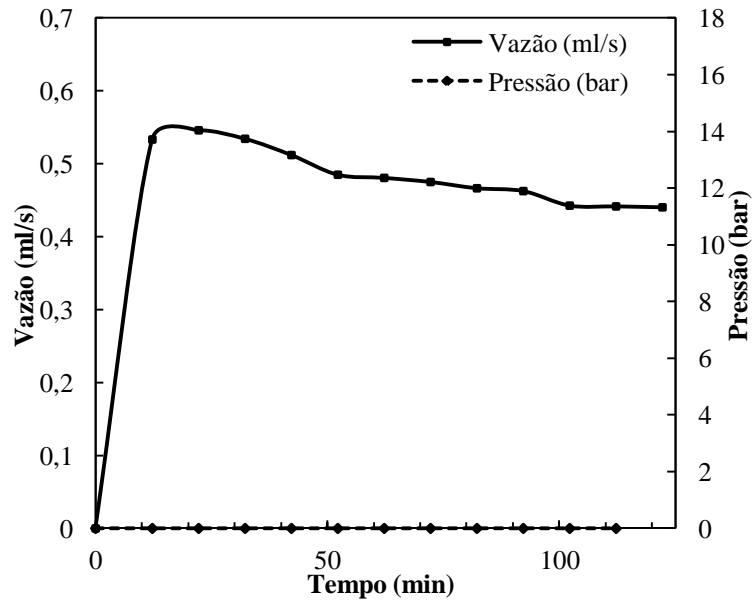


Figura 42 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 11.

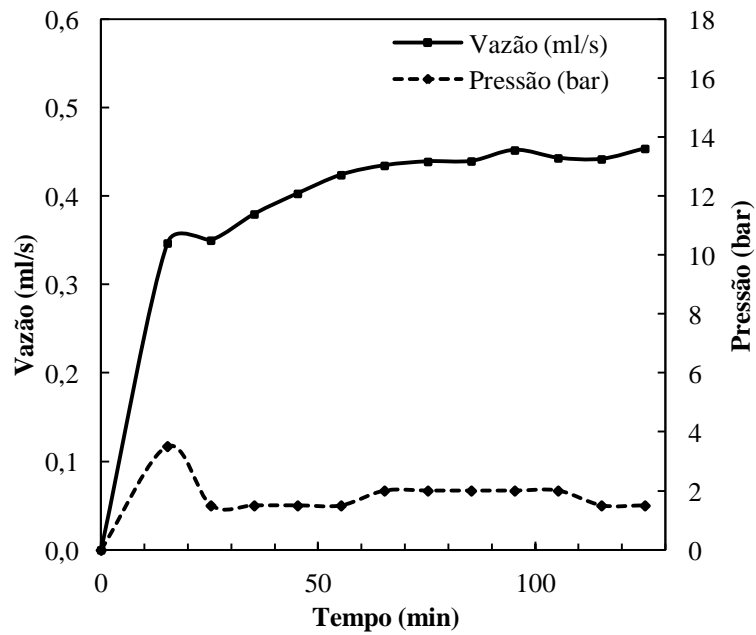


Figura 43 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 12.

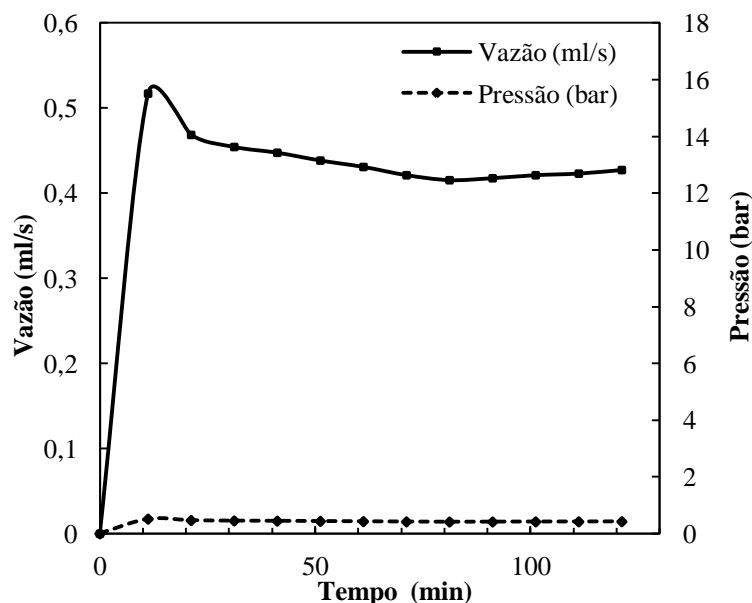


Figura 44 - Variações das condições operacionais vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 13.

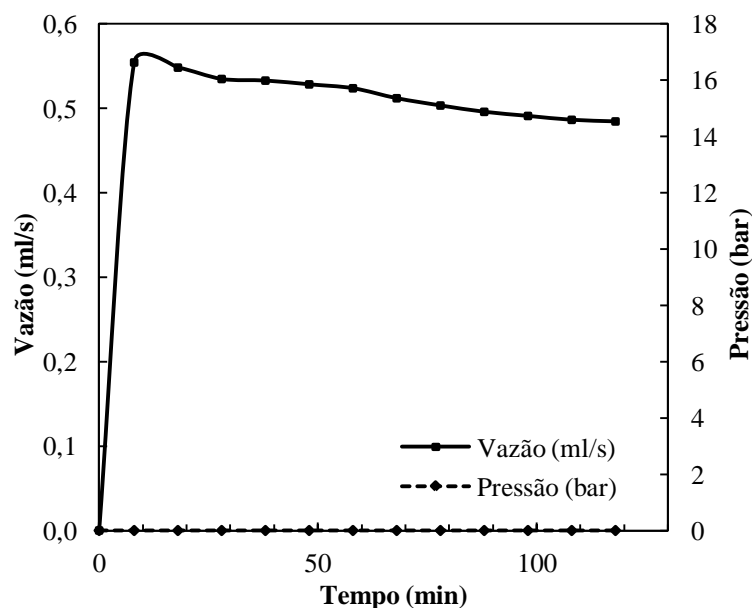


Figura 45 - Variações da vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 14.

1.16.3.6 Análise estatística dos ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando sabugo de milho submetido ao tratamento convencional

Através da aplicação do Teste de Tukey a 5% de probabilidade, verificou-se que todos os quatro ensaios são diferentes estatisticamente apresentando p-valores menores que 0,05. Para o fator tempo de cada ensaio esta diferença foi um pouco maior, onde os valores da diferença mínima foram maiores em uma ordem de grandeza. Assim como foi verificado através das curvas de absorvância, a Tabela 21 fornece dados indicando que o ensaio 14 produziu os menores níveis de absorvância para este tratamento convencional, com posterior tendência à saturação do leito. Com níveis um pouco acima do ensaio 14 se encontra o ensaio 11, onde é possível fazer uma analogia com o fato do ensaio 11 de granulometria mista conter

também certa quantidade de sabugo de granulometria fina. Os menores níveis de absorvância estão em negrito na também na Tabela 21.

Tabela 21 - Níveis de absorvância encontrados no monitoramento dos ensaios 11, 12,13 e 14 medidos no comprimento de onda de 420 nm

Coletas	Ensaio 11	Ensaio 12	Ensaio 13	Ensaio 14
Início	10,65	10,65	10,65	10,65
1	9,660 ^{Ac}	9,116 ^{Dk}	9,213 ^{Cj}	9,639 ^{Bf}
2	9,401 ^{Bi}	9,537 ^{Aj}	9,331 ^{Ci}	8,747 ^{Dj}
3	9,328 ^{Ck}	9,540 ^{Ai}	9,472 ^{Bh}	8,626 ^{Dk}
4	9,408 ^{Ch}	9,537 ^{Bj}	9,558 ^{Ag}	8,517 ^{Di}
5	9,465 ^{Ce}	9,603 ^{Bh}	9,624 ^{Ae}	9,118 ^{Di}
6	9,468 ^{Cd}	10,096 ^{Ag}	9,565 ^{Bf}	9,261 ^{Dh}
7	9,427 ^{Dg}	10,163 ^{Af}	9,791 ^{Bd}	9,560 ^{Cg}
8	9,331 ^{Dj}	10,277 ^{Ad}	9,893 ^{Bc}	9,671 ^{Ce}
9	9,427 ^{Dg}	10,190 ^{Ae}	9,895 ^{Bc}	9,795 ^{Cb}
10	9,750 ^{Db}	10,377 ^{Ac}	10,191 ^{Ba}	9,811 ^{Ca}
11	9,838 ^{Ca}	10,410 ^{Ab}	10,150 ^{Bb}	9,780 ^{Dc}
12	9,447 ^{Cf}	10,521 ^{Aa}	-	9,761 ^{Bd}

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

1.16.3.7 Ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando sabugo de milho submetido ao tratamento a vapor

Resultados semelhantes aos ensaios 11 a 14 foram encontrados para os ensaios 15, 16, 17 e 18, que se distinguiram apenas quanto ao tratamento utilizado para o sabugo de milho. Este tratamento com vapor de água não se diferenciou muito em relação ao tratamento convencional, obtendo pouca redução dos níveis de absorvância, como é demonstrado na Figura 46.

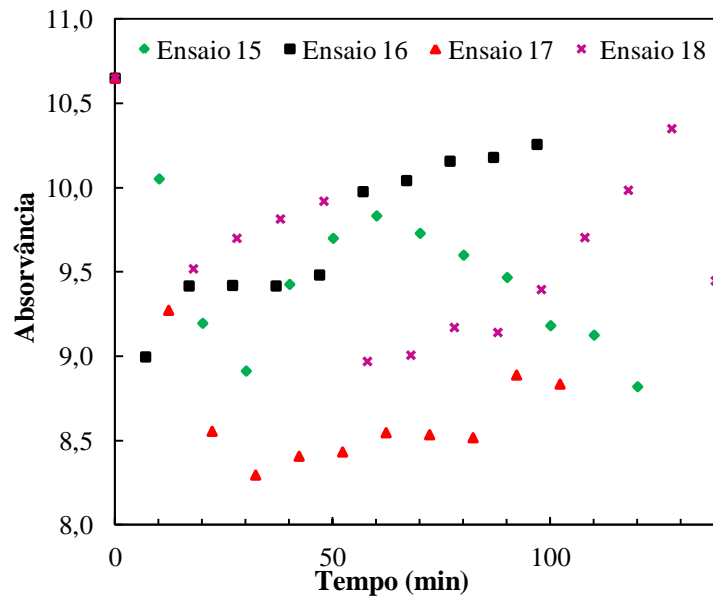


Figura 46 - Monitoramento do processo de despigmentação durante os ensaios de clarificação 15, 16, 17 e 18 usando sabugo de milho submetido ao tratamento convencional realizado no comprimento onda de 420 nm.

Neste tratamento, o ensaio que conseguiu atingir um menor nível de absorvância foi o ensaio 17, onde se empregou a granulometria de sabugo médio. Já o ensaio 16, utilizando o sabugo de granulometria fina, foi o que menos conseguiu remover os pigmentos. De modo geral, todos os ensaios seguiram uma tendência de rápida saturação com o decorrer do tempo.

Através do monitoramento realizado para os ensaios 15 a 18 contidos na Figura 46 pode-se concluir que este material adsorvente tem comportamento muito inferior ao da argila clarificante, mostrando pequenas reduções no nível de absorvância. Este fato possivelmente está relacionado com a heterogeneidade do material, tornando o comportamento bastante diversificado. O sabugo é um material de fonte orgânica e possivelmente seu efeito adsorvente em um alimento como o óleo de milho não foi efetivo. Diante disso verifica-se que os resultados encontrados não corroboram os obtidos por ROBINSON *et al.* (2002), onde se verificou que o poder adsorvente das cascas de alimentos foram superiores ao da argila clarificante no tratamento de efluente da indústria têxtil. Por outro lado, a composição química dos adsorvatos presentes no óleo de milho e no efluente têxtil pode ter sido fundamental para a disparidade dos resultados.

As variações de pressão e de vazão para os ensaios 15 a 18 são encontradas nas Figuras 47 a 50. Assim como os ensaios anteriores usando sabugo de tratamento normal, o tempo de contato para a ocorrência da adsorção foi pequeno, resultando na pequena variação na quantidade de pigmentos presentes no óleo.

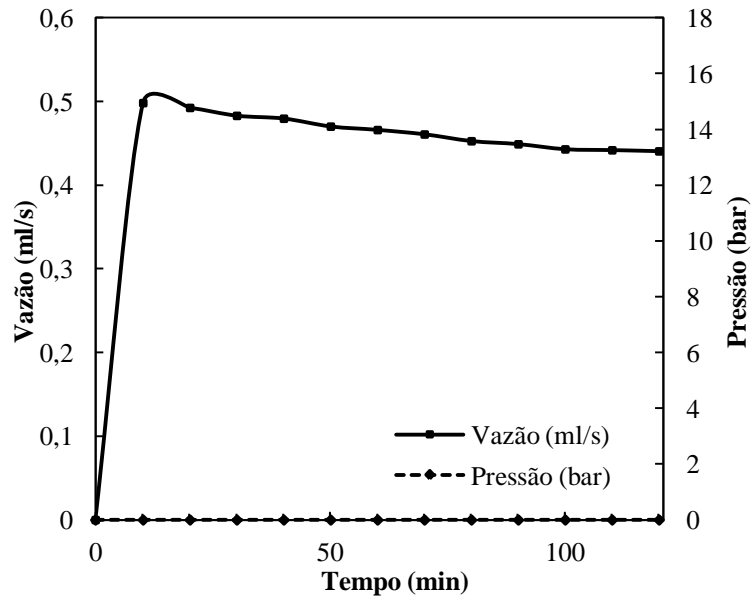


Figura 47 - Variações das condições de operação vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 15.

Assim como observado no ensaio 12, o ensaio 16 (Figura 48) também apresentou maior pressão de operação em relação aos outros ensaios usando sabugo puro, mas mesmo assim não forneceu bons resultados de clarificação, o que muito provavelmente está diretamente relacionado com o baixo poder adsortivo do material.

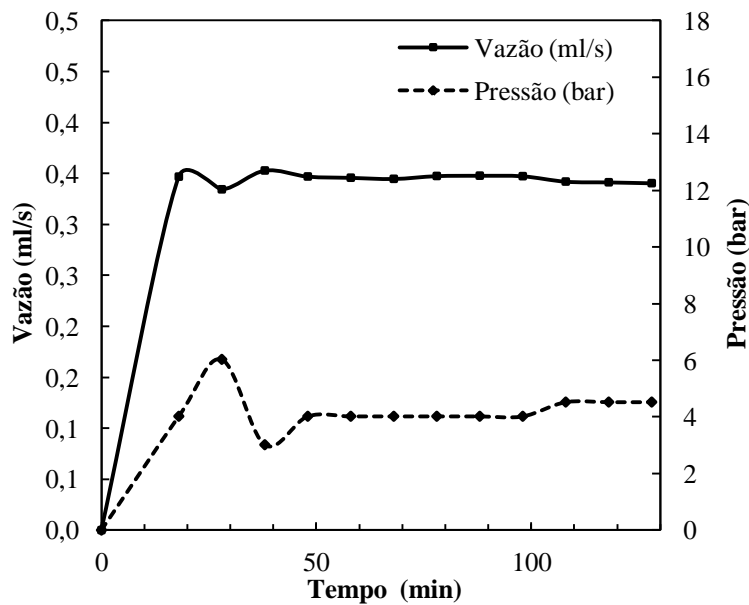


Figura 48 - Variações das condições de operação vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 16.

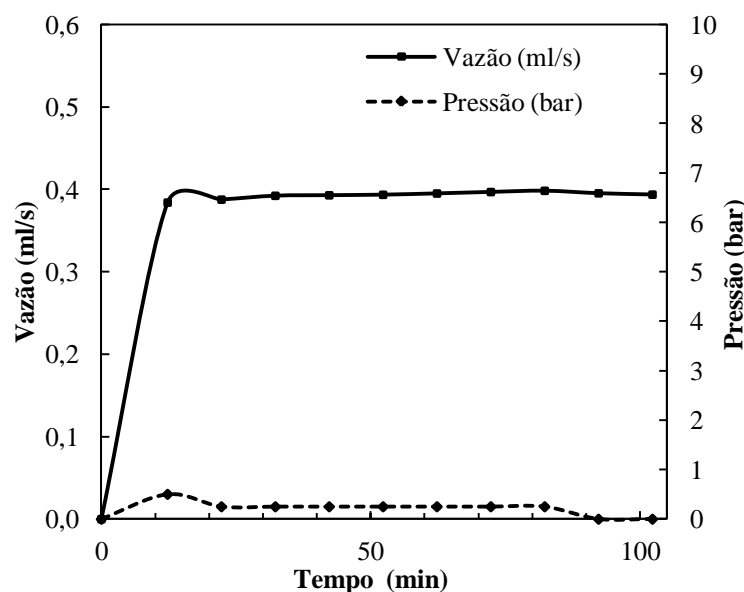


Figura 49 - Variações das condições de operação vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 17.

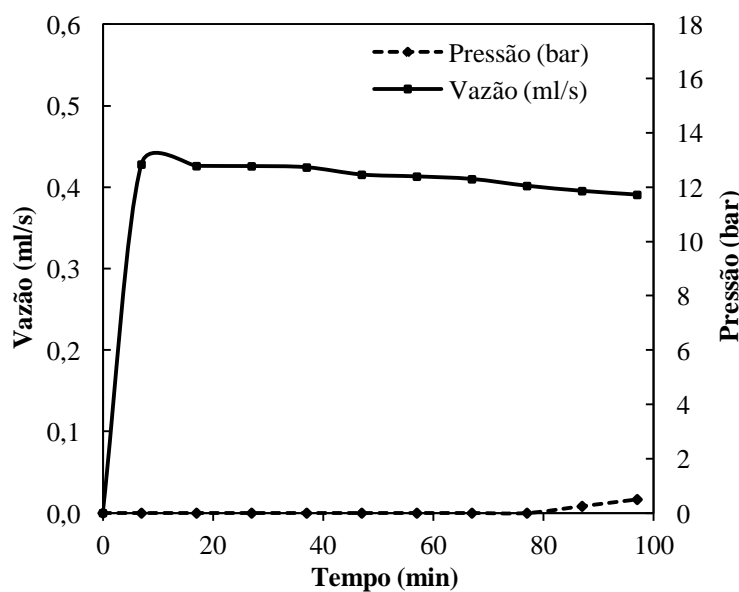


Figura 50 - Variações das condições de operação vazão e pressão no interior da coluna para o ensaio 18.

1.16.3.8 Análise estatística dos ensaios em modo contínuo em coluna de leito fixo usando sabugo de milho submetido ao tratamento a vapor

Novamente, para os ensaios na coluna preenchida com sabugos de tratamento a vapor, encontraram-se resultados estatísticos que revelaram pequenas diferenças entre as quatro granulometrias e entre os níveis de absorvância no decorrer do tempo de cada ensaio. Com este tratamento a vapor, o ensaio 17 foi o que revelou uma considerável redução dos pigmentos, pois mesmo sofrendo um acréscimo no nível de absorvância nas duas últimas coletas, permaneceu com o menor valor dentre os outros ensaios contidos na Tabela 22. O ensaio 16 foi o que menos produziu resultados de clarificação, onde novamente foi utilizado o sabugo de granulometria grossa, revelando seu baixo poder como adsorvente. Os menores níveis de absorvância estão em negrito nesta mesma Tabela.

Tabela 22 - Níveis de absorvância encontrados no monitoramento dos ensaios 15, 16, 17 e 18 medidos no comprimento onda de 420 nm.

Coletas	Ensaio 15	Ensaio 16	Ensaio 17	Ensaio 18
Início	10,650 ^a	10,650 ^a	10,650 ^a	10,650 ^a
1	10,052 ^{Ab}	8,997^{Dj}	9,273 ^{Cb}	9,519 ^{Bh}
2	9,196 ^{Ci}	9,417 ^{Bi}	8,555 ^{De}	9,7 ^{Ag}
3	8,912^{Cl}	9,421 ^{Bh}	8,296^{Dk}	9,815 ^{Ae}
4	9,427 ^{Bh}	9,417 ^{Ci}	8,408 ^{Dj}	9,92 ^{Ad}
5	9,700 ^{Ae}	9,483 ^{Bg}	8,433 ^{Di}	8,97^{Cm}
6	9,833 ^{Bc}	9,977 ^{Af}	8,547 ^{Df}	9,007 ^{Cl}
7	9,729 ^{Bd}	10,042 ^{Ae}	8,535 ^{Dg}	9,171 ^{Cj}
8	9,600 ^{Bf}	10,157 ^{Ad}	8,518 ^{Dh}	9,142 ^{Ck}
9	9,468 ^{Bg}	10,18 ^{Ac}	8,889 ^{Dc}	9,396 ^{Ci}
10	9,182 ^{Cj}	10,257 ^{Ab}	8,834 ^{Dd}	9,704 ^{Bf}
11	9,125 ^{Bk}			9,985 ^{Ac}
12	8,82 ^{Bm}			10,35 ^{Ab}

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

1.17 Parâmetros Colorimétricos

Foram medidos os valores das variações dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* para todos os ensaios em que se utilizou a argila como adsorvente. Os ensaios usando sabugo de milho não foram medidos com o colorímetro, pois estas amostras não apresentaram diferenças de cores suficientes para que o colorímetro conseguisse distinguir. Todos os resultados foram avaliados pelo Teste de Tukey com 5% de probabilidade usando o *software Excel*. As medidas foram realizadas em triplicata e nas tabelas a seguir são apresentados os valores das médias e seus relativos desvios padrões.

1.17.1 Parâmetros colorimétricos para os ensaios em batelada

Os parâmetros colorimétricos ΔL^* , Δa^* e Δb^* foram medidos para os ensaios de clarificação em batelada usando a argila como adsorvente e variando a temperatura de operação. Os dados encontrados para este ensaios são descritos na Tabela 23 e o Teste de Tukey revelou que todos os ensaios foram diferentes estatisticamente ($p < 0,05$).

Tabela 23 - Parâmetros colorimétricos ΔL^* , Δa^* e Δb^* para os ensaios em batelada usando argila como adsorvente.

Temperatura (°C)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
50	4,78±0,02 ^c	-5,17±0,03 ^a	7,04±0,07 ^c
70	6,26±0,02 ^b	-7,47±0,01 ^b	8,32±0,03 ^a
90	6,78±0,02 ^a	-9,75±0,00 ^c	7,32±0,02 ^b

O primeiro parâmetro a ser discutido é a luminosidade (ΔL^*). Como descrito na revisão de literatura, a luminosidade é um parâmetro que indica o grau da claridade do material, assim para este trabalho este parâmetro é essencial para avaliar o clareamento do óleo de milho. Pode-se observar que todos os valores de ΔL^* apresentados nesta tabela são positivos, seguindo um acréscimo com o aumento da temperatura, o que indica que o óleo ficou mais claro para o ensaio na temperatura de 90 °C. O efeito da temperatura também é verificado pelas medidas do parâmetro Δa^* , onde todos os ensaios apresentaram valores negativos, indicando que as amostras apresentaram um leve tom de verde e que os pigmentos vermelhos foram retirados durante o processo de adsorção. Quanto ao parâmetro Δb^* , o efeito da temperatura foi menos marcante, obtendo-se valores positivos que informa que as amostras ficaram mais amareladas após a adsorção.

1.17.2 Parâmetros colorimétricos para os ensaios em modo contínuo na coluna de leite fixo usando argila clarificante

Os parâmetros colorimétricos relativos aos ensaios 1, 2, 3 e 4 realizados na coluna de leite fixo variando a temperatura são apresentados nesta seção. Verificou-se através dos resultados apresentados na Tabela 24 que quase todos os ensaios foram diferentes estatisticamente ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey, apresentando letras diferentes para cada ensaio e para quase todas as coletas. Nota-se apenas nas últimas coletas a presença de uma semelhança entre os ensaios 3 e 4.

Tabela 24 - Fator luminosidade obtida para os ensaios 1, 2, 3 e 4 em modo contínuo na coluna de leite fixo usando argila clarificante.

Variação da Luminosidade (ΔL^*)				
Coletas	Ensaio 1 (25 °C)	Ensaio 2 (45 °C)	Ensaio 3 (60 °C)	Ensaio 4 (75 °C)
1	3,48 ± 0,01 ^{Ci}	4,97 ± 0,02 ^{Bh}	6,21 ± 0,04 ^{Ah}	2,65 ± 0,04 ^{Di}
2	6,01 ± 0,00 ^{Bh}	5,27 ± 0,02 ^{Cg}	8,05 ± 0,01 ^{Ag}	5,05 ± 0,00 ^{Dk}
3	9,03 ± 0,00 ^{Bef}	8,52 ± 0,03 ^{Cf}	9,67 ± 0,00 ^{Ac}	8,02 ± 0,01 ^{Dh}
4	9,02 ± 0,01 ^{Bef}	8,74 ± 0,03 ^{Cc}	10,1 ± 0,02 ^{Aa}	7,9 ± 0,00 ^{Di}
5	9,65 ± 0,04 ^{Abc}	8,58 ± 0,01 ^{Be}	8,37 ± 0,00 ^{Cf}	8,35 ± 0,00 ^{Cf}
6	9,24 ± 0,01 ^{Bde}	8,91 ± 0,00 ^{Cb}	9,57 ± 0,01 ^{Ad}	8,28 ± 0,02 ^{Cg}
7	11,2 ± 0,36 ^{Aa}	8,76 ± 0,02 ^{Cc}	9,26 ± 0,01 ^{Be}	7,13 ± 0,02 ^{Dj}
8	8,35 ± 0,03 ^{Dg}	8,66 ± 0,00 ^{Cd}	9,71 ± 0,01 ^{Ac}	8,77 ± 0,01 ^{Be}
9	8,71 ± 0,01 ^{Df}	9,06 ± 0,02 ^{Ba}	9,92 ± 0,06 ^{Ab}	8,95 ± 0,02 ^{Cd}
10	8,9 ± 0,01 ^{Cef}	8,55 ± 0,01 ^{Cef}	9,3 ± 0,01 ^{Ae}	9,02 ± 0,01 ^{Bc}
11	9,48 ± 0,02 ^{Bcd}	8,58 ± 0,00 ^{Ce}	9,97 ± 0,02 ^{Ab}	9,08 ± 0,00 ^{Ab}
12	8,92 ± 0,01 ^{Bb}	8,69 ± 0,00 ^{Cd}	9,67 ± 0,06 ^{Ac}	9,92 ± 0,01 ^{Aa}

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

Em relação à medida de ΔL^* , todas as amostras se mostraram com valores positivos, indicando um aumento na luminosidade nas amostras processadas, ou seja, o óleo foi clarificado em todos os ensaios com o decorrer do tempo das coletas. Nota-se que o ensaio que obteve os maiores valores de ΔL^* foi o ensaio 3, fato que está intimamente ligado ao

aumento da temperatura. Como já dito anteriormente, o ensaio 4 sofreu uma interrupção no processo, por isso foi prejudicado e não conseguiu atingir os melhores resultados.

Quanto à variação Δa^* encontrou-se valores negativos para todos os ensaios como pode ser visto na Tabela 25, o que indica que a tonalidade das cores das amostras segue uma tendência do vermelho para o verde, sugerindo que houve uma redução dos pigmentos vermelhos durante o processo de adsorção. Nota-se que houve uma maior diferença estatística ($p < 0,05$) entre este parâmetro no início do processo, e com o passar do tempo essa diferença diminuiu, de modo que todos os ensaios tendem a uma estabilização apresentando semelhanças entre alguns ensaios. Os valores constantes do fator Δa^* com o decorrer das coletas causa também algumas interações entre as médias de cada ensaio. Os valores positivos da variação do parâmetro b^* nas medidas das amostras implicam que o óleo se tornou mais amarelado, provavelmente devido à retirada de pigmentos clorofila e carotenoides.

Tabela 25 - Fator Δa^* obtida para os ensaios 1, 2, 3 e 4 em modo contínuo na coluna de leite fixo usando argila clarificante.

Coletas	Variação do parâmetro a (Δa^*)			
	Ensaio 1 (25 °C)	Ensaio 2 (45 °C)	Ensaio 3 (60 °C)	Ensaio 4 (75 °C)
1	-2,64 ± 0,01 ^{Ba}	-7,12 ± 0,01 ^{Cb}	-8,23 ± 0,01 ^{Da}	-2,52 ± 0,01 ^{Aa}
2	-9,50 ± 0,01 ^{Cb}	-5,65 ± 0,00 ^{Aa}	-12,2 ± 0,01 ^{Db}	-7,10 ± 0,01 ^{Bb}
3	-11,93 ± 0,01 ^{Bcd}	-11,4 ± 0,01 ^{Ac}	-12,4 ± 0,00 ^{Dcd}	-12,15 ± 0,01 ^{Cf}
4	-12,13 ± 0,02 ^{Bdef}	-11,9 ± 0,01 ^{Ad}	-12,6 ± 0,02 ^{Df}	-12,19 ± 0,01 ^{Cfg}
5	-12,07 ± 0,04 ^{Ade}	-12,2 ± 0,01 ^{Be}	-12,6 ± 0,00 ^{Cef}	-12,06 ± 0,01 ^{Ac}
6	-12,13 ± 0,02 ^{Bdef}	-12,3 ± 0,02 ^{Cf}	-12,6 ± 0,00 ^{Df}	-11,99 ± 0,01 ^{Ad}
7	-11,72 ± 0,21 ^{Ac}	-12,3 ± 0,02 ^{BCf}	-12,5 ± 0,02 ^{Cdef}	-12,21 ± 0,02 ^{Bfg}
8	-12,24 ± 0,14 ^{Adefg}	-12,5 ± 0,01 ^{Bh}	-12,5 ± 0,01 ^{Bdef}	-12,22 ± 0,07 ^{Ag}
9	-12,5 ± 0,01 ^{Dg}	-12,4 ± 0,01 ^{Cgh}	-12,4 ± 0,02 ^{Bc}	-12,01 ± 0,01 ^{Ade}
10	-12,34 ± 0,01 ^{Befg}	-12,4 ± 0,01 ^{Bg}	-12,5 ± 0,12 ^{Bcde}	-11,99 ± 0,01 ^{Ad}
11	-12,46 ± 0,29 ^{Afg}	-12,6 ± 0,02 ^{Ai}	-12,4 ± 0,01 ^{Ac}	12,33 ± 0,01 ^{Ah}
12	-12,1 ± 0,01 ^{Ade}	-12,5 ± 0,01 ^{Bh}	-12,5 ± 0,03 ^{Bcd}	-11,83 ± 0,01 ^{Cc}

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

Através dos resultados apresentados na Tabela 26 verifica-se que com o decorrer das coletas houve uma queda nos valores positivos de Δb^* , indicando que a tonalidade do amarelo foi ficando mais clara. Todos os ensaios foram considerados diferentes estatisticamente ($p < 0,05$) e o ensaio 3 foi o único que apresentou interações, ou seja, uma semelhança entre os valores de Δb^* com o decorrer do tempo de processo.

Tabela 26 - Fator Δb^* obtida para os ensaios 1, 2, 3 e 4 em modo contínuo na coluna de leite fixo usando argila clarificante.

Variação do parâmetro b (Δb^*)				
Coletas	Ensaio 1 (25 °C)	Ensaio 2 (45 °C)	Ensaio 3 (60 °C)	Ensaio 4 (75 °C)
1	8,57 ± 0,02 ^{Aa}	8,31 ± 0,02 ^{Bb}	8,54 ± 0,06 ^{ABa}	5,14 ± 0,07 ^{Cb}
2	8,07 ± 0,02 ^{Cb}	8,23 ± 0,02 ^{Bc}	3,67 ± 0,01 ^{Db}	8,39 ± 0,02 ^{Aa}
3	3,82 ± 0,00 ^{Bc}	8,44 ± 0,04 ^{Aa}	1,26 ± 0,01 ^{Dbc}	2,35 ± 0,02 ^{Cc}
4	3,11 ± 0,02 ^{Bd}	6,52 ± 0,05 ^{Ad}	0,96 ± 0,04 ^{Cc}	-2,81 ± 0,00 ^{Dg}
5	3,00 ± 0,02 ^{Bc}	5,48 ± 0,00 ^{Ae}	-0,28 ± 0,01 ^{Ccd}	-4,29 ± 0,01 ^{Di}
6	2,55 ± 0,01 ^{Bf}	5,47 ± 0,02 ^{Ae}	-1,25 ± 0,02 ^{Ccd}	-4,29 ± 0,03 ^{Di}
7	2,50 ± 0,03 ^{Bf}	4,22 ± 0,02 ^{Ag}	-1,29 ± 0,01 ^{Ccd}	-3,46 ± 0,03 ^{Dh}
8	2,33 ± 0,02 ^{Bg}	3,72 ± 0,02 ^{Ai}	-2,50 ± 0,01 ^{Dd}	-2,26 ± 0,24 ^{Ce}
9	1,98 ± 0,02 ^{Bh}	4,56 ± 0,03 ^{Af}	-2,54 ± 0,04 ^{Dd}	-2,09 ± 0,02 ^{Ce}
10	1,56 ± 0,02 ^{Bi}	3,64 ± 0,01 ^{Aj}	-2,24 ± 0,02 ^{Ccd}	-2,52 ± 0,02 ^{Df}
11	1,20 ± 0,02 ^{Bj}	3,82 ± 0,01 ^{Ah}	-0,97 ± 0,03 ^{Ccd}	-2,05 ± 0,01 ^{De}
12	0,88 ± 0,02 ^{Bk}	3,30 ± 0,01 ^{Ak}	-0,84 ± 0,03 ^{Ccd}	-1,15 ± 0,00 ^{Dd}

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

1.17.3 Parâmetros colorimétricos para os ensaios em modo contínuo na coluna de leite fixo usando camadas de argila clarificante e sabugo de milho

Os parâmetros colorimétricos obtidos para os ensaios na coluna em que utilizou a configuração do leite composta por camadas de argila intercaladas com camadas de sabugo de milho estão apresentadas nesta subseção. As configurações do leite dos ensaios 5, 6, 7, 8, 9 e 10, relativos a estas misturas podem ser visualizadas na Tabela 10, da subseção 1.11.2.

Primeiramente têm-se os resultados referentes ao fator luminosidade para todos os ensaios contendo misturas destes dois materiais adsorventes. Através dos resultados apresentados na Tabela 27, pode ver claramente que todos apresentaram valores positivos de ΔL^* , indicando que realmente houve clarificação na cor de todas as amostras de óleo de milho tratadas. Quanto ao efeito deste branqueamento das amostras, o ensaio 8, assim como para as medidas de absorvância, mostrou-se mais eficiente, apresentando valores de ΔL^* mais positivos que os outros ensaios. Em seguida os ensaios 6 e 7 obtiveram os maiores valores de ΔL^* e os ensaios 5 e 9 apresentaram os menores níveis de luminosidade. Quanto ao ensaio 10, o efeito da saturação de leite é mostrado de forma bastante nítida através dos valores de ΔL^* , que apresentam uma queda constante com o decorrer do tempo. Todos os ensaios deste grupo apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) e os valores deste parâmetro variaram com o tempo, porém o ensaio apresentou muitas interações e valores com diferenças não significativas.

Tabela 27 - Fator ΔL^* obtida para os ensaios 5, 6, 7, 8, 9 e 10 realizados em modo contínuo na coluna de leite fixo usando camadas de argila clarificante e sabugo de milho.

Variação do parâmetro luminosidade (ΔL^*)						
Coletas	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
1	1,7±0,05 ^{Fe}	4,61±0,01 ^{Dk}	5,06 ±0,05 ^{Cbcde}	7,28±0,11 ^{Bcde}	3,46±0,02 ^{Ef}	8,62±0,00 ^{Aa}
2	1,79±1,06 ^{De}	5,49±0,01 ^{Bj}	4,3 ±0,13 ^{Bde}	8,48±0,08 ^{Aab}	2,6±0,03 ^{Cg}	8,35±0,03 ^{Ab}
3	2,41±0,01 ^{Fbc}	6,02±0,01 ^{Cf}	4,54±0,03 ^{Dcde}	6,32±0,03 ^{Bdefgh}	3,79±0,01 ^{Ecd}	7,33±0,06 ^{Ac}
4	2,94±0,03 ^{Ed}	5,7±0,04 ^{Ci}	4,58± 0,01 ^{Dbcde}	6,09±0,01 ^{Befghi}	2,03±0,21 ^{Fh}	6,84±0,02 ^{Ad}
5	3,66±0,08 ^{Fab}	5,95±0,02 ^{Cfg}	4,98±0,01 ^{Dbcde}	7,03±0,08 ^{Adef}	4,48±0,06 ^{Ea}	6,15±0,05 ^{Bg}
6	3,39±0,01 ^{Dabc}	6,45±0,01 ^{Bb}	5,92±0,02 ^{Cabcd}	7,05±0,02 ^{Adef}	3,55±0,06 ^{Eef}	6,59±0,06 ^{Be}
7	2,91±0,01 ^{Fabc}	5,81±0,05 ^{Dhi}	6,26±0,05 ^{Bab}	6,14±0,05 ^{Cefghi}	3,75±0,05 ^{Ecde}	6,45±0,04 ^{Af}
8	2,15±1,02 ^{Ccd}	5,96±0,04 ^{Afg}	7,09 ±1,17 ^{Aa}	6,92±0,01 ^{Adefg}	4,16±0,01 ^{Bb}	5,45±0,01 ^{Ah}
9	3,89±0,15 ^{Ca}	5,89±0,01 ^{Bgh}	6,17±1,73 ^{Babc}	8,33±0,00 ^{Aabc}	3,6±0,04 ^{Cdef}	4,73±0,03 ^{Bhi}
10	2,37±0,01 ^{Ebc}	6,24±0,01 ^{Acd}	4,85±0,00 ^{Bbcde}	6,27±0,06 ^{Adefghi}	3,68±0,00 ^{Dde}	4,64±0,03 ^{Ci}
11		6,15±0,02 ^{Bde}	5,43±0,01 ^{Cabcde}	7,39±0,06 ^{Abcd}	2,46±0,02 ^{Eg}	3,9±0,02 ^{Dj}
12		6,32±0,08 ^{Bc}	4,1±0,01 ^{Ce}	7,07±0,01 ^{Adef}	3,91±0,02 ^{Ec}	3,73±0,02 ^{Dk}
13		6,03±0,02 ^{Aef}	4,95±0,01 ^{Cbcde}	5,92±0,03 ^{Bfghi}		3,85±0,01 ^{Dj}
14		6,05 ±0,05 ^{Aef}	5,22±0,06 ^{Cbcde}	5,67±0,06 ^{Bhi}		3,63±0,03 ^{Dk}
15		6,71±0,01 ^{Aa}		5,73±0,00 ^{Bghi}		
16		6,32±0,02 ^{Ac}		5,09±1,70 ^{Bi}		
17		6,34 ±0,01 ^{Bbc}		7,46±0,00 ^{Abcd}		
18		5,81±0,1 ^{Bhi}		6,46±0,01 ^{Adefgh}		
19				8,80±0,01 ^a		
20				6,17 ± 0,05 ^{efghi}		

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

Em relação aos valores do parâmetro Δa^* apresentados na Tabela 28, verificou-se uma redução dos pigmentos vermelhos presentes no óleo de milho através dos valores negativos deste fator para todos os ensaios. Os ensaios 6 e 8 apresentaram os valores mais negativos, evidenciando a maior queda desses pigmentos. Nesta ordem seguem os ensaios 5 e 6 com valores de Δa^* negativos significativos. O ensaio 9 apresentou os valores menos negativos, revelando uma menor queda dos pigmentos. Novamente, o ensaio 10 apresentou valores que comprovam o fenômeno de saturação do leite, com valores negativos de Δa^* em ordem decrescente com o decorrer das amostras coletadas. Todos os ensaios apresentaram significância estatística ($p < 0,05$) e alguns níveis do fator Δa^* apresentaram semelhanças estatística ($p > 0,05$) com o decorrer do tempo, assim como os ensaios 6 e 10, que além de semelhança apresentou muitas interações, mostrando que os valores dos fatores Δa^* de todas as coletas são muito próximos.

Tabela 28 - Fator Δa^* obtida para os ensaios 5, 6, 7, 8, 9 e 10 realizados em modo contínuo na coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e sabugo de milho.

Variação do parâmetro a (Δa^*)						
Coletas	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
1	-5,84±0,02 ^{Ca}	-6,06±0,01 ^{Da}	-5,2±0,01 ^{Bh}	-7,25 0,02 ^{Ea}	-3,81±0,01 ^{Aj}	-12,90±0,02 ^{Fh}
2	-7,61±0,13 ^{Cb}	-6,47 ±0,05 ^{Bb}	-3,9±0,09 ^{Aa}	-7,77 0,03 ^{Cb}	-3,64±0,01 ^{Aj}	-12,90±0,00 ^{Dh}
3	-7,8±0,01 ^{Dc}	-7,94±0,01 ^{Cdef}	-4,8±0,01 ^{Bf}	-8,47±0,01 ^{Ecd}	-3,46±0,01 ^{Ai}	-12,10±0,03 ^{Fgh}
4	-8,44±0,01 ^{Ed}	-7,53±0,02 ^{Cc}	-4,9±0,01 ^{Bg}	-8,52±0,02 ^{Dd}	-3,52±0,06 ^{Ah}	-10,80 ±0,02 ^{Ffgh}
5	-8,86±0,01 ^{Ee}	-8,01±0,00 ^{Cdef}	-4,8±0,01 ^{Bf}	-8,6±0,01 ^{De}	-2,33±0,01 ^{Ah}	-9,80±0,10 ^{Fefgh}
6	-9,39±0,01 ^{Ff}	-7,98±0,00 ^{Cdef}	-4,8±0,01 ^{Bf}	-8,64±0,01 ^{De}	-1,98±0,02 ^{Ag}	-8,90±0,01 ^{Fdefg}
7	-11,1±0,01 ^{Fi}	-7,91±0,07 ^{Dde}	-4,8±0,02 ^{Bf}	-8,90±0,01 ^{Ei}	-1,53±0,01 ^{Af}	-7,70±0,01 ^{Fcdef}
8	-10,5±0,08 ^{Fh}	-8,2±0,01 ^{Dfg}	-4,8±0,01 ^{Bf}	-8,73±0,01 ^{Ef}	-1,19±0,01 ^{Ae}	-7,10±0,01 ^{Cbcde}
9	-10,4±0,02 ^{Fh}	-8,51±0,01 ^{Dh}	-4,6±0,01 ^{Be}	-8,83±0,01 ^{Egh}	-1,06±0,00 ^{Ad}	-6,30±0,01 ^{Cbcd}
10	-9,81±0,01 ^{Fg}	-8,44±0,01 ^{Dgh}	-4,6±0,01 ^{Be}	-8,97±0,04 ^{Ej}	-0,71±0,02 ^{Ac}	-5,40±0,03 ^{Cbc}
11		-8,66±0,02 ^{Dh}	-4,3±0,01 ^{Bbc}	-9,17±0,01 ^{El}	-0,76±0,01 ^{Ab}	-4,90±0,01 ^{Cbc}
12		-8,67±0,04 ^{Dhi}	-4,4±0,02 ^{Cd}	-9,07±0,01 ^{Ek}	-0,26±0,00 ^{Ab}	-4,30±0,01 ^{Babc}
13		-8,80±0,00 ^{Ci}	-4,23±0,00 ^{Bb}	-9,13±0,01 ^{Dkl}		-1,23±0,01 ^{Aa}
14		-8,48±0,01 ^{Ch}	-4,32±0,01 ^{Bc}	-9,23±0,02 ^{Dm}		-3,90±0,02 ^{Aab}
15		-8,45±0,34 ^{Agh}		-9,02±0,03 ^{Bj}		
16		-8,50±0,02 ^{Ah}		-8,81±0,01 ^{Bg}		
17		-8,06±0,01 ^{Aef}		-8,79±0,02 ^{Bg}		
18		-7,79±0,09 ^{Accd}		-8,88±0,02 ^{Bhi}		
19				-8,61±0,01 ^e		
20				-8,46 ± 0,02 ^c		

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

Os valores do fator Δb^* positivos encontrados na Tabela 29 indicam que todas as amostras tornaram-se amareladas com o decorrer do tempo de processo. O teste de Tukey revelou que em determinados momentos existe uma semelhança entre os ensaios, porém não muito definidos. Para a avaliação deste fator com o decorrer do tempo de coleta verifica-se uma variação no início do processo e logo em seguida os valores do parâmetro Δb^* tende a se estabilizar apresentando poucas diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as coletas de todos os ensaios, exceto para o ensaio 5 que se apresentou diferente estatisticamente entre os outros ensaios e também entre as coletas realizadas.

Tabela 29 - Fator Δb^* obtida para os ensaios 5, 6, 7, 8, 9 e 10 realizados em modo contínuo na coluna de leito fixo usando camadas de argila clarificante e sabugo de milho.

Variação do parâmetro b* (Δb^*)						
Coletas	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9	Ensaio 10
1	1,05±0,08 ^{Fa}	7,65±0,02 ^{Ca}	8,06±0,06 ^{Bh}	11,41±0,10 ^{Aa}	6,51±0,03 ^{Dj}	1,33±0,04 ^{EH}
2	2,78±1,57 ^{Eb}	8,86±0,03 ^{Bb}	6,77±0,28 ^{Ba}	11,21±0,1 ^{Ab}	4,78±0,03 ^{Dj}	4,03±0,03 ^{EH}
3	7,02±0,04 ^{Cc}	9,06±0,02 ^{Adef}	7,49±0,04 ^{Bf}	9,09±0,06 ^{Accd}	6,49±0,02 ^{Di}	5,80±0,07 ^{DEgh}
4	5,68±0,05 ^{Ed}	8,35±0,05 ^{Bc}	7,24±0,03 ^{Dg}	8,95±0,02 ^{Ad}	2,90±0,24 ^{Fh}	7,73±0,01 ^{Cfgh}
5	7,24±0,07 ^{DEe}	8,87±0,02 ^{Bdef}	7,85±0,01 ^{Cf}	9,85±0,10 ^{Ae}	7,50±0,08 ^{CDh}	7,13±0,38 ^{Eefgh}
6	7,12±0,03 ^{Ef}	7,66±0,03 ^{Ddef}	9,40±0,03 ^{Bf}	11,28±0,02 ^{Ae}	5,67±0,09 ^{Fg}	7,97±0,07 ^{Cdefg}
7	5,40±0,01 ^{Fi}	8,54±0,38 ^{Dde}	10,22±0,01 ^{Af}	9,69 ± 0,05 ^{Bi}	6,46±0,06 ^{Ef}	9,17±0,05 ^{Ccdef}

8	3,69±1,47 ^{Ch}	8,20±0,05 ^{Bfg}	8,84±0,05 ^{Bf}	10,65±0,02 ^{Af}	7,52±0,02 ^{Be}	7,79±0,01 ^{Bbdef}
9	8,48±0,23 ^{Dh}	9,45±0,01 ^{Bh}	8,74±0,01 ^{Ce}	10,35±0,02 ^{Agh}	6,31±0,03 ^{Ed}	6,44±0,03 ^{Ebcd}
10	5,99±0,02 ^{Fg}	9,14±0,02 ^{Agh}	8,23±0,01 ^{Ce}	8,74±0,06 ^{Bj}	6,97±0,01 ^{Dc}	6,26±0,03 ^{Ebc}
11		8,63±0,05 ^{Bh}	8,74±0,01 ^{Bbc}	9,47±0,10 ^{Al}	4,67±0,04 ^{Db}	6,71±0,03 ^{Cbc}
12		5,75±0,09 ^{Chi}	5,37±0,04 ^{Ed}	9,28±0,02 ^{Ak}	6,20±0,04 ^{Bb}	5,59±0,02 ^{Cabc}
13		8,5±0,04 ^{Ah}	7,65±0,01 ^{Cb}	8,08±0,05 ^{Bkl}		5,47±0,02 ^{Da}
14		8,96±0,05 ^{Agh}	7,78±0,09 ^{Bc}	6,64±0,07 ^{Cm}		5,96±0,02 ^{Dab}
15		8,81±0,02 ^{Ah}		6,88±0,00 ^{Bj}		
16		8,52±0,01 ^{Aef}		7,69±0,04 ^{Bg}		
17		8,89±0,01 ^{Bcd}		9,21±0,01 ^{Ag}		
18				8,90±0,02 ^{Ahi}		
19				10,43±0,02 ^{Ae}		
20				8,27±0,03 ^{Ac}		

Médias na mesma linha com letras maiúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)
Médias na mesma coluna com letras minúsculas iguais não diferem significadamente entre si ($p \leq 0,05$)

1.18 Cálculo dos Parâmetros Termodinâmicos

Para os ensaios 1, 2, 3 e 4 em modo contínuo na coluna de leite fixo usando argila clarificante, onde se variou a temperatura de operação, foram realizadas amostragens com o decorrer do tempo visando conhecer o tempo de equilíbrio de cada ensaio. Considerou-se o sistema no equilíbrio quando os níveis de absorvância mantiveram-se aproximadamente constantes. Os pontos considerados no equilíbrio estão destacados na Tabela 30, onde se observa que o tempo de equilíbrio considerado ficou em torno de 165 minutos para todos os ensaios.

Tabela 30 - Dados do monitoramento dos ensaios 1, 2, 3 e 4 realizados em modo contínuo na coluna de leite fixo.

Coletas	Ensaio 1 (25 °C)		Ensaio 2 (45 °C)		Ensaio 3 (60 °C)		Ensaio 4 (75 °C)	
	t (min)	Abs	t (min)	Abs	t (min)	Abs	t (min)	Abs
Início	0	10,650	0	10,650	0	10,650	0	10,650
1	6	8,374	6,03	4,399	8	2,892	4	7,185
2	26	8,008	26,03	3,431	28	1,491	24	2,601
3	46	4,936	46,03	2,450	48	1,148	44	1,794
4	66	2,751	66,03	2,183	68	1,029	64	0,865
5	86	2,843	86,03	1,995	88	1,118	84	0,708
6	106	1,902	106,03	1,904	108	1,127	104	0,736
7	126	1,603	126,03	1,488	128	1,039	124	0,936
8	146	1,707	146,03	1,331	148	0,923	144	1,009
9	166	1,817	166,03	1,494	168	0,917	164	1,070
10	186	1,840	186,03	1,660	188	0,923	184	1,067
11	206	1,951	206,03	1,480	208	1,172	204	1,054
12	226	1,864	226,03	1,597	228	1,319	224	1,212

Para os ensaios em batelada, os valores de absorvância do equilíbrio foram considerados no tempo máximo de processo, e o valor de absorvância do óleo de milho bruto

foi usado como sendo a do tempo inicial. Os dados encontrados para os ensaios em batelada usando argila e também o sabugo de milho de duas granulometrias são apresentados nas Tabela 31 e 32, respectivamente.

Tabela 31 – Valores de absorvância encontrados para os ensaios em batelada usando argila clarificante com tempo de equilíbrio de 30 minutos.

Ensaio	Absorvância
1 (50 °C)	5,637
2 (70 °C)	3,665
3 (90 °C)	2,406

Tabela 32 - Valores de absorvância encontrados para os ensaios em batelada usando sabugo de milho com tempo de equilíbrio de 60 minutos.

Ensaio	Absorvância	
	Sabugo fino	Sabugo grosso
1 (50 °C)	8,796	9,31
2 (70 °C)	8,561	8,82
3 (90 °C)	8,679	9,066

Os valores da variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) foram obtidos pela inclinação e pela interseção da curva $\ln K_e$ versus T^{-1} (Equação 7), respectivamente, onde K_e é dado pela Equação 8. Dessa forma, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada através da relação termodinâmica dada pela Equação 6.

A curva $\ln K_e$ versus T^{-1} referente à adsorção em modo contínuo na coluna totalmente preenchida com camadas de pérola e argila é apresentada na Figura 51.

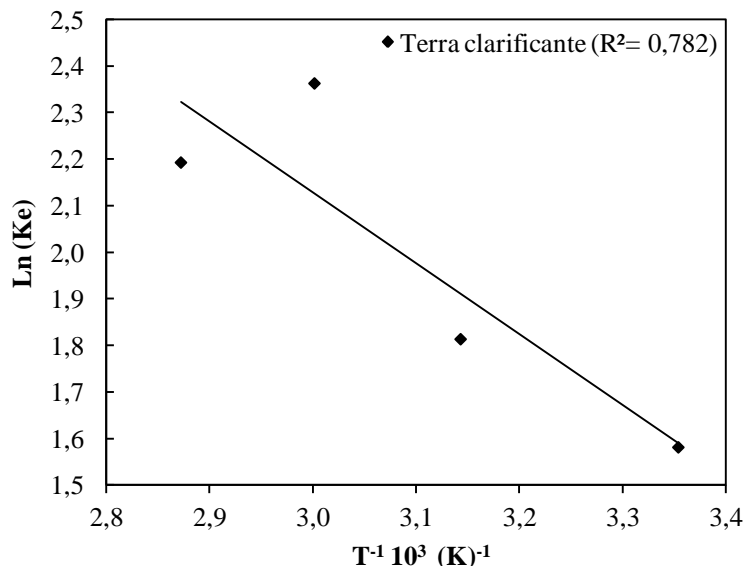


Figura 51 - Gráfico semi-logarítmico da constante de equilíbrio ($\ln K_e$) versus T^{-1} da adsorção do óleo de milho em argila em modo contínuo na coluna de leito fixo.

A Figura 52 apresenta o mesmo gráfico para o processo de adsorção em batelada utilizando argila como adsorvente. Neste sistema em batelada foi utilizado o tempo de equilíbrio de 30 minutos.

Em relação aos coeficientes de correlação (R^2) encontrados nos gráficos das Figuras 51 e 52, o primeiro mostra-se um pouco distante da linearidade, o que nos indica certa dificuldade experimental para tais ensaios, já o segundo coeficiente mostra-se de forma bastante linear.

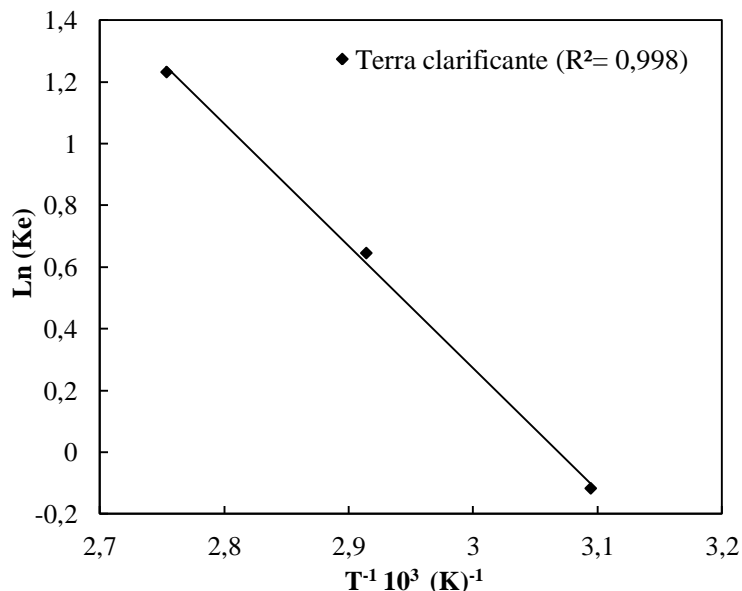


Figura 52 - Gráfico semi-logarítmico da constante de equilíbrio ($\ln K_e$) versus T^{-1} da adsorção do óleo de milho em argila em modo batelada.

Na Figura 53 apresentam-se as curvas de $\ln K_e$ versus T^{-1} do processo de adsorção em batelada utilizando como adsorvente o sabugo de milho de granulometria fina e grossa, respectivamente. Neste sistema o tempo de equilíbrio foi de 60 minutos.

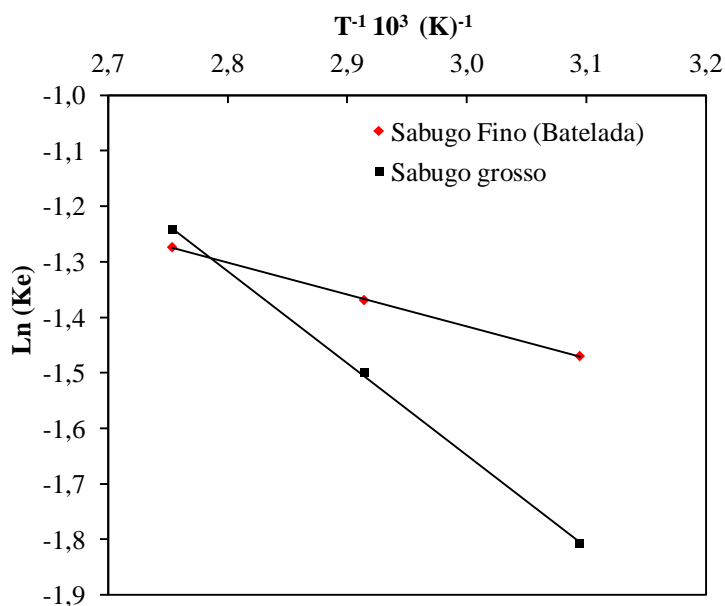


Figura 53 - Gráfico semi-logarítmico da constante de equilíbrio (K_e) versus T^{-1} da adsorção do óleo de milho em sabugo de milho na granulometria fina e grossa em modo batelada.

Na Tabela 33 encontram-se os parâmetros termodinâmicos relativos aos ensaios na coluna preenchida com argila em diferentes temperaturas. O decréscimo nos valores de ΔG

nos ensaios com argila indica uma afinidade entre os pigmentos e a argila clarificante reforçada com o aumento da temperatura, mostrando-se que o processo ocorre espontaneamente.

Tabela 33 - Parâmetros termodinâmicos para o processo em coluna de leito fixo recheada com argila clarificante.

T (K)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)
298,15			-16579,57
318,15			-17692,58
333,15	55,65	18,02	-18527,34
348,15			-19362,10

Os valores positivos de ΔH indicam que o processo de adsorção foi endotérmico, o que está de acordo com o descrito acima, ou seja, a quantidade de pigmento adsorvida no equilíbrio é favorecida com o aumento da temperatura. Neste sentido, a adsorção dos pigmentos foi conduzida entropicamente, o que foi demonstrado pelos valores positivos de ΔS , sugerindo que a aleatoriedade aumentou na interface sólido-solução durante o processo de adsorção. A variação de entropia está relacionada a variações de ordem-desordem de um sistema, quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Portanto, os valores positivos de ΔS indicam que as moléculas dos pigmentos do óleo de milho encontram-se mais ordenadas no estado adsorvido do que em solução. Estes resultados corroboram os encontrados por Sekar *et al.* (2004), Sabah (2007), Liu (2008) e Wu & Li (2009), onde relataram seus processos de adsorção como espontâneos e endotérmicos.

Os parâmetros termodinâmicos referentes a este processo em batelada usando argila estão descritos na Tabela 34, onde se pode notar que este processo apresentou o mesmo comportamento termodinâmico da coluna, porém sugere maior espontaneidade, que está relacionada com os menores valores de ΔG . Este fato comprova que o processo em batelada ocorre com maior facilidade que na coluna de leito fixo, fato que é explicado como consequência da constante agitação no sistema batelada. Assim como o processo contínuo na coluna de leito fixo, este sistema também se mostra mais endotérmico e entrópico.

Tabela 34 - Parâmetros termodinâmicos para o processo em batelada usando a argila como adsorvente.

T (K)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)
323,15			-32636,95
343,15	101,10	32,94	-34658,92
363,15			-36680,88

Quanto aos ensaios realizados em batelada usando sabugo de milho de tratamento com vapor de água como adsorvente, pode-se observar que os valores de ΔG são bem menores que os processos com argila, evidenciando um processo menos espontâneo. Mesmo com parâmetros menores, este sistema também se mostra um processo de adsorção espontâneo e endotérmico, como descrito na Tabela 35.

Tabela 35 - Parâmetros termodinâmicos para o processo em batelada usando sabugo de milho como adsorvente.

Material adsorvente	T (K)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)
Sabugo de milho Fino	323,15	5,562	4,78	-823,25
	343,15			-874,50
	363,15			-925,75
Sabugo de milho Grosso	323,15	27,693	13,801	-8935,49
	343,15			-9489,37
	363,15			-10043,25

Em relação aos dois tipos de granulometrias analisadas no processo em batelada, termodinamicamente, a adsorção no sabugo de granulometria grossa mostrou-se mais espontâneo do que no sabugo fino. Este comportamento não era esperado, tendo em vista que a área superficial do sabugo de granulometria fina é um pouco maior que o sabugo grosso. Este fato evidencia que, um estudo mais aprofundado a respeito da capacidade de adsorção do sabugo de milho deve ser realizado.

Nos dois processos de adsorção estudados, batelada e contínuo, levando-se em consideração o tipo de material adsorvente e a temperatura, os valores negativos de ΔG mostram que, termodinamicamente, há uma redução na energia livre de Gibbs, como esperado para um processo espontâneo.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste estudo foi investigada a mudança do modo de operação do processo de clarificação do óleo de milho e também o uso de um resíduo da agroindústria, o sabugo de milho, como adsorvente. A modificação do regime descontínuo para contínuo em uma coluna de leito fixo mostrou-se viável com o uso da argila clarificante como adsorvente, apresentando resultados de níveis de absorvância muito próximos ao do óleo comercial.

A utilização de misturas de camadas de argila e sabugo de milho proporcionou uma queda relativa na perda de carga no interior da coluna de leito fixo, o que garantiu um maior tempo de processo no sistema contínuo. Dentre estas misturas, o ensaio 8 mereceu destaque, visto que alcançou os menores níveis de absorvância. Já os ensaios 9 e 10, em que se utilizou pequenas quantidades de argila e sabugo de granulometria média e fina, respectivamente, foram os menos promissores para o efeito de branqueamento do óleo de milho.

Em virtude da alta perda de carga ocasionada pelo leito da coluna, a saturação do leito para os ensaios em que se utilizou argila clarificante como adsorvente não pôde ser atingida. Assim, a redução da altura da coluna em trabalhos posteriores pode ser uma boa opção para reduzir a pressão no interior da coluna e garantir o funcionamento da bomba até a ruptura do leito. A troca do aparato experimental de PVC para uma coluna de aço inox também é uma alternativa promissora, visto como material mais indicado para o uso em processos envolvendo alimentos, além da resistência mecânica muito superior a do polímero.

Os resultados do planejamento experimental para o modo em batelada e também para os ensaios realizados em modo contínuo na coluna de leito fixo usando sabugo de milho mostraram-se com pouca redução nos níveis de absorvância. Desta forma, como sugestão para trabalhos futuros aconselha-se o uso de novos resíduos orgânicos como, por exemplo, o bagaço de cana, cascas de alimentos como café, feijão, dentre outros, e até mesmo, a aplicação de novos tratamentos para o material adsorvente escolhido, objetivando sempre melhorar suas propriedades de sorção.

Nos ensaios com argila clarificante o efeito da temperatura ficou bastante evidente, tanto para os ensaios em modo contínuo quanto para os ensaios em batelada. Este mesmo efeito foi também verificado através da análise termodinâmica dos processos. Esta análise demonstrou que os processos de adsorção, usando tanto a argila quanto o sabugo de milho ocorreram de forma espontânea e endotérmica. Para o enriquecimento de um próximo trabalho, uma modelagem através de isotermas de adsorção seria uma boa opção para avaliar o processo. A realização de ensaios com concentrações iniciais de carotenoides distintas em várias temperaturas possibilitaria a avaliação dos principais modelos de isotermas.

O processo contínuo de clarificação de óleos vegetais proposto nesta dissertação apresentou grande potencial, pois dentre outros fatores, a adsorção foi realizada a temperatura ambiente. Este fato se traduz em grande vantagem econômica e em ganho significativo de qualidade para os óleos vegetais clarificados, tendo em vista o prejuízo à estabilidade dessa matéria-prima decorrente da aplicação de altas temperaturas nos processos de clareamento tradicionais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS ÓLEOS VEGETAIS. Soft Oils. ABOISSA News pdf. São Paulo, 2012
- ALMEIDA, R. M. R. G., **Estudo da Purificação do Ácido Clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção**. São Carlos, 2003. 194p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)
- ANDERSEN, A. J. C. **Refining of Oils and Fats Edible Purposes**. 2ª ed., Pergamon Press, 1962
- AOCS, American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. USA: AOCS, (AOCS Official Method, Da 14-48 (2004); Ja 8-87 (2004); Cd 3-25 (2004); Ce1-91 (2004)
- ARAUJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. **Scientia Plena**, vol. 5, num. 12, 2009
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DO MILHO -ABIMILHO. 27 de abril de 2012. Disponível em: < <http://www.abimilho.com.br/noticias/29>> acesso em: out de 2012
- AUTRAN, C.S; GONÇALEZ, J. C. Caracterização colorimétrica das madeiras de muirapiranga (*Brosimum rubescens*taub.) e de seringueira (*Hevea brasiliensis*, clone tjr 16 müll arg.) visando à utilização em interiores **Ciência Florestal**, Vol. 16, No. 4, p. 445-451, 2006.
- BAYRAK, Y. Adsorption Isotherms in Bleaching Hazelnut Oil. **JAACS**. Vol. 80, n.11 p.1143-1146, 2003
- BRASIL. ANVISA. **Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Brasília (DF): Diário Oficial da União, 1999
- BOYER,M.J. **Edible Oil and Fat Products Processing Technology, Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. Ed. Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, vol.4, 1996, Cap.13, Environmental Impact and Waste Management, p.631-655
- BRETSCHNEIDER, B; KURFURST, J. **Air Pollution control technology**. Amsterdam, New York: **Elseiver**,1987, 296p.
- CABUELA, I. Contribution to the study of carotenoids metabolism in the maize grain. In: MEETING OF THE MAIZE AND SORGHUM SECTION OF EUCARPIA, 5., 1971, Budapest. **Proceedings**. Budapest: Akademiai Kiado, 1971. p.85-91.
- CALDARELLI, C. E. & BACCHI, M. R. P. Fatores de influência no preço do milho no Brasil. **Nova economia**. 2012, vol.22, n.1, pp. 141-164.

- CAMARGOS, J. A. A. ; GONÇALEZ, J. C. **A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira.** Brasil Florestal, Brasília, n. 71, 2001.
- CEPEA, **Milho.** **2012.** Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br/imprensa/?page=340&id=4972>> acesso em out, 2012
- CHIODI , L . **Integração espacial no mercado brasileiro de milho.** Universidade e São Paulo, Piracicaba, 2006. 89p. Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada) – Escola Superior d Agricultura “Luiz de Queiroz”
- COULSON, J.M. & RICHARDSON, J.F. **Chemical Engineering** In: Particle Technology and Separation Processes. Butterworth-Heinemann: 5ª Edição. 2002. vol.5. 1208 p.
- CUNHA, D. C., et al. Estudo do fracionamento físico do óleo de pescado, via “winterização”. Braz. J. **Food Technol.** Preprint Serie, n.97, 2002
- DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science.** v. 93, p.135-224, 2001
- EMBRAPA MILHO E SORGO, Aspectos Físicos, Químicos e Tecnológicos do Grão de Milho. **2006.** Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/fisquitecnmilho_000fghw3t6v02wyiv80drauen35xdiae.pdf> acesso em: set, 2012
- EMBRAPA MILHO E SORGO, Cultivo do Milho. 2008 Disponível em: <http://www.cnpms.embrapa.br/grao/9_edicao/grao_em_grao_materia_02.htm> acesso em jun, 2012
- EMBRAPA MILHO E SORGO, Cultivo do Milho. 2011. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho_7ed/economia.htm> Acesso em set, 2012
- FAROMBI, E. O, BRITTON, G. **Antioxidant activity of palm oil carotenes in organic solution: effects of structure and chemical reactivity** *Food Chemistry*, Volume 64, Ed. 3, 1999, p. 315-321
- FRANÇA, S.C.A.; SANTOS, S.F.; LIMA, S.R.M. Ensaio para medida de cor em colorímetros lovibond e astm. Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios: **Práticas Laboratoriais**, 2007, p.543 Cap. 31
- FRASER, P.D. & BRAMLEY, P.M. The biosynthesis and nutritional uses of carotenoids. **Prog. Lipid Res.** v. 43, p. 228 -265, 2004
- FONSECA, H.; GUTIERREZ, L. E. Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais. **Anais da E.S.A. Luiz de Queiroz**, p.485-490, 1974
- GOOD, H. Solving color measurement challenges of the Food Industry. HunterLab, Reston, VA, 2007

- GOODWIN, T. W. The comparative biochemistry of the carotenoids. Chapman & Hall LTD., 1ª edição, London, 1952
- GOSHADROU, A.; MOHEB, A. Continuous fixed bed adsorption of C.I. Acid Blue 92 by exfoliated graphite: An experimental and modeling study. **Desalination** 269 p. 170-176, 2010
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. ed. Londres: Academic Press, 1982
- HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **J. Phys. Chem.** B106 p.10935 – 10943, 2002
- HAMINIUK, C. W. I. **Estudo do comportamento reológico e colorimétrico de misturas ternárias e sistemas pécticos de polpas de morango, amora-preta e framboesa.** Curitiba, 2007. 147p. Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimentos
- HUANG J., SATHIVEL, S. Purifying salmon oil using adsorption, neutralization, and a combined neutralization and adsorption process. **Journal of Food Engineering**, Volume 96, 1ªEd, 2010, p.51-58
- HUI, Y. H. Bailey's Industrial oil and fat products: **edible oil and fat Products: oils and oilseeds.** 5º ed, Nova York: John Wiley & Sons, 1996. v.2
- KASAINI, H.; MBAYA, R.K. Continuous adsorption of Pt ions in a batch reactor and packed-bed column. **Hydrometallurgy.** 97 p.111-118, 2009
- KRINSKY, N.I. The biological properties of carotenoids. **Pure & Applied Chemistry** (IUPAC), Great Britain, v.66, nº5, p 1003-1010, 1994. Disponível em < <http://media.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6605x1003.pdf> > Acesso em: 26 ago. 2012
- LIU, Y.; HUANG, J.; WANG, X. Adsorption Isotherms for Bleaching Soybean Oil with Activated Attapulgate. **Journal of the American Oil Chemists' Society** , Volume 85 p. 979–984, 2008
- LOPES, T. J. **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas.** Florianópolis, 2002, 140p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- LOPES, K. S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja.** Curitiba, 2008, 157p. Dissertação (Engenharia de Processos Térmicos e Químicos)
- MAG, T. K. Blanqueo: Teoría y Práctica, **Aceites y Graxas**, p. 49-60, 1994
- MANDARINO, M. G.: ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos.** Londrina: Embrapa Soja, 2001. 40p

- MONTE, M.L.; **Estudo cinético do branqueamento do óleo de carpa (*Cyprinus Carpio L.*)**. Rio Grande , 2010, 81p. Dissertação (Mestrado em Química tecnológica e Ambiental)
- MORAIS, F.L. **Carotenoides: características biológicas e químicas**. Brasília, 2006, 70p. Especialização em qualidade de alimentos
- MORETTO, E.; FETT, ROSEANE. **Tecnologia de óleos vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998
- OLIVEIRA, C. G. **Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – Experimentos cinéticos e simulação do processo**. Florianópolis, 2001. 164 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- *OLIVEIRA, C. G.; FOLETTTO, 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 - Santa Catarina, 2001
- OLIVIER J. P. The Microreport 1997, 8, 1, 1.
- OMAR, S.; GIRGIS, B.; TAHA, F. Carbonaceous materials from seed hulls for bleaching of vegetable oils. **Food Research Internacional**, v. 36, p. 11-17, 2002.
- PATTERSON, H.B.W. Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice, **American Oil Chemists' Society Press**, 1992
- PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Florianópolis, 2003. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- PIOCH, D.; LARGUÈZE, C.; GRAILLE, J.; AJANA, H.; ROUVIERE, J.; Towards an efficient membrane based vegetable oils refining. **Industrial Crops and Products**. v. 7 p. 83-89, 1998
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.;NAIDU, S.G.;NIGANp, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-batch mode and in a continuous flow, packed-bed, reactor. **Bioresource Technology**, v.85 p. 43-49, 2002.
- *ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAN, P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85 p. 119-124, 2002
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington, DC: International Life Sciences Institute, 2001. 64p.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J. & SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications** Academic Press. 1999, 1ª ed, 485p.

- RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984, 433p
- SABAH, E.; ÇINAR, M.; ÇELİK, M.S. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. **Food Chemistry** v.100 p.1661-1668, 2005
- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARA, J, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**. v. 279, p. 307-313, 2004
- SONG, J.; ZOU, W.; BIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination** v.265 p.119 -125, 2010
- SOUZA, C.D.D. **Regeneração térmica de argilas comerciais para reutilização na clarificação de óleo de soja**. 2002. 99f. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002
- TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B. & GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. vol.24, n.6, p. 808-818, 2001
- THOMAS W. J. & CRITTENDEN B. **Adsorption Technology and Design**. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998, 282p.
- TORO-VAZQUEZ, J.F., MENDEZ-MONTEALVO, G. Competitive Adsorption Among Sesame Oil Components in a Concentrated Miscella System, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 72, n. 6, 1995
- TREYBAL, R.E.. **Mass Transfer Operations**. 3. ed. Mc Graw-Hill Book Company, Cingapura, 1981. 765 p
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Oil seeds: World Markets and Trade**. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>> Acesso em: out, 2012
- VALDÉS, M. E. **Incidencia de la tecnología empleada en compuestos responsables de La calidad de un vino blanco**. PhD, Universidad de Extremadura, Badajoz, 1997
- WEBB, P. A.; ORR, C.; Analytical Methods in Fine Particle Technology; **Micromeritics Instruments Corp**. Norcross, p.24, 1997
- WU, Z.; LI, C. Kinetics and thermodynamics of β -carotene and chlorophyll adsorption onto acid-activated bentonite from Xinjiang in xylene solution. **Journal of Hazardous Materials** 171, p.582-587, 2009
- ZAMBIAZI, R.C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M. W.; MENDONÇA, C.B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **B.CEPPA**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 111-120, 2007