

REGENERAÇÃO DE ARGILAS DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS POR TRATAMENTO TÉRMICO/QUÍMICO

C. M. S. NASCIMENTO¹, L.J. FERNANDES², R.S. MELO², E.C. SANTOS³, J.M. FERREIRA^{2,4},
M.A MOTTA SOBRINHO^{1,2}

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

³ Instituto Tecnológico de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

⁴ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira

E-mail para contato: mottas@ufpe.br

RESUMO – A clarificação é uma etapa essencial no refino de óleos vegetais. O descoramento ou purificação de óleos comestíveis envolve a remoção de componentes coloridos, traços de metais, fosfolipídeos, sabões e produtos de oxidação como peróxidos. Geralmente, argilas naturais ou comerciais ativadas são empregadas industrialmente como adsorventes no descoramento de óleo vegetal. O adsorvente pode ser recuperado através de tratamentos químicos com ácidos ou térmicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a regeneração destas argilas através de um tratamento térmico e de um tratamento químico. Foram coletadas amostras da Bunge, utilizadas na purificação de óleo vegetal. Foi realizado um planejamento experimental para otimizar o tratamento térmico e foram avaliados cinco solventes diferentes para extração do óleo. Os resultados indicaram que a o processo deverá ser conduzido com um pré-tratamento na estufa a 105 °C, seguido de um tratamento na mufla a 1000°C por 30 minutos. Em relação aos solventes, o hexano apresentou maior eficiência.

1. INTRODUÇÃO

A produção mundial de óleo vegetal, na safra 2013/14 foi de 168,98 milhões de metros cúbicos, dos quais o óleo de palma corresponde a 34% e o de soja a 26%. Ressalta-se ainda que nos últimos 5 anos a produção aumentou 19,54% (USDA, 2014). No Brasil, o óleo de soja é o que predomina, com uma produção anula de 7,1 milhões de toneladas, das quais, 5,8 ton abastecem o mercado interno e 1,3 ton seguem para exportação, segundo previsão da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais para o ano de 2014 (ABIOVE, 2014).

O óleo vegetal bruto, geralmente, não pode ser consumido diretamente, pois possui substâncias que podem alterar suas características, podendo provocar danos à saúde humana. Todavia, deve-se ressaltar que existem algumas exceções como o óleo de dendê e o óleo de oliva, os quais são consumidos diretamente após a extração. O processo de tratamento (refino) do óleo envolve diversas operações e reações, tornando-o um produto comercial (Patterson, 1992; O'Brien *et al.*, 2000). Dentre as características que o óleo deve possuir para o consumo humano destacam-se a cor clara, o sabor

suave e a estabilidade oxidativa (González-Tovar *et al.*, 2005).

O refino do óleo vegetal se inicia com a degomagem, na qual são removidos fosfatídeos, proteínas e substância coloidais após o tratamento por centrifugação. Segue-se então a neutralização para a remoção dos ácidos graxos livres, proteínas e outros contaminantes. Finalmente, o óleo vai para a etapa de clareamento, para reduzir/eliminar as impurezas (metais pesados, aldeídos, fosfatos, etc.) e substâncias que conferem cor (pigmentos) ao óleo. Várias destas substâncias podem atuar promover reações indesejáveis que deterioram a qualidade do óleo, como a reação de oxidação. Estas substâncias também podem interferir no processo de tratamento, como é o caso presença da clorofila, que mesmo em concentrações baixas, aparecem visualmente após a etapa de hidrogenação (Sonntag *et al.*, 1979; Güller e Tunç, 1992; Lima, 2003).

Cardello *et al.*, (1995) afirmaram que a clarificação é uma etapa fundamental no processo de beneficiamento do óleo comestível, pois assegura a estabilidade e qualidade do produto final. Este processo elimina os elementos indesejáveis, tais como os corantes (a clorofila-a e beta-caroteno) e outros resíduos (resíduos de sabão, traços de metais pesados, etc.), contidos no óleo bruto (Sabah *et al.*, 2007). Ressalta-se que o objetivo inicial da clarificação é a remoção de corantes, todavia com a prática percebeu-se que compostos indesejáveis, citados anteriormente, também eram removidos.

Teixeira-Neto & Teixeira-Neto (2009) afirmam que quando a argila bentonita é utilizada para a clarificação de óleos comestíveis, realiza-se uma ativação da mesma com ácido clorídrico ou sulfúrico. O tratamento ácido promove alterações na estrutura da argila (aumento da porosidade e da acidez), além de conferir-lhe maior estabilidade térmica.

Silva *et al.* (2013) verificaram que a adsorção de fósforo e beta-caroteno seguiram os modelos de Freundlich e Langmuir, respectivamente, e que o aumento da temperatura favorece a adsorção, indicando uma possível adsorção física. Sabah *et al.* (2007) também verificaram o mesmo comportamento na sepiolita para o beta caroteno. Todavia, Garofalo (2011) cita que, na maioria dos casos, a descoloração dos óleos vegetais por adsorção ocorre por adsorção física. Desta forma, para se promover a dessorção destes materiais deverá se ter uma elevada temperatura e agitação intensa. Ele ressalta ainda a importância na escolha do solvente, que deve ter afinidade com os compostos a serem removidos deste adsorvente.

Meziti e Boukerroui (2011) estudaram a dessorção do óleo da terra de clarificação. Eles trataram inicialmente o material com uma solução de cloreto de amônio (3 M), seguido de um tratamento térmico na mufla a 400°C durante uma hora e finalizando com um tratamento químico (uma lavagem a frio com HCl 1 M). Eles observaram que o tratamento não alterou a estrutura da montmorilonita e que o cloreto de amônia sob efeito da temperatura aumentou a micro porosidade do material regenerado.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo a recuperação da argila filtrante empregada na clarificação de óleo vegetal, empregando tratamento térmico seguido do tratamento químico ou vice-versa. Esta comunicação foca apenas nos tratamentos isolados, térmico e químico, para numa posterior etapa serem acoplados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A terra clarificante (Terra Clarificante Tonsyl) a ser regenerada foi fornecida pela Bunge alimentos, situada no distrito industrial de SUAPE – PE. Além da argila filtrante utilizada no clareamento do óleo vegetal, foi fornecida uma amostra da argila in natura, que servirá como referência para o tratamento.

2.1. Tratamento Térmico

Para o tratamento térmico, foi montado um planejamento fatorial completo 2^3 acrescido de ponto central, no qual foram estudadas como variáveis de entrada o tempo de contato, temperatura do tratamento e massa de terra e tendo como variável resposta a redução de massa (remoção do óleo). As amostras foram pré-tratadas a temperaturas de 40 e 105 °C, para remoção da umidade e de voláteis. Desta forma foram realizados dois planejamentos experimentais, um para cada temperatura de pré-tratamento. As amostras foram colocadas em capsulas de porcelana de 255 mL e levadas à estufa para o pré-tratamento (40 ou 105 °C) e em seguida à mufla (para o tratamento térmico conforme condições estabelecidas para o planejamento). Os experimentos foram realizados em duplicata com triplicata no ponto central. A Tabela 1 apresenta as variáveis com os níveis estudados. Após resfriar em dessecadores, as amostras foram novamente pesadas e calculadas as reduções de peso (remoção de óleo).

Tabela 1 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^3 do tratamento térmico, após o pré-tratamento a 40 °C ou a 105 °C.

Variável	-1	0	+1
Temperatura (°C)	200	600	1000
Tempo (min)	30	60	90
Massa (g)	5	15	40

2.2. Tratamento Químico

Para a extração com solventes (Figura 1), testou-se álcool etílico P.A; álcool metílico P.A; ciclohexano P.A e tolueno P.A. Os experimentos foram realizados em Soxhlet. Tomando-se iguais quantidades de amostra, foi adicionado um volume de 150 mL de cada solvente (álcool etílico, álcool metílico, tolueno e ciclohexano) e seu respectivo balão de 250 mL, baseando-se na solubilidade dos pigmentos nesses solventes, e segundo a temperatura de ebulição de cada um deles. Operações de até 12 horas de contato sólido-líquido foram realizadas.



Figura 1 – arranjo experimental do tratamento químico.

Finalizada a extração retirou-se o cartucho (Cartuchos de papel de filtro quantitativo – Whatman, diâmetro 185mm) encaminhando-o à estufa para secagem para a eliminação do solvente residual na amostra tratada. O solvente que contém os pigmentos é então, recuperado da solução por aquecimento, enquanto os pigmentos concentram-se no fundo do balão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Tratamento Térmico

Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos no planejamento experimental com o pré-tratamento a 105°C. Como pode ser observado pelo Gráfico de Pareto (Figura 2a), entre as três variáveis independentes (de entrada), temperatura e massa foram as que apresentaram maior efeito significativo seguidas da interação massa-tempo. Ainda constatou-se, através da Figura 2a, o efeito positivo da temperatura, ou seja o seu aumento dentro dos níveis estudados favoreceu uma maior remoção.

Na superfície de resposta, apresentada na Figura 2b, observa-se graficamente o efeito da interação entre o tempo e a massa durante o pré-tratamento a 105°C, através da qual se constata que maiores remoções foram obtidas com menores quantidades de massa a um intervalo de tempo menor.

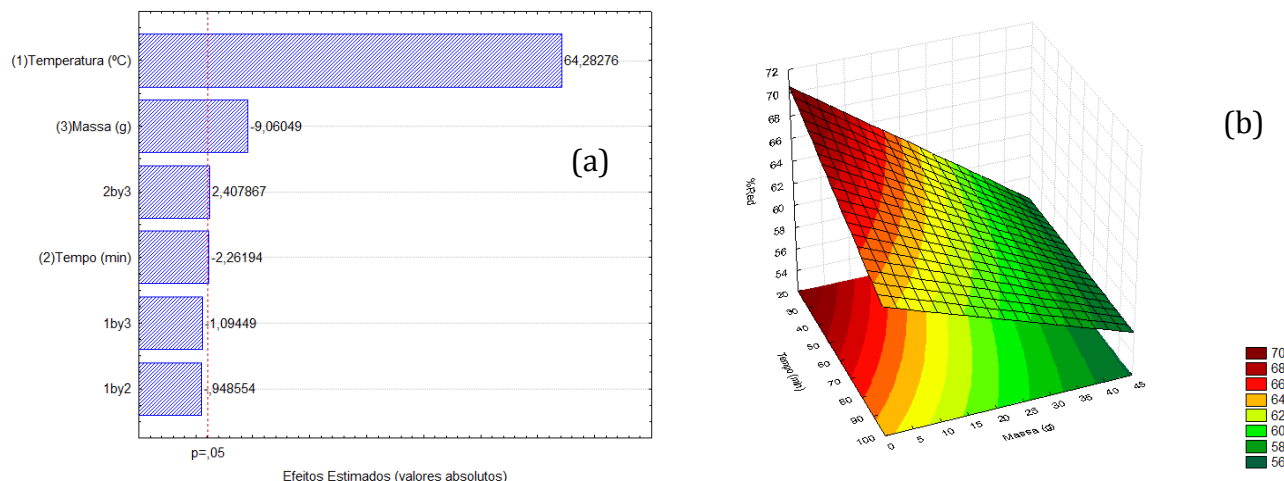


Figura 2 – Diagrama de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para o pré-tratamento a 105 °C da terra clarificante

Através da Análise da variância (ANOVA) apresentada na Tabela 2, constata-se um bom ajuste dos dados experimentais, com o coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,90 e variação máxima explicável de 99,72%. Pode-se constatar ainda que o F_{cal} é maior que o F_{tab} , e a sua relação é maior que 5, logo, de acordo de Barros Neto *et al.* (2007) o modelo é significativo e preditivo. A Equação 1 apresenta o modelo estatístico com apenas as variáveis significativas.

$$Rend (\%) = 0,072 T - 0,294 M + 0,00197 t M \quad (1)$$

na qual, T = Temperatura, M = Massa e t = tempo

Tabela 2 – Resultados da Anova para o pré-tratamento a 40 °C da terra clarificante

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	12406,6303	6	2067,7717
Resíduos	1392,840664	13	107,1416
Falta de Ajuste	1354,69	2	677,3439
Erro Puro	38,15	13	2,9348
Total	13799,47	21	
Ftabelado REG	2,91	Fc/Ftab	6,63
Fcalculado	19,30		
%Mx. Explicada	89,91		
%Mx. Explicável	99,72		
R^2	0,90		

Já para o pré-tratamento a 40°C, constatou-se pelo gráfico de Pareto (Figura 3a) que apenas a temperatura e a massa, como variáveis independentes, exerceram efeitos significativos. Todavia, assim como para o tratamento a 105°C, a temperatura foi a variável que apresentou maior efeito e positivo e a massa apresentou efeito negativo, ou seja, quanto menor a massa melhor a eficiência do processo. Este fato está correlacionado à área exposta para o aquecimento mais direto e limitações de transferência de massa, como da saída do CO₂. Pela superfície de resposta (Figura 3b) observa-se a discreta contribuição da massa em relação a temperatura, pois as linhas estão quase paralelas ao eixo da massa.

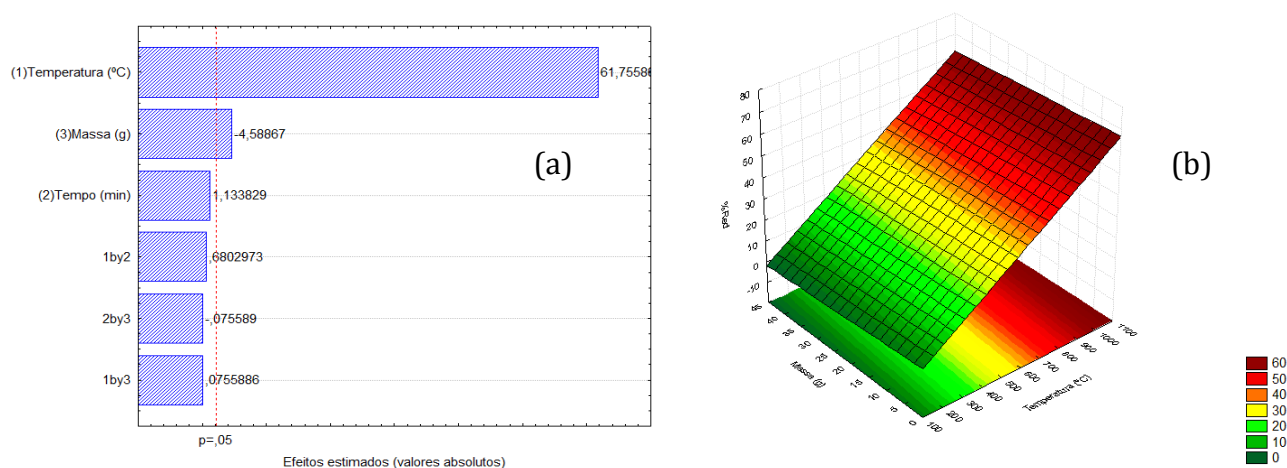


Figura 3 – Diagrama de Pareto (a) e superfície de resposta (b) para o pré-tratamento a 40 °C da terra clarificante

Em relação a avaliação estatística (ANOVA), apresentada na Tabela 3, verifica-se que o ajuste da correlação foi boa ($R^2 = 0,88$), com 99,70% de percentual máximo explicável e que o modelo apresentado na Equação 2, é estatisticamente significativo, ao se analisar o Fcal e o Ftab.

Tabela 3 – Resultados da Anova para o pré-tratamento a 40 °C da terra clarificante

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Números de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	10491,90949	6	1748,6516
Resíduos	1473,516018	13	113,3474
Falta de Ajuste	1437,97	2	718,9825
Erro Puro	35,55	13	2,7347
Total	11965,43	21	
Ftabelado REG	2,91		
Fcalculado	15,43	Fc/Ftab	5,30
%Mx. Explicada	87,69		
%Mx. Explicável	99,70		
R^2	0,88		

$$\text{Rend (\%)} = 0,062 T - 0,105 M \quad (2)$$

na qual, T = Temperatura e M = Massa

3.1. Dessorção com solventes

Em relação ao experimento de dessorção com os solventes, obteve-se um rendimento médio de 22,5% para o tolueno, de 31,5% para o álcool etílico, de 27,75% para o álcool metílico e de 17,85% para o ciclohexano.

4. CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos, observou-se que o melhor tratamento térmico foi a 1000°C durante 30 minutos com 5 gramas de argila filtrante, com um pré-tratamento a 105°C. Em relação aos solventes estudados, o etanol foi o que apresentou melhor remoção (31,5%). Desta forma, será estudado agora um pré-tratamento com álcool etílico, passando por uma estufa a 105°C e seguindo para a mufla, com um novo planejamento. Análises de Difração de raios X estão sendo realizadas para se avaliar o efeito do aquecimento na estrutura da terra clarificante. Os modelos obtidos para ambas temperaturas de pré-tratamento permitem obter percentuais de remoção em função das condições operacionais. Está sendo realizada a caracterização dos materiais por difração de raios X e área superficial e volume poroso para se identificar alterações na composição e estrutura das argilas após o tratamento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FACEPE pelo apoio financeiro e bolsas concedidas, assim como ao ITEP e CETENE pela realização das análises e caracterização dos materiais.

6. REFERÊNCIAS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - **Exportações do Complexo Soja - Março/2014** - disponível em <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE> = visualizado em 11/04/2014

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. v.1, 4.ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 480 p. 2007.

CARDELLO, H.M.A.B., BORGHI, A.B.M.P., VILA, M.M.D.C., GONÇALVES, L.A.G., Clarificação convencional de óleo de sementes de algodão (*Gossypium hirsutum*). *Alim. Nutri.* v. 6, p. 77-87, 1995.

- GAROFALO, M.N. *Regeneração de Argilas Clarificantes da Indústria de Refino de Óleos Vegetais*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. 76p. 2011.
- GÜLLER, Ç., TUNÇ, F., Chlorophyll Adsorption on Acid-activated Clay, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 69, p. 948-950, 1992.
- GONZÁLEZ-TOVAR, L. A. NORIEGA-RODRÍGUEZ, J. A. ORTEGA-GARCÍA, J. GÁMEZ-MEZA, N., MEDINA-JUÁREZ, L. A. Cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles durante el proceso de blanqueo del aceite de soja. *Grasas y Aceites*. v. 56, n. 4, p. 324-327, 2005.
- LIMA, N.S. *Recuperação de rejeitos da clarificação de óleos vegetais por dessorção / extração*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. 95p. 2003.
- MEZITI, C., BOUKERROUI, A. Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery. *Ceramics International*. v.37, p.1953–1957, 2011.
- PATTERSON, H.B.W. *Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice*, American Oil Chemists Society Press, 242p. 1992.
- O'BRIEN, R.D. FARR, W.E., WAN, P.J. *Introduction to Fats and Oils Technology*. AOCS Press, 618 p. 2000.
- SABAH, E., INAR, M.C, ELIK, M.S.C. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*. v. 100, p.1661–1668, 2007.
- SILVA, S.M., SAMPAIO, K.A., CERIANI, R. VERHÉ, R., STEVENS, C., GREYT, W.D., MEIRELLES, A.J.A. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Food Engineering*. v. 118, p. 341-349, 2013.
- SONNTAG, N. O. V., FORMO, M. W., JUNGERMANN E., NORRIS, F. A., *Bailey's industrial oil and fat products*, v.1, 4a ed., John Wiley & Sons, 1979.
- TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A.A., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.
- USDA – United States Department of Agriculture. Economic Research Service. Table 47: World vegetable oils supply and distribution, 2009/10-2013/14. disponível em: <http://www.ers.usda.gov/data-products/oil-crops-yearbook.aspx#.U0gX6lcjaMQ>, acessado em 11/04/2014.