



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ANDERSON ROCHA AMARAL

**ESTUDO CINÉTICO E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS
ÓLEOS DE PALMA (*Elaies guineensis*, Jacq.) E ANDIROBA (*Carapa
guianensis*, Aubl.) EM γ -ALUMINA E MODELAGEM DA
DESSORÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.**

**BELÉM
2013**

**ESTUDO CINÉTICO E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS
ÓLEOS DE PALMA (*Elaies guineensis*, Jacq.) E ANDIROBA (*Carapa
guianensis*, Aubl.) EM γ -ALUMINA E MODELAGEM DA
DESORÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.**

**Dissertação de mestrado apresentada
ao programa de pós-graduação em
Engenharia Química da Universidade
Federal do Pará, como parte dos
requisitos necessários á obtenção do
Título de Mestre em Engenharia
Química, na área de concentração de
desenvolvimento de processos.**

ORIENTADOR:

Prof. Dr.Ing. Nélio Teixeira Machado

ANDERSON ROCHA AMARAL

**BELÉM
2013**

ANDERSON ROCHA AMARAL

**ESTUDO CINÉTICO E DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS
ÓLEOS DE PALMA (*Elaies guineensis*, Jacq.) E ANDIROBA (*Carapa
guianensis*, Aubl.) EM γ -ALUMINA E MODELAGEM DA
DESSORÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de desenvolvimento de processos.

DATA DA AVALIAÇÃO: 08/11/2013

CONCEITO: APROVADO

BANCA EXAMINADORA

Nélio Teixeira Machado
Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(Orientador - PPEQ/ITEC/UFPA)

Marcos Augusto Eger da Cunha
Prof. Dr. Eng. Marcos Augusto Eger da Cunha
(Membro - CCNT/UEPA)

Silvio Alex Pereira da Mota
Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota
(Membro - Pesquisador/PPGEQ/ITEC/UFPA)

BELÉM
2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Amaral, Anderson Rocha, 1980-

Estudo cinético e das isotermas de adsorção dos óleos de palma (*Elaies guineensis*, Jacq.) e andiroba (carapa guianensis, aubl.) em γ -alumina e modelagem da dessorção com dióxido de carbono supercrítico / Anderson Rocha Amaral. - 2013.

Orientador: Nélio Texeira Machado.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2013.

1. Adsorção. 2. Ácidos graxos. 3. Óleos vegetais. I. Título.

CDD 22. ed. 660.28435

Dedico essa dissertação ao meu filho Heitor de Moraes Amaral e aqueles, que mesmo distantes, fazem desse “recente nascimento” um momento muito, muito especial ...

AGRADECIMENTOS

À Deus Pai pela graça da vida.

Ao Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado pelas orientações disponibilizadas.

A banca examinadora pelas contribuições relacionadas a revisão final da dissertação.

Ao Dr. Luiz Ferreira França pelas orientações durante o curso da disciplina de transferência de massa e estágio a docência.

Aos colegas de classe Hellen e Takashi pelos desafios superados e oportunidades criadas durante o andamento do curso.

Aqueles que mesmo distantes, contribuíram com incentivos e sugestões.

“Liderar é conduzir o olhar das pessoas para um nível de referência não imaginado por elas”.

(Peter Drucker)

ÍNDICE

Resumo	13
Abstract	14
Lista de Quadros	15
Lista de Tabelas	16
Lista de Figuras	20
Lista de Gráficos	21
CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	23
1. Introdução	23
1.1. Justificativa	24
1.2. Objetivos	26
1.2.1. Objetivos Gerais	26
1.2.2. Objetivos Específicos	27
CAPÍTULO II. ESTADO DA ARTE E FUNDAMENTOS	27
2.1. Óleos Vegetais	27
2.1.1. Óleo de Palma	27
2.1.2. Óleo de Andiroba	28
2.1.3. Ácidos Graxos	30
2.2. Adsorvente (γ -alumina)	32
2.2.1. Classificação dos Adsorventes	33
2.3. Processos de Adsorção	35
2.3.1. Aplicações Industriais de Adsorção	36
2.3.2. Fundamentos de adsorção: Tipos de adsorção	38
2.3.2.1. Adsorção Química	38
2.3.2.2. Adsorção Física	39
2.3.3. Isotermas de Adsorção	39
2.3.4. Modelos de Isotermas de Adsorção	42
2.3.4.1. Isoterma de Irving Langmuir	42
2.3.4.2. Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)	44
2.4. Modelos Cinéticos de Adsorção	45
2.4.1. Modelo de Segunda-Ordem	45
2.5. Extração (dessorção) com Fluidos Supercríticos	46
2.5.1. Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico	48

2.5.1.1. Propriedades do Dióxido de Carbono Supercrítico	50
2.5.1.2. Determinação da Massa específica do Dióxido de Carbono Supercrítico utilizando-se a equação de Bender	51
2.5.2. Parâmetros do Leito Fixo de Dessorção Supercrítica	52
2.5.2.1. Velocidade do Dióxido de Carbono no Leito Fixo	52
2.5.2.2. Densidade do Sólido (Adsorvente e Adsorbato)	52
2.5.2.3. Porosidade do Leito Fixo	54
2.5.2.4. Diâmetro e Altura e do Leito Fixo	54
2.5.3. Curvas Globais de Dessorção Supercrítica	55
2.5.4. Modelo Matemático de Transferência de Massa	55
2.5.4.1. Modelo de TAN & LIOU (1989)	59
CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS	59
3. Materiais e Métodos	59
3.1. Materiais	59
3.1.1. Análises Físico-Químicas	59
3.1.1.1. Índice de Acidez	59
3.1.1.2. Índice de Saponificação	59
3.2. Adsorventes γ -alumina	60
3.2.1. Preparação dos Adsorventes γ -alumina	60
3.2.2. Caracterização dos Adsorventes γ -alumina	61
3.3. Experimentos de Adsorção	61
3.3.1. Unidade de Adsorção e Filtração	61
3.3.2. Procedimento Experimental	62
3.3.3. Ensaio Experimentais de Adsorção	63
3.4. Cálculos do Processo de Adsorção em Batelada	65
3.4.1. Capacidade de Adsorção e Fração Mássica de Adsorvente	65
3.4.2. Concentração de Ácidos Graxos Livres nos Óleos	65
3.4.3. Concentração de Ácidos Graxos Livres nos Óleos em Equilíbrio	66
3.5. Ensaio de Dessorção com Dióxido de Carbono Supercrítico	67
3.5.1. Unidade de Extração Supercrítica	67
3.5.2. Procedimento Experimental de Dessorção Supercrítica	68

3.5.3. Corridas Experimentais de Dessorção Supercrítica	
3.6. Cálculos do processo de Dessorção Supercrítica	70
3.6.1. Curvas Globais de Dessorção supercrítica e Rendimentos	70
3.7. Análise Estatística	71
3.7.1. Coeficiente de Correlação	72
3.7.2. Análise de Resíduos	72
3.7.3. Cálculo Iterativo	73
CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
4.1. Análises Físico-Químicas dos óleos de Palma e Andiroba	74
4.2. Caracterização do Adsorvente γ -alumina	75
4.3. Estudo da Influência das Variáveis do Processo de Adsorção	76
4.3.1. Influência da Massa de Adsorvente	76
4.3.2. Influência do Tempo	81
4.3.3. Influência de Temperatura	83
4.3.4. Influência da Massa de Óleo	84
4.4. Modelagem Cinética de Adsorção	87
4.5. Adsorções Consecutivas	92
4.5.1. Isoterma do Óleo de Palma a 328,15 K	93
4.5.2. Isoterma do Óleo de Andiroba a 323,15 K	97
4.6. Ensaio de Adsorção para Dessorção Supercrítica	99
4.6.1. Dessorção Supercrítica do Óleo de Palma adsorvido em γ -alumina	99
AG.650	
4.6.2. Dessorção Supercrítica do Óleo de Andiroba adsorvido em γ -alumina	104
AG.450 e AG.650	
4.7. Dessorção Supercrítica: Influência da Temperatura e Pressão de Operação	108
CAPÍTULO V. CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
APÊNDICE A	119

NOMENCLATURA

A = parâmetro utilizado na equação do modelo de Tan & Liou [m^2];

B = parâmetro adimensional utilizado na equação do modelo de Tan & Liou [-];

$C_{agl,f}$ = concentração de ácidos graxos livres na fase fluida (óleo vegetal) em cada instante de tempo τ [mg_{agl} / cm^3];

$C_{agl,\gamma-alu\ min\ a}^*$ = concentração de ácidos graxos livres fase fluida (óleo vegetal) em equilíbrio com superfície sólida (adsorvente γ -alumina) [mg_{agl} / cm^3];

D = diâmetro do leito fixo de dessorção supercrítica [m];

K_2 = constante de adsorção do modelo cinético de segunda ordem [min] $^{-1}$;

$K_{BET.}$ = constante de adsorção do modelo de isoterma BET [$mg_{agl} / g_{\gamma-alu\ min\ a}$] $^{-1}$;

K_d = constante de dessorção (parâmetro cinético) do modelo Tan & Liou [s] $^{-1}$;

$K_{LANG.}$ = capacidade de adsorção de AGL em γ - alumina na condição de equilíbrio correspondente a formação da monomada [mg_{agl} / cm^3] $^{-1}$;

L = comprimento do leito fixo de dessorção supercrítica [m];

$I.A_f$ = índice de acidez após do processo de adsorção [$mg_{NaOH} / g_{\acute{o}leo}$];

$I.A_i$ = índice de acidez antes do processo de adsorção [$mg_{NaOH} / g_{\acute{o}leo}$];

$I.S$ = índice de saponificação dos óleos vegetais [$mg_{KOH} / g_{\acute{o}leo}$];

ρ_{CO_2} = densidade do dióxido de carbono supercrítico [kg / m^3];

$\rho_{\acute{o}leo}$ = densidade do líquido, óleo vegetal de palma ou andiroba [kg / m^3];

$\rho_{\acute{o}leo,\gamma-alumina}$ = densidade do sólido adsorvente e adsorbato, após o processo de adsorção [kg / m^3];

$\rho_{\gamma-alumina}$ = densidade do sólido adsorvente (γ - alumina) [kg / m^3];

$\varpi_{\gamma-alumina}$ = fração mássica do adsorvente γ - alumina [-];

$\varpi_{\acute{o}leo}$ = fração mássica dos óleos vegetais de palma ou andiroba [-];

$M_{adsorbato}$ = massa de adsorbato (óleo vegetal) no adsorvente γ - alumina após o processo de adsorção [g];

- M_{agl} = massa de ácidos graxos livres no óleo vegetal bruto ou adsorvida [mg];
- $M_{\gamma\text{-alumina}}$ = massa de adsorvente γ -alumina AG.450 ou AG.650 [g];
- $M_{\text{óleo}}$ = massa de óleo vegetal (de palma ou andiroba) bruto ou percolado utilizado no processo de adsorção [g];
- $M_{\text{óleoacum.}}$ = massa de óleo acumulada dessorvida [g];
- \dot{m}_{CO_2} = vazão mássica de dióxido de carbono supercrítico CO_2 [g/min];
- $\varepsilon_{\text{leito}}$ = porosidade (fração de vazios) do leito fixo [-];
- ε_p = porosidade da partícula (γ -alumina) [-];
- P = pressão de operação no leito fixo de dessorção supercrítica [MPa];
- Q_{CO_2} = vazão volumétrica de dióxido de carbono (CO_2) [m^3/s];
- r = raio interno da célula de extração [m];
- $\eta_{\text{acum.}}$ = rendimento acumulado da dessorção supercrítica base massa total de óleo dessorvida [%];
- $\eta_{\text{óleo acum.}}^0$ = rendimento acumulado da dessorção supercrítica base massa inicial de adsorbato (óleo) em γ -alumina [%];
- T = temperatura de operação de adsorção ou dessorção supercrítica [K];
- τ = tempo de adsorção ou dessorção [min];
- u_{CO_2} = velocidade intersticial do dióxido de carbono (CO_2) no leito fixo [m/s];
- v = volume de solução utilizada na titulação de hidróxido de potássio [ml];
- V_{HCl} = volume de solução de ácido clorídrico (HCl) [ml];
- V_{leito} = volume do leito fixo de dessorção supercrítica [m^3];
- V_{NaOH} = volume em de solução de hidróxido de sódio (NaOH) [ml];
- $V_{\text{ocup.}}$ = volume do leito fixo ocupado pelo sólido (adsorvente + adsorbato) [m^3];
- $Y_{\text{óleo,f}}$ = fração de soluto na fase gasosa (dióxido de carbono supercrítico) [-];
- $X_{agl,\gamma\text{-alumina}}$ = capacidade de adsorção de ácidos graxos livres no adsorvente γ -alumina em cada instante de tempo τ [$mg_{agl} / g_{\gamma\text{-alumina}}$];

X_m^{BET} = capacidade máxima de adsorção correspondente a total cobertura de uma camada (monocamada) da superfície adsorvente γ -alumina de acordo com o modelo de BET [$\text{mg}_{\text{agl}} / \text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$];

X_m^{Lang} = capacidade máxima de adsorção correspondente a total cobertura de uma camada (monocamada) da superfície adsorvente γ -alumina de acordo com o modelo de Irving Langmuir [$\text{mg}_{\text{agl}} / \text{g}_{\gamma\text{-alumina}}$];

$X_{\text{óleo, f}}$ = fração de soluto na fase sólida (γ -alumina) [-];

RESUMO

Neste trabalho, as variáveis do processo em batelada de adsorção dos óleos vegetais de palma (*Elaeis guineensis*, **Jacq.**) e andiroba (*Carapa guianensis*, **Aubl.**) adsorvidos em aluminas ativadas termicamente a 723,15 K e 923,15 K (γ -alumina) foram investigadas por meio da análise da influência da temperatura, tempo, massa de óleo e massa de adsorvente sobre a capacidade de adsorção. Um modelo cinético de segunda-ordem foi utilizado para a modelagem da capacidade de adsorção de ácidos graxos livres (AGL). Resultados de capacidade de AGL dos óleos brutos de palma em γ -alumina AG.450 a 328,15 K e andiroba em γ -alumina AG.650 a 323,15 K, obtidos de experimentos de adsorção consecutiva, foram modelados por meio de isothermas de adsorção de Irving Langmuir e BET. O modelo de TAN & LIOU (1989) foi utilizado para a modelagem da cinética de dessorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 e do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450, utilizando-se dióxido de carbono supercrítico como solvente, avaliando-se os rendimentos, erros, os coeficientes de correlação e os resíduos das massas dos óleos dessorvidas *versus* preditas pelo modelo.

A influência das variáveis sobre a capacidade de adsorção, apresentaram correlação negativa (curva exponencial) para a variável massa de adsorvente. A influência da variável massa de óleo apresentou correlação positiva (comportamento linear), sendo a elevação da temperatura favorável ao processo. Os resultados totais de redução de AGL após três adsorções consecutivas do óleo de palma e quatro adsorções consecutivas do óleo de andiroba foram de 21,07 % e 40,29 %, respectivamente. A modelagem com a isoterma Langmuir para o óleo de palma apresentou alta capacidade de predição ($R^2 = 0,9996$), assim como para o óleo de andiroba, onde o modelo de BET apresentou alto ajuste ($R^2 = 0,9146$). O modelo de Tan & Liou evidenciou alta capacidade de predição dos dados experimentais, R^2 mínimo de 0,9230 e resíduos da ordem de 10^{-1} gramas. Os rendimentos das dessorções do óleo de palma a partir da γ -alumina AG.650 de 20 MPa a 30 MPa e 323,15 K a 328,15 K, foram de 28,88 % a 34,563%, enquanto para o óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 de 15 MPa a 25 MPa e 323,15 K a 328,15 K, foram de 14,208 % a 27,972 %. Os resultados mostram que a elevação de pressão ou temperatura favorecem o processo de dessorção supercrítica.

Palavras Chaves: adsorção, ácidos graxos, óleos vegetais, dessorção supercrítica.

ABSTRACT

In this work, the variables of the batch adsorption process of palm (*Elaeis guineensis*, **Jacq.**) and andiroba (*Carapa guianensis*, **Aubl.**) vegetable oils on thermally activated alumina at 723,15 K and 923,15 K (γ -alumina) has been investigated by analyzing the influence of temperature, time, mass of vegetable oil, mass of adsorbent on the adsorbent capacity. A kinetic model of second-order was proposed to modeling the adsorption capacity of free fatty acids (FFA). Capacity results of FFA of the crude palm oil on γ -alumina AG.450 at 328.15 K and of the crude andiroba oil on γ -alumina AG.650 at 323.15 K were obtained from the consecutive adsorption experiments and adjusted by isotherms of Langmuir e BET. The transfer mass model of TAN & LIOU (1989) was used to modeling the kinetic desorption of the palm oil from γ -alumina AG.650 and of the andiroba oil on γ -alumina AG.450 with supercritical carbon dioxide, evaluating the yields, errors, correlation coefficients and the residues of the desorbed oil mass versus predicted by the model.

The study of the variables influence, over the adsorption capacity, presented negative correlation (with exponential behavior) to the variable mass of oil. The adsorbent mass influence, presented a positive correlation (with a linear behavior) and the temperature increase is favorable to the adsorption process. The total reduction of the FFA after three consecutive adsorptions of the crude palm oil on γ -alumina AG.450 and after four consecutive adsorptions on γ -alumina AG.650 with andiroba oil, were 21.07 % and 40.29 %, respectively. The modeling of the FFA capacity to the palm oil with Langmuir model, presented a high experimental data prediction ability ($R^2 = 0.9610$), as well as to the andiroba oil with the BET model, which presented a high adjustment ($R^2 = 0.9140$). Tan & Liou model evidenced high prediction capacity of the desorption oil mass from γ -alumina for all experiments, minimum correlation coefficient of 0.9230 and magnitude residues of 10^{-1} grams. The yields, based on adsorbate initial mass, of the palm oil desorbed from γ -alumina AG.650 at 20 MPa up to 30 MPa and 323.15 K up to 328.15 K were 28.880 % up to 34.563 %, while to the andiroba oil on γ -alumina AG.450 at 15 MPa up to 25 MPa at 323.15 K were 14.108 % up to 27.972 %. The yields results shows that the increase of pressure and temperature are favorable to the supercritical desorption.

Key words: adsorption, fatty acids, vegetables oils, supercritical desorption.

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Tipos de adsorventes, designações, características e exemplos de adsorventes (ÓSCIK & COOPER, 1982).	34
Quadro 2.2 - Processos de separação por adsorção de líquidos em escala comercial (ROSEEAU, 1987).	37
Quadro 2.3 - Usos da tecnologia de extração com fluido supercrítico em escala comercial (ERKEY, 2011).	47
Quadro 3.1 - Experimentos de adsorção (AMARAL & MACHADO, 2000; PEREIRA & MACHADO, 2000; RODRIGUES & MACHADO, 2000).	64
Quadro 3.2 - Experimentos de dessorção supercrítica (AMARAL & MACHADO, 2000; PEREIRA & MACHADO, 2000; RODRIGUES & MACHADO, 2000).	70
Quadro 3.3 – Parâmetros para o cálculo iterativo de solução do modelo Tan & Liou.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma (<i>Elaies guineensis</i> , Jacq.) (GRIMALDE et. al. 2005).	28
Tabela 2.2 - Composição em ácidos graxos do óleo de andiroba (<i>Carapa guianensis</i> , Aubl.) (RODRIGUES, 2000).	29
Tabela 2.3 - Comparação das propriedades físicas de Gases, Líquidos e Fluidos Supercríticos (ERKEY, 2011).	46
Tabela 2.4 - Propriedades críticas de alguns fluidos (BRUNNER, 1994 apud REID et al. 1989).	48
Tabela 2.5 - Coeficientes para cálculo da densidade do Dóxido de Carbono Supercrítico.	52
Tabela 4.1 - Análises físico-químicas do óleo de palma bruto (AZEVEDO et al. 2011).	74
Tabela 4.2 - Análises físico-químicas do óleo de andiroba bruto (AZEVEDO et al. 2011).	74
Tabela 4.3 – Equações empíricas exponenciais para a modelagem da relação da capacidade de adsorção de óleo <i>versus</i> massa de adsorvente γ -alumina.	79
Tabela 4.4 – Equações empíricas exponenciais para a modelagem da relação da capacidade de adsorção de óleo <i>versus</i> o tempo	83
Tabela 4.5 – Modelo cinético de 2º-ordem para a adsorção do óleo de palma em γ – alu min a AG.650: resultados de capacidade de AGL experimentais <i>versus</i> calculados.	88
Tabela 4.6 – Modelo cinético de 2º-ordem para a adsorção do óleo de palma em γ – alu min a AG.650: resultados de capacidade de AGL experimentais <i>versus</i> calculados.	88
Tabela 4.7 – Modelo cinético de 2º-ordem para a adsorção do óleo de andiroba em γ – alu min a AG.650: resultados de capacidade de AGL experimentais <i>versus</i> calculados.	89
Tabela 4.8 - Constantes de velocidade dos modelos cinéticos de adsorção de segunda-ordem.	92
Tabela 4.9 - Dados do experimento de adsorção consecutiva do óleo de palma	92

em γ -alumina. AG.450.

Tabela 4.10 - Dados do experimento de adsorção consecutiva do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650. 93

Tabela 4.11 – Resultados de capacidade de adsorção de AGL experimentais *versus* calculados do óleo de palma em γ -alumina AG.450 utilizando-se o modelo de Langmuir.. 94

Tabela 4.12 – Resultados de capacidade de adsorção de AGL experimentais *versus* calculados do óleo de palma em γ -alumina AG.450 utilizando-se o modelo de BET. 95

Tabela 4.13 – Resultados experimentais da capacidade de adsorção de AGL do óleo de andiroba em γ - alumina AG.650 *versus* calculados utilizando-se o modelo de BET. 97

Tabela 4.14 - Parâmetros das isotermas de adsorção. 98

Tabela 4.15 – Experimentos de adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.450 a 333,15 K e 2 min para dessorção supercrítica. 99

Tabela 4.16 – Experimentos de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 323,15 K e 3 min para dessorção supercrítica. 99

Tabela 4.17 – Experimentos de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 a 323,15 K e 3 min para dessorção supercrítica 100

Tabela A.1 - Influência da massa de γ -alumina AG.450 sobre a capacidade de adsorção do óleo de palma a 328,15 K e 2 min (AMARAL & MACHADO, 2000). 119

Tabela A.2 - Influência da massa de γ -alumina AG.650 sobre a capacidade de adsorção do óleo de palma a 328,15 K e 2 min (AMARAL & MACHADO, 2000). 119

Tabela A.3 - Influência da massa de γ -alumina AG.450 sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba a 323,15 K e 3 min (PEREIRA & MACHADO, 2000). 120

Tabela A.4 - Influência do tempo sobre a adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.450 a 328,15 K (AMARAL & MACHADO, 2000). 120

Tabela A.5 - Influência do tempo sobre a adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 328,15 K (AMARAL & MACHADO, 2000). 121

Tabela A.6 - Influência do tempo sobre a adsorção do óleo de andiroba em γ - 121

alumina AG.450 a 323,15 K (PEREIRA & MACHADO, 2000).

Tabela A.7 - Influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 2 min (AMARAL & MACHADO, 2000). 122

Tabela A.8 - Influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 3 min (PEREIRA & MACHADO, 2000). 122

Tabela A.9 - Influência da massa de óleo de andiroba sobre a adsorção em γ -alumina AG.450 a 328,15 K e 3 min (PEREIRA & MACHADO, 2000). 122

Tabela A.10 - Influência da massa de óleo de andiroba sobre a adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 a 328,15 K a 3 min (PEREIRA & MACHADO, 2000). 123

Tabela A.11 - Curva Global de Dessorção Supercrítica do óleo de palma utilizando-se γ -alumina AG.650 a 30 MPa e 328,15 K (AMARAL & MACHADO, 2000). 124

Tabela A.12 - Curva Global de Dessorção Supercrítica do óleo de palma utilizando-se γ -alumina AG.650 a 25 MPa e 328,15 K (AMARAL & MACHADO, 2000). 125

Tabela A.13 - Curva Global de Dessorção Supercrítica do óleo de palma utilizando-se γ -alumina AG.650 a 25 MPa e 333,15 K (AMARAL & MACHADO, 2000) 126

Tabela A.14 - Curva Global de Dessorção Supercrítica do óleo de andiroba utilizando-se γ -alumina AG.450 a 25MPa e 323,15 K (AMARAL & MACHADO, 2000). 127

Tabela A.15 - Curva Global de Dessorção Supercrítica do óleo de andiroba utilizando-se γ -alumina AG.650 a 15 MPa e 323,15 K (RODRIGUES & MACHADO, 2000). 128

Tabela A.16 - Curva Global de Dessorção Supercrítica do óleo de andiroba utilizando-se γ -alumina AG.650 a 20 MPa e 323,15 K (RODRIGUES & MACHADO, 2000). 129

Tabela A.17 - Curva Global de Dessorção Supercrítica do óleo de andiroba utilizando-se γ -alumina AG.650 a 25 MPa e 323,15 K (RODRIGUES & MACHADO, 2000). 130

Tabela A.18 - Curva Global de Dessorção Supercrítica do óleo de andiroba utilizando-se γ -alumina AG.650 a 20 MPa e 333,15 K (PEREIRA & 131

MACHADO, 2000).

Tabela A.19 - Parâmetros de configuração utilizados no modelo de Tan & Liou.	132
Tabela A.20 – Influência da massa de adsorvente sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais <i>versus</i> calculados utilizando-se o modelo empírico exponencial.	134
Tabela A.21 – Influência da fração mássica de adsorvente sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais <i>versus</i> calculados utilizando-se o modelo empírico linear.	136
Tabela A.22 – Influência do tempo de adsorção sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais <i>versus</i> calculados utilizando-se o modelo empírico exponencial.	138
Tabela A.23 – Influência da massa de óleo sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba: resultados experimentais <i>versus</i> calculados utilizando-se o modelo linear.	140
Tabela A.24 – Influência da fração mássica de adsorvente sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba: resultados experimentais <i>versus</i> calculados utilizando-se o modelo empírico linear.	141
Tabela A.25 – Resultados das massas dessorvidas do óleo de palma a partir do adsorvente γ -alumina: valores acumulados experimentais <i>versus</i> calculadas utilizando-se o modelo de Tan & Liou.	142
Tabela A.26 – Resultados das massas dessorvidas do óleo de andiroba a partir do adsorvente γ -alumina: valores acumulados experimentais <i>versus</i> calculadas utilizando-se o modelo de Tan & Liou.	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Reação de formação de triglicerídeos de óleos e gorduras (Kato et al. 1998).	27
Figura 2.2 - Representação dos ácidos carboxílicos (ácidos graxos) (RODRÍGUEZ & BÉLTRAN, 2011).	30
Figura 2.3 - Caminhos alternativos para a obtenção do adsorvente γ -alumina a partir da ativação térmica do hidróxido de alumínio (WHITTING & ILIEVSKI, 2004).	33
Figura 2.4 - Tipos de isothermas de adsorção (GREGG & SING, 1982 apud BRUNAUER et al. 1940).	41
Figura 2.5 - Modelo conceitual para isothermas de Langmuir com sítios ocupados e vazios (FOGLER, 1999).	42
Figura 2.6 - Multicamadas sobre a superfície adsorvente de acordo com o modelo BET (HINES & MADDOX, 1985).	44
Figura 3.1 - Fluxograma da Unidade de Adsorção e Filtração (RAIOL & ASSUNÇÃO, 1999).	62
Figura 3.2 - Concentração do adsorbato em equilíbrio na fase sólida <i>versus</i> concentração do soluto na fase fluida (CREMASCO, 2002).	66
Figura 3.3 - Fluxograma simplificado da unidade de extração.	68
Figura 3.4 - Esquema do leito fixo utilizado no interior do autoclave (RAIOL & ASSUNÇÃO, 1999).	68
Figura 4.1 - Microscopia eletrônica do adsorvente γ -alumina AG.450 (AZEVEDO et al. 2011).	76
Figura 4.2 - Microscopia eletrônica do adsorvente γ -alumina AG.650 (AZEVEDO et al. 2011).	76

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 2.1 - Diagrama de fases pressão <i>versus</i> temperatura do dióxido de carbono supercrítico com a densidade como parâmetro (KING & BOTT, 1993).	49
Gráfico 2.2 - Curva global de extração (BRUNNER, 1994; FERREIRA et al. 1999).	55
Gráfico 4.1 - Difração de raio-X após a ativação térmica do hidróxido de alumínio Al(OH) ₃ (AZEVEDO et al. 2011).	75
Gráfico 4.2 – Influência da massa de γ -alumina sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba.	78
Gráfico 4.3 - Influência da fração mássica do adsorvente γ -alumina AG.450 sobre a capacidade de adsorção do óleo de palma.	80
Gráfico 4.4 - Influência da fração mássica do adsorvente γ -alumina AG.650 sobre a capacidade de adsorção do óleo de palma.	80
Gráfico 4.5 - Influência da fração mássica do adsorvente γ -alumina AG.450 sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba.	81
Gráfico 4.6 - Influência do tempo sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba em γ -alumina.	83
Gráfico 4.7 - Influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba em γ -alumina.	84
Gráfico 4.8 - Influência da massa de óleo sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina..	85
Gráfico 4.9 - Influência da fração mássica de γ -alumina AG.450 obre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba.	86
Gráfico 4.10 - Influência da fração mássica de γ -alumina AG.650 sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba.	87
Gráfico 4.11 – Modelagem cinética de adsorção de ácidos graxos livres do óleo de palma em γ -alumina AG.450.	90
Gráfico 4.12 – Modelagem cinética de adsorção de ácidos graxos livres do óleo de palma em γ -alumina AG.650.	91
Gráfico 4.13 – Modelagem cinética de adsorção de ácidos graxos livres do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650.	91
Gráfico 4.14 - Concentração de ácidos graxos livres dos óleos de palma e	93

andiroba em γ -alumina após cada experimento de adsorção consecutiva.

Gráfico 4.15 - Modelagem da isoterma do óleo de palma a 328,15 K em γ -alumina AG.450 utilizando-se o modelo de Langmuir. 96

Gráfico 4.16 - Modelagem da isoterma do óleo de palma a 328,15 K em γ -alumina AG.450 utilizando-se o modelo de BET. 96

Gráfico 4.17 - Modelagem da isoterma do óleo de andiroba a 323,15 K em γ -alumina AG.650 utilizando-se o modelo de BET. 98

Gráfico 4.18 - Modelagem da curva de dessorção supercrítica do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 30 MPa e 328,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou. 101

Gráfico 4.19 - Modelagem da curva de dessorção supercrítica do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 25 MPa e 328,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou. 102

Gráfico 4.20 - Modelagem da curva de dessorção supercrítica do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 25 MPa e 333,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou. 103

Gráfico 4.21 - Modelagem da curva de dessorção supercrítica do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 20 MPa e 333,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou. 104

Gráfico 4.22 - Modelagem da curva de dessorção supercrítica do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 15 MPa e 323,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou. 105

Gráfico 4.23 - Modelagem da curva de dessorção supercrítica do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 20 MPa e 323,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou. 106

Gráfico 4.24 - Modelagem da curva de dessorção supercrítica do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 25 MPa e 323,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou. 107

Gráfico 4.25 - Modelagem da curva de dessorção supercrítica do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 20 MPa e 333,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou. 108

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

1. Introdução

Os óleos vegetais são constituídos basicamente de triglicerídeos, ácidos carboxílicos e componentes presentes em menores teores, também denominados de não-glicerídeos, entre os quais destacam-se os fosfatídeos, carotenóides, tocoferóis, esteróis, alcoóis graxos, entre outros componentes (MACHADO, 1998). O teor de ácidos carboxílicos livres em óleos vegetais é um parâmetro de qualidade, o qual é mensurado pelo índice de acidez (ZIN et al. 2006). Os ácidos carboxílicos livres causam efeito deletério sobre as características organolépticas (odoríferas, palatais, etc.) e de conservação dos óleos vegetais (oxidação), sendo portanto necessária a remoção desses componentes indesejáveis via processo de refino químico (neutralização) ou físico (desodorização) (MACHADO, 1989; ZIN et al. 2006), além de causarem elevadas perdas de processo associadas a redução de eficiência na etapa de clareamento (bleaching) (ZIN et al. 2006).

Embora os ácidos carboxílicos livres possuam efeito deletério sobre as características odoríferas e de conservação dos óleos vegetais, tais como no óleo de palma (*Elaeis guineensis*, **Jacq.**) e no óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, **Aubl.**), os mesmos são amplamente utilizados na indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos como matérias primas (ex. ácidos palmítico, oléico, linoléico ômega-6, α -linoléico ou ômega-3, etc.) e de derivados (ex. propileno glicol ésteres, isopropil palmitato, isopropil miristato, etc.) (KALUSTIAN 1985; RODRÍGUEZ & BÉLTRAN, 2011), sendo o óleo de andiroba de reduzida comercialização.

Durante o refino químico do óleo de palma, a remoção dos ácidos carboxílicos livres é realizada nas etapas de neutralização e branqueamento. Na etapa de branqueamento (bleaching), os ácidos carboxílicos remanescentes são adsorvidos em adsorventes comerciais (ex. “tonsil”, silicatos de alumínio, carvão ativado, argilas). No refino físico, a remoção dos ácidos carboxílicos é realizada nas etapas de desodorização (stripping) e branqueamento (ZIN et al. 2006). Em relação ao óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, **Aubl.**), não é conhecido processo de refino químico ou físico em escala piloto e industrial.

Estudos de adsorção de óleos vegetais para a remoção de ácidos graxos livres e substâncias lipossolúveis, seguidos da dessorção com dióxido de carbono supercrítico, têm sido reportados na literatura, como por exemplo em RAIOL et al. (2000),

RODRIGUES & MACHADO (2000), ARAÚJO et al. (2006), AZEVEDO et al. (2011), CUNHA et al. (2012), como alternativas ao desenvolvimento de tecnologias de recuperação e/ou enriquecimento (também denominada concentração seletiva) de constituintes presentes nos óleos de palma e andiroba.

O uso das operações de separação, como os de adsorção e dessorção com fluidos supercríticos, vêm ganhando destaque nos últimos anos. KAWASHIMA et al. (2006) propuseram o processo combinado de extração com fluido supercrítico utilizando-se dióxido de carbono supercrítico (CO₂) e adsorção em carbono ativado para a remoção de componentes do óleo de peixe, concluindo que é possível a redução de 100% da toxicidade total do óleo. BRUNNER & REICHMANN (1998) patentaram o método de extração com fluido supercrítico para isolar ácidos graxos insaturados com no mínimo 16 átomos de carbono de uma mistura de ácidos graxos e seus derivados, utilizando dióxido de carbono em coluna cromatográfica e óxido de alumínio (“Alumina”), opcionalmente ativado com solução alcali, na fase estacionária.

Neste trabalho, os processos combinados de adsorção e dessorção foram estudados onde os resultados de capacidade de adsorções consecutivas dos óleos brutos de palma e andiroba em γ -alumina, ativadas termicamente a temperaturas de 723,15 K (γ -alumina AG.450) e 923,15 K (γ -alumina AG.650), foram modelados como isotermas de adsorção por meio do uso de modelos de isotermas de adsorção de Irving Langmuir e Brunauer, Emmet e Teller (BET), assim como, são analisados os resultados do estudo da influência das variáveis do processo de adsorção (temperatura, massa de óleo, massa de adsorvente e tempo). A equação cinética de segunda-ordem de XU et al. (2006) foi utilizado para a modelagem cinética dos dados experimentais de capacidade de adsorção, base ácidos graxos livres (AGL).

O estudo do processo de dessorção supercrítica baseou-se na modelagem dos resultados de massa de óleo de palma e de andiroba dessorvidos a partir dos adsorventes γ -alumina, onde o modelo matemático de transferência de massa de TAN & LIOU (1989) foi utilizado para o ajuste das curvas globais de dessorção supercrítica.

1.1. Justificativa

O estudo da influência dos parâmetros do processo de adsorção dos óleos vegetais de palma e andiroba em γ -alumina favorecem o entendimento do fenômeno e identificação de parâmetros ótimos do processo de adsorção, associados ao uso de

modelos cinéticos para mensurar as velocidades dos fenômenos de adsorção. ZIN et al. (2006) cita que os teores de ácidos graxos livres em óleos vegetais são diretamente afetados pelo tipo, características do adsorvente e parâmetros de adsorção.

A modelagem das isotermas de adsorção dos ácidos graxos livres dos óleos de palma e andiroba adsorvidos γ -alumina, por meio do uso dos modelos de Langmuir e BET, fornecem dados iniciais para o dimensionamento de colunas de adsorção uma vez que a relação entre as concentrações de equilíbrio constituintes *versus* adsorventes são obtidas (GREGG & SING, 1982; ÓSCIK & COOPER, 1982), assim como, um aprofundamento no que se refere ao entendimento da seletividade e capacidade do adsorvente em relação aos constituintes de interesse (adsorbato), delimitando as aplicações dos adsorventes *versus* constituintes (ROUSEEAU, 1987). As relações de equilíbrio adsorbato-adsorvente, denominadas isotermas de adsorção, são críticas para a otimização de mecanismos de adsorção, para a obtenção das capacidades dos adsorventes e para o projeto de sistemas de adsorção (THOMPSON & FORSTER, 2001).

A utilização de modelos matemáticos de transferência de massa, no estudo de dessorção com fluidos supercríticos, resulta na possibilidade de estimar a influência das variáveis do processo sobre a eficiência de dessorção supercrítica (MARTÍNEZ, 2002) dos óleos brutos de palma e andiroba adsorvidos em γ -alumina, assim como, fornecem o entendimento da seletividade do solvente supercrítico em relação aos constituintes de interesse, delimitando aplicações, estudos de projetos e parâmetros de processo de dessorção supercrítica.

O uso do dióxido de carbono como solvente no processo de dessorção é favorável uma vez que o uso de solventes orgânicos para a obtenção de constituintes provenientes dos óleos com solventes orgânicos tem diminuído consideravelmente nos últimos anos. Isso deve-se ao fato da maioria dos solventes orgânicos serem tóxicos, inflamáveis e impregnarem o produto final com solvente residual, com possibilidade de causarem problemas ambientais, características opostas ao solvente utilizado, além do dióxido de carbono supercrítico ser inodoro e de baixo custo (MACHADO, 1998; MARTÍNEZ, 2002).

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivos Gerais

Realizar a modelagem dos processos de adsorção de óleos vegetais em aluminas ativadas e dessorção com dióxido de carbono supercrítico, para a melhoria da qualidade do óleo e enriquecimento de substâncias dessorvidas.

1.2.2. Objetivos Específicos

Realizar o estudo da influência das variáveis do processo de adsorção dos óleos brutos de palma e andiroba (massa de óleo, massa de adsorvente, temperatura e tempo) em γ -alumina sobre a capacidade de adsorção.

Realizar a modelagem dos dados de capacidade de AGL após adsorções consecutivas dos óleos brutos de palma em γ -alumina AG.450 e de andiroba em γ -alumina AG.650, por meio do uso de modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e BET.

Realizar a modelagem cinética da capacidade de AGL dos óleos brutos de palma em γ -alumina AG.450 e AG.650 e do óleo bruto de andiroba em γ -alumina AG.650, por meio do modelo cinético de adsorção de segunda-ordem (XU et al. 2006).

Realizar a modelagem das curvas globais de dessorção utilizando-se dióxido de carbono supercrítico como solvente, dos óleos brutos de palma em γ -alumina AG.650 e de andiroba em γ -alumina AG.450, por meio do uso do modelo de transferência de massa de TAN & LIOU (1989).

CAPÍTULO II. ESTADO DA ARTE E FUNDAMENTOS

2.1. Óleos Vegetais

As matérias primas gordurosas, óleos e gorduras naturais, são provenientes de animais, insetos, seres marinhos, microrganismos, vegetais e algas, sendo as fontes vegetais as maiores fornecedoras de materiais graxos, óleos e gorduras, para fins alimentícios e industriais. São substâncias insolúveis em água a temperaturas baixas ou moderadas e solúveis em solventes orgânicos (KATO et al. 1998).

Os óleos são definidos como substâncias líquidas à temperatura ambiente e as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas e ou plásticas (GAUTO & ROSA, 2011). A transformação de gorduras brutas em comestíveis resultam de reações de interesterificação ou hidrogenação e a alteração da consistência de óleos e gorduras vegetais resultam de processos de hidrogenação ou hidrogenação seletiva. Os óleos e gorduras são formados principalmente por ésteres completos (denominados de triglicerídeos, triacilgliceróis ou ácidos graxos esterificados), resultantes da combinação entre três moléculas de ácidos carboxílicos (ácidos graxos) e uma molécula de glicerol (poliol), de acordo como mostrado na **Figura 2.1**, onde R_n é a cadeia de hidrocarbonetos, podendo ser iguais ou diferentes. Os ácidos graxos livres e parcial glicerídeos (mono e di-glicerídeos) também resultam de reações de hidrólise dos triglicerídeos de óleos vegetais, devido a presença de umidade (GAPOR & CHONG, 1985).

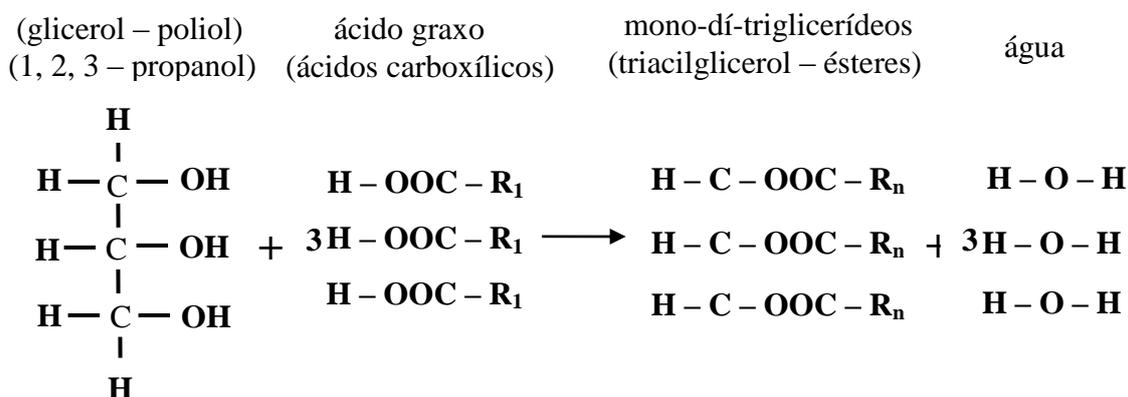


Figura 2.1 - Reação de formação de triglicerídeos de óleos e gorduras (adaptado Kato et al. 1998).

2.1.1. Óleo de Palma

Entre os óleos vegetais de elevado potencial econômico, encontra-se o óleo de palma, o qual é extraído da palmeira da espécie *Elaeis guineensis*, **Jacq.**, originária da África. No Brasil é encontrada do Amazonas até a Bahia, sendo comumente conhecida como “dendezeiro”. Começa a frutificar a partir do terceiro ano, atingindo o máximo de sua produção entre o sétimo e o décimo quinto ano, declinando depois do quadragésimo ano, podendo frutificar até aproximadamente o sexagésimo ano (LOPES et al. 2005).

O óleo de palma (*Elaies guineensis*, **Jacq.**), extraído do mesocarpo, apresenta aproximadamente iguais quantidades de ácidos graxos saturados e insaturados. O óleo de palmíste é 54 a 70% insaturado, incluindo uma grande quantidade de ácido láurico (RITTER, 1996). Na **Tabela 2.1** é apresentada a composição típica do óleo de palma bruto em termos de ácidos graxos. Em virtude da composição peculiar, rica em ácido palmítico e oléico, apresenta comportamento de coexistência das fases sólidas e líquidas a temperatura ambiente, o que lhe confere uma consistência semi-sólida, permitindo flexibilidade para produzir uma grande variedade de produtos alimentícios (ex: margarinas, insumos para biscoitos, batatas fritas etc.). A viscosidade do óleo de palma bruto e do óleo de palma processado é reduzida em cerca de 30% a cada elevação de 10% em sua temperatura (RITTER, 1996).

Tabela 2.1 - Composição em ácidos graxos do óleo de palma (*Elaies guineensis*, **Jacq.**)

Componente	Percentual [%]
Ácido Mirístico (C14:0) - (tetradecanóico)	1,2 a 5,9
Ácido Palmítico (C16:0) - (hexadecanóico)	37,5 a 43,8
Ácido Esteárico (C18:0) - (octadecanóico)	2,2 a 5,9
Ácido Oléico (C18:1 ω -9) - (cis-9-octadecanóico)	38,4 a 49,5
Ácido Linoléico (C18:2 ω -6) - (cis-cis-9,12-octadecanóico)	6,5 a 10,7

Fonte - GRIMALDE et.al. (2005).

2.1.2. Óleo de Andiroba

A andiroba (*Carapa guianensis*, **Aubl.**), árvore que tem nome originado pelas populações indígenas devido ao seu sabor amargo (nhandi- óleo e rob- amargo), pertencente a família das meliáceas, é bastante cultivada em terra firme, onde atinge menor porte (LIMA & AZEVEDO, 1996). Apresenta como principais produtos o óleo

extraído das sementes (amêndoas) e a sua madeira. As sementes de andiroba possuem 70% de óleo insetífugo e medicinal, com propriedades anti-sépticas, antiinflamatórias, cicatrizantes e inseticidas, utilizados para iluminação, preparação de sabão, cosméticos entre outros (FERRAZ & CAMARGO, 2003; LORENZI, 2002; REVILLA, 2001). O óleo contido na amêndoa é amarelo-claro extremamente amargo, solidificando-se a temperaturas inferiores a 298,15 K (25°C). A composição em ácidos graxos é apresentada na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2 - Composição em ácidos graxos do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.).

Componente	Percentual [%]
Ácido Mirístico (C14:0) - (tetradecanóico)	18,1
Ácido Oléico (C18:1 ω -9) - (<i>cis</i> -9-octadecanóico)	58,9
Ácido Palmítico (C16:0) - (hexadecanóico)	9,2
Ácido Linoléico (C18:2 ω -6)-(<i>cis-cis</i> -9,12-ocatadecanóico)	9,2

Fonte - RODRIGUES & MACHADO (2000).

A espécie apresenta boa regeneração natural quanto ao clima, ocorre em regiões com clima tropical úmido. A espécie desenvolve-se melhor em solos com abundante matéria orgânica (SOUZA et al. 2006). A produção nacional do óleo de andiroba é de aproximadamente 360 t, mantendo-se quase invariável nas últimas décadas (MENEZES, 2005). WADT et al. (2010) reporta estudos de produtividade com resultados de 171,6 Kg por hectare x ano.

A extração artesanal do óleo de andiroba utiliza o cozimento das sementes e o descanso na sombra, separação da casca e presamento manual da semente. Ao expor ao sol, a semente prensada libera o óleo e a massa residual é queimada para dispersar insetos (FERRAZ & CAMARGO, 2003).

A extração por processos industriais consiste na trituração das sementes e colcação em estufas a temperaturas de 333,15 K (60 °C) a 343,15 K (70 °C), até umidade de 8% , para em seguida serem prensadas a 363,15 K (90 °C) em prensas hidráulicas. O rendimento industrial com prensagem dupla raramente excede 30% do peso das sementes para a umidade mencionada (FERRAZ & CAMARGO, 2003). Após serem colhidos os frutos são colocados ao sol para a completa abertura e liberação de

sementes (LORENZI, 2002; REVILLA, 2001). Em relação a adubação, não há recomendação específica para a andiroba. KANASHIRO & YARED (1991) relataram sobrevivência de 91% de plantios de andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) e LOUREIRO et al. (1979) de 98%.

2.1.3. Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são compostos orgânicos formados por uma cadeia de hidrocarbonetos (região apolar) e grupos de ácidos carboxílicos (região polar), os quais reagem com glicerol formando mono-, di ou triglicerídeos (essencialmente apolares). Os ácidos graxos livres são encontrados ligados aos grupos funcionais de alcoóis (glicerol) ou a esfingosina. Os lipídeos (*lipos*, em grego, significa gordura), resultantes no primeiro caso, são os triacilgliceróis (gorduras animais, vegetais ou ceras que diferem em sua composição o teor de ácidos graxos) e os glicerofosfolipídeos, fosfolipídeos ou fosfatídeos (derivado do glicerol que contém fósforo em sua estrutura), no segundo caso são os esfingolipídeos (formados por um aminoálcool e uma longa cadeia de hidrocarbonetos, classificados como fosfolipídeos e glicolipídeos) (MARZOCCO & TORRES, 2007). Na **Figura 2.2** é mostrada a representação esquemática dos ácidos monocarboxílicos.

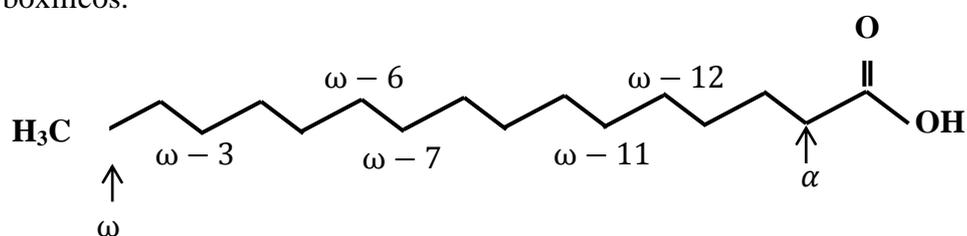


Figura 2.2 - Representação dos ácidos monocarboxílicos (ácidos graxos) (RODRÍGUEZ & BÉLTRAN, 2011).

Os ácidos carboxílicos, os quais são classificados de acordo com o número de insaturações (número de ligações duplas na cadeia de hidrocarboneto) como saturados (saturated fatt acid – SFA); mono-insaturados (monounsaturated – MUFA), ou polinsaturados (polyunsaturated fatty acids – PUFAd) ou de acordo com a posição da primeira dupla ligação de C-C como ômega (ou n) -3, -6, -7, -9, -11 ou -13, onde o termo ômega está relacionado com a posição em relação ao grupo funcional do ácido carboxílico (– COOH) (RODRÍGUEZ & BÉLTRAN, 2011). Os nomes triviais, em geral derivam-se das fontes onde são encontrados em abundância. Assim, o ácido

palmítico do óleo de palma, ácido oléico do óleo de oliva e o ácidos linoléico e linolênico do óleo de linhaça, etc.

Os seres humanos são capazes de sintetizar ácidos graxos saturados (SFA), como o ácido palmítico (C16:0) e ácidos graxos mono-insaturados (MUFA) como o ácido palmítico-oléico (C16:1 ω -7) ou ácido oléico (C18:1 ω -9), com séries de duplas ligações nas posições ω -7 e ω -9. Entretanto, não pode produzir ácidos graxos com ligações duplas na posição ω -6 e ω -3 da cadeia de hidrocarboneto, como o ácido linoléico (C18:2 ω -6) ou ácido alfa-linoléico (C18:3 ω -3), os quais são considerados ácidos graxos essenciais para a nutrição humana e devem ser obtidos por meio da alimentação (RODRÍGUEZ & BÉLTRAN, 2011). Os ácidos linoléico e alfa-linoléico são da família dos ácidos graxos ômega-6 e ômega-3, respectivamente, podendo ser sintetizados no corpo humano por meio de uma série reações enzimáticas da cadeia hidrocarbônica para a obtenção de ácidos dessa família (RODRÍGUEZ & BÉLTRAN, 2011). São ácidos graxos poliinsaturados considerados essenciais (fundamentais ao desenvolvimento/crescimento normal do organismo humano e ao funcionamento adequado do sistema nervoso) e por serem o veículo para a absorção das vitaminas lipossolúveis (MARZOCCO & TORRES, 2007).

De acordo com CMOLÍK & PORKONY (2000) a desodorização de óleos é necessária uma vez que o odor reduz a qualidade sensorial e limita sua aplicação na indústria alimentícia. O processo tradicional de refino físico é baseado na utilização de elevadas temperaturas, entretanto, temperaturas acima de 453,15 K (180°C) resultam na degradação dos ácidos graxos polinsaturados, envolvendo a formação de diversos compostos indesejáveis como polímeros, isômeros de ácidos graxos polinsaturados, monômeros de ácidos graxos cíclicos (FOURNIER et al. 2006). Métodos alternativos baseados na destilação a vácuo a baixas temperaturas seguido de um tratamento em uma coluna contendo sílica gel (CHANG et al. 1989), adsorção com resina (NISHIMOTO & NAGAGAWA, 1996) ou tratamento com terras diatomáceas (RÓDRIGUEZ & BÉLTRAN, 2011) foram propostos para a remoção dos componentes odoríferos de óleos.

Pesquisas relacionadas a extração de substâncias como ácidos graxos livres, acilglicerídeos, metil ácidos graxos ou ésteres-étil, colesterol, α – tocoferóis, escaleno ou fosfolípídeos são reportadas na literatura, a partir da boa solubilidade de óleos de peixe e de seus componentes em dióxido de carbono supercrítico (STABY & MOLLERUP, 1993). Dentre esses, a extração do óleo de sardinha com dióxido de

carbono supercrítico apresentou resultados de condições em que a extração de quase todo o óleo (95%), onde a ausência da degradação de ácidos graxos omega-3 polinsaturado foi obtida (ESQUÍVEL et al. 1997). Atualmente, a extração com fluidos supercríticos é considerada uma promissora tecnologia para a substituição processos de extração convencionais como a destilação a vapor ou a extração com solventes (MARTÍNEZ, 2011).

Diversos autores apresentaram novos métodos de extração de ácidos graxos polinsaturados e outros produtos, como por exemplo outros lipídios, a partir de diferentes microorganismos (algas marinhas – *H. charoides*, filamentos de algas vermelhas, microalgas, algas verdes – *M. Subterraneous*) por meio do uso de fluidos supercríticos (RODRÍGUEZ & BÉLTRAN, 2011).

2.2. Adsorvente (γ -alumina)

O processo Bayer é o mais viável economicamente para a produção de hidróxido de alumínio (“alumina”) de grau metalúrgico (SGA – smelter grade alumina) a partir da Bauxita. A bauxita é uma rocha laterítica ¹ constituída essencialmente por um ou mais dos hidróxidos de alumínio, óxidos e hidróxidos de ferro, caulinita ou haloisita, óxidos de titânio e minerais residuais e traços de outros elementos (BLISS, 1993). Sua classificação industrial depende dos teores dos hidróxidos de alumínio presentes (gibsite e boemita) e sílica (SiO_2), os quais impactam diretamente na qualidade da alumina, do alumínio e na produtividade do processo Bayer² sendo favorável altos teores de gibsite e baixos teores de sílica na bauxita. Essas características são as mais importantes na definição da qualidade da bauxita (AMARAL & SILVEIRA, 2002).

Uma das últimas etapas do processo Bayer, denominada de calcinação, consiste na eliminação de grupos hidroxilas, existentes no hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) precipitado, usualmente denominado de “hidrato”, sendo removidas parcialmente sob a forma de vapor d’água e outras estruturas, resultando no óxido de alumínio (Al_2O_3 - alumina) (WEFERS & MISRA, 1987).

¹ É o produto do intemperismo químico intenso de uma rocha silicatada pré-existente. Quando essa rocha intemperizada se enriquece em óxidos e hidróxidos de ferro, ocorre a formação da laterita; quando se enriquece de hidróxidos de alumínio (gibsite, boemita e diásporo) é denominada bauxita (BLISS, 1993).

² A maior refinaria de alumina do mundo, com capacidade aproximada de 6,8 milhões de toneladas ao ano, está localizada na cidade de Barcarena – Pará – Brasil.

Durante o processo de calcinação, os caminhos alternativos para a obtenção da γ -alumina são apresentados na **Figura 2.3**. WEFERS & MISRA (1987) reportam que os caminhos e a cinética da reação de calcinação do hidróxido de alumínio são afetados pela taxa de aquecimento, pela distribuição granulométrica e pela pressão de vapor ao redor das partículas – a qual é afetada pela razão vapor / combustível, umidade da torta de “hidrato” durante a calcinação industrial.

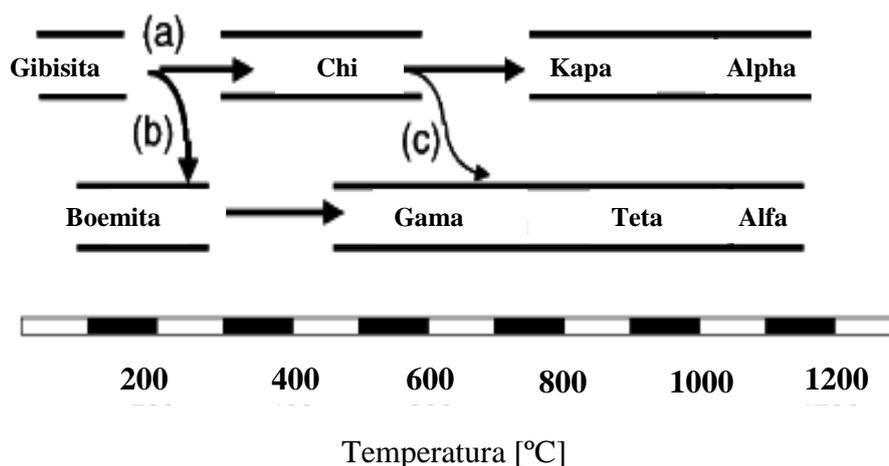


Figura 2.3 - Caminhos alternativos para a obtenção do adsorvente γ -alumina a partir da ativação térmica do hidróxido de alumínio (WHITTING & ILIEVSKI, 2004).

2.2.1. Classificação de Adsorventes

Os óxidos de alumínio ativados termicamente, como a γ -alumina, são adsorventes classificados como sendo do tipo II, uma vez que possuem grupos de caráter básico, hidroxila (OH) ionizados, íons de oxigênio (O^{2-}) e moléculas de caráter ácido na forma de íons de alumínio (Al^{+3}), assim como defeitos de superfície (sítios ácidos). Moléculas com grupos ácidos são adsorvidas em sítios de caráter básico, sendo moléculas lineares mais fortemente adsorvidas do que as não-lineares (ÓSCIK & COOPER, 1982). No **Quadro 2.1** são apresentados os tipos de adsorventes, designações, características e exemplos de adsorventes.

Classificação	Designação	Características do Adsorvente	Exemplos
Tipo I	Adsorventes “neutros” – (“non specific adsorbents”)	Não há grupos funcionais ou íons substituíveis em sua superfície, podendo ser obtidos por meio de alterações químicas ou adsorptivas do adsorvente.	Polímeros (ex: polietileno), carvão ativado.
Tipo II	Adsorventes “com cargas positivas” ou “suportados com cargas positivas” (“specific positive adsorbents”)	Possuem grupos hidroxila com características ácidas em sua superfície.	Sílica gel, óxidos de alumínio e alguns tipos de zeólitas.
Tipo III	Adsorventes “com cargas negativas” ou suportadas com cargas negativas”	Ligações ou grupos de átomos com cargas negativas concentradas nas periferias da superfície. São obtidos, usualmente, por meio do depósito de moléculas com ligações pi, grupos funcionais com pares de elétrons livres (nitrilas, aminas, cetonas, etc), via depósitos em adsorventes do Tipo I, etc.	Sílica gel com a superfície quimicamente modificada.

Quadro 2.1 - Tipos de adsorventes, designações, características e exemplos de adsorventes (ÓSCIK & COOPER, 1982).

A classificação de adsorventes em polares e não-polares mostrou-se insatisfatória quando a natureza das forças de adsorção são consideradas, sendo que a síntese de adsorventes deixou de ser baseada somente na busca pela estrutura da superfície (geometricamente homogênea) e características químicas da superfície passaram a ser consideradas (ÓSCIK & COOPER, 1982).

A adição de grupos funcionais a superfície de um adsorvente polar (ex: sílica gel) pode alterar sua característica de adsorção em uma ampla faixa, tornando-o análogo aos adsorventes não polares, por meio da adição de grupos funcionais ativos (hidroxila -OH) e substituição de grupos não ativos (ex: OCH_3). Essa evidência confirma a necessidade de classificar os adsorventes de acordo com suas características químicas, levando-se em consideração a distribuição de cargas elétricas na superfície do adsorvente (ÓSCIK & COOPER, 1982).

2.3. Processos de Adsorção

Processos de adsorção, em que misturas de fluidos multicomponentes (gases ou líquidos) são atraídos para a superfície de um sólido adsorvente unindo-se via ligações químicas ou físicas, são reconhecidos como os mais promissores, eficientes e mais usados processos tecnológicos de tratamento de água para a remoção de impurezas com aplicações na indústria de petróleo e óleos vegetais (ROSSEAU, 1987).

A adsorção tem como importante característica o alto grau de recuperação obtido a partir de soluções em extrema diluição. É uma operação unitária onde fenômenos de transferência de massa do tipo sólido-fluido, em que o sólido (denominado adsorvente) possui a característica de concentrar em sua superfície determinadas substâncias (denominadas de adsorbato) existentes nas fases líquidas ou gasosas (HINES & MADDOX, 1985). A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5% e 30% em peso do sólido adsorvente, podendo chegar excepcionalmente a 50% (GOMIDE, 1988).

Na adsorção estudos de equilíbrio dinâmico são estabelecidos de maneira a se obter as concentrações de um soluto (adsorbato) em uma superfície sólida (adsorvente). Esse equilíbrio é usualmente expresso em termos de concentração (quando o fluido é um líquido) ou pressão parcial (se o fluido é um gás) da substância no fluido, ou como capacidade do adsorbato no adsorvente, expresso como massa, moles ou volume de adsorbato por unidade de massa ou de área específica do adsorvente (SEADER & HENLEY, 1998).

As condições de equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido possuem teorias em uso para estimar a distribuição de fase por meio do uso de valores de constantes de equilíbrio, entretanto, não há teoria equivalente para estimar a condição de equilíbrio sólido-líquido. Para esse caso, o estudo de equilíbrio sólido-líquido é realizado a temperatura constante, sendo denominado como isotermas de adsorção (HINES &

MADDOX, 1985). Modelos matemáticos para descrever processos de adsorção foram propostos (isotermas de adsorção) considerando adsorções em monocamadas e multicamadas, em que o adsorbato é adsorvido em sítios específicos (adsorção localizada) ou permanece móvel sobre a superfície do adsorvente. Considerações relacionadas a interações entre as moléculas do adsorbato com a superfície do adsorvente, ou entre moléculas, foram apresentadas em diversos estudos (HINES & MADDOX, 1985).

Para o estudo de novos adsorventes, ou de novos processos de adsorção, é essencial estabelecer a correlação de equilíbrio de adsorção mais apropriada (SRIVASTAVA et al. 2006), de maneira a garantir a predição confiável dos parâmetros de adsorção e a comparação do comportamento de diferentes adsorventes para diferentes sistemas (ou para diversas condições experimentais) (GIMBERT et al. 2008; HO et al. 2002). Variedades comuns de isotermas de adsorção são obtidas por meio da relação entre a concentração de adsorbato, expressa em unidades de massa por unidade de massa de adsorvente, *versus* a concentração na fase fluida (gás ou líquido), expressa como massa de adsorbato por unidade de volume (GEANKOPLIS, 2003).

2.3.1. Aplicações industriais de adsorção

Uma vez que os processos de adsorção usualmente envolvem ligações intermoleculares fracas quando comparadas as energias envolvidas em ligações químicas, o seu uso em processos de separação ou de concentração seletiva de um ou mais constituintes existentes em gases ou líquidos é amplamente utilizada em processos de separação, sendo os processos de destilação (extrativa e azeotrópica), absorção, extração por solvente e mais recentemente a separação por membrana, seus principais concorrentes (ROUSSEAU, 1987). No **Quadro 2.2** são apresentados exemplos de aplicação de processos de adsorção.

Separação de Líquidos	Adsorvente
Querosene, aromáticos, frações de gasolina e hidrocarbonetos clorados.	Alumina Ativada
Parafinas, isoparafinas, aromáticos, p-xileno/ o-xileno, m-xileno	Zeólitas
Detergentes, olefinas e parafinas	Zeólitas
p-dietil benzeno/mistura de isômeros	Zeólitas
Frutose/glicose	Zeólitas
Purificação de Líquidos	Zeólitas
Água/orgânicos, orgânicos oxigenados e clorados, etc.	Sílica, Alumina e Zeólitas
Orgânicos, orgânicos oxigenados e clorados, Água etc.	Carvão ativado
Compostos de enxofre/orgânicos	Zeólitas, outros
Diversos produtos de fermentação/efluentes	Carvão ativado
Frações de petróleo, açúcar, óleos vegetais, xaropes, etc.	Carvão ativado

Quadro 2.2 - Processos de separação por adsorção de líquidos em escala comercial (ROUSSEAU, 1987).

A desidratação de gases e líquidos são as aplicações industriais mais importantes das aluminas ativadas (ex. secagem de ar, argônio, hélio, hidrogênio, metano, dióxido de enxofre e fluidos refrigerantes flúor-carbono) (ROUSSEAU, 1987; GOMIDE, 1988). A adsorção é utilizada em processos de fracionamento de misturas de hidrocarbonetos leves, enfatizando-se operações de destilação de líquidos com pontos de ebulição muito próximos, em que a destilação se torna difícil e dispendiosa. A recuperação de vitaminas e outros produtos valiosos contidos em mostos de fermentação são feitas por adsorção (GOMIDE, 1988).

Em processos de refino de óleos vegetais, a adsorção é aplicada na etapa de clareamento (bleaching), para a redução do nível de umidade, fósforo, traços de metais, peróxido e ácidos graxos livres (ZIN et al. 2006).

2.3.2. Fundamentos da adsorção: Tipos de adsorção

O calor de adsorção caracteriza a intensidade das forças unindo as moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente, sendo utilizada para distinguir a adsorção física da quimiossorção. A dependência do calor de adsorção com a cobertura superficial do adsorvente está associada a formação da primeira camada (forças dominantes adsorbato *versus* adsorvente) e das camadas subsequentes (forças dominantes adsorbato *versus* adsorbato) (SMITH et al. 2007). Os calores de adsorção são importantes para o balanço de energia em processos de adsorção em que seja necessário o dimensionamento de sistemas de troca térmica ou para previsão de consumos energéticos.

2.3.2.1. Adsorção Química

A adsorção química (também denominada quimiossorção) envolve forças de valência como resultado do espalhamento de elétrons sobre a superfície adsorvente e o adsorbato (substância adsorvida). Em seguida, ocorre a formação de um composto químico envolvendo o adsorvente e a primeira camada da substância adsorvida (ÓSICK & COOPER, 1982).

O contato entre o sólido adsorvente e o adsorbato pode apresentar a característica de uma reação química devido a intensidade. Embora a intensidade da ligação varie consideravelmente de um caso para o outro, forças de valência estão envolvidas, da ordem de grandeza das entalpias de reação (10 a 100 kcal/mol) e caracterizadas por serem processos lentos a baixas temperaturas (é possível a ocorrência de uma adsorção física a baixas temperaturas e adsorções químicas em temperaturas mais elevadas para os mesmos adsorventes e substâncias) (GOMIDE, 1988).

Processos de separação em que seja difícil a separação da substância existente na mistura multicomponente, a adsorção física em processos de sucessivos estágios é indicada (FOUST et al. 1982). Aplicações de adsorção de corantes reativos sobre carvão ativado apresentaram resultados de calores de adsorção exotérmicos de -38,58 KJ/mol e -36,933 KJ/mol (MOREIRA, 2000). ÓSICK & COOPER (1982) reporta resultados de calores de adsorção química da ordem de a 80 a 650 KJ/mol. SMITH et al (2007) cita resultados de 60 a 170 KJ/mol para adsorção de gases.

2.3.2.2. Adsorção Física

A adsorção física envolve forças intermoleculares (de van Der Waals, ligações de pontes de hidrogênio, etc.) (ÓSICK & COOPER, 1982). A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície do adsorvente sólido são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido, onde as moléculas do fluido aderem a superfície do adsorvente sólido, estabelecendo um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST et al. 1982).

Na adsorção física considera-se que o adsorvente é inerte, para que perdas ou ganhos de energia estejam associadas ao fenômeno de adsorção e sejam decorrentes somente de mudanças de estado relacionadas a adição ou remoção do adsorbato da superfície adsorvente. Apesar disso, é essencial que dados experimentais sejam relacionados a condições de equilíbrio de maneira a mensurar as energias envolvidas (ex. calor de adsorção) (GREGG & SING, 1982).

A adsorção física é um processo rápido e facilmente reversível decorrente da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, o que favorece o rápido alcance da condição de equilíbrio. A adsorção física, de um gás ou vapor, assemelha-se a condensação na superfície adsorvente (podendo ocorrer difusão em adsorventes porosos) e está associada a liberação de energia (GREGG & SING, 1982).

A distinção entre os fenômenos está relacionada ao fato de a adsorção física ocorrer mesmo quando a pressão parcial do soluto na fase fluida seja inferior a sua pressão de saturação. Além disso, a energia liberada é um pouco superior a entalpia de condensação da substância adsorvida, sendo aproximadamente igual a sua entalpia de sublimação (1 a 10 kcal/mol) (GOMIDE, 1988). Estudos de co-adsorção de etanol e metanol, utilizando como solvente o tolueno em aluminas ativadas termicamente apresentaram resultados de calor de adsorção exotérmicos de -5,97 kcal/mol (ALSINA et al. 2000) e de -10 kcal/mol para a adsorção de metanol em alumina ativada (ALSINA et al. 2000 apud ALSINA NASCIMENTO, 1998).

2.3.3. Isotermas de adsorção

A literatura reporta diversos tipos de isotermas de adsorção obtidas em diferentes tipos de sólidos. Apesar disso, a maior parte resulta de adsorção física e podem ser agrupadas em cinco classes, propostas originalmente por Brunauer, Deming

Deming e Teller (denominada BDDT), sendo atualmente referenciada como de Brunauer, Emmet e Teller (BET). As principais características desses tipos de isotermas de adsorção são apresentadas na **Figura 2.4**, tipos de isotermas de adsorção. A seguir, as principais características de cada isoterma (GREGG & SING, 1982).

Tipo I – Assume que a adsorção ocorre até formação de uma monocamada e que a energia de adsorção é constante. Como o raio de ação das forças superficiais é muito pequeno, somente as moléculas que colidem com uma superfície limpa podem ser adsorvidas. As moléculas que colidem com moléculas adsorvidas são repelidas e retornam para a fase fluida. O tipo I é também denominado de isoterma de Langmuir (GREGG & SING, 1982) e tem ocorrido no uso de adsorventes microporosos (ex. sílica gel e peneiras moleculares) com características de quimiossorção, em adsorventes que possuem a largura dos microporos de poucos diâmetros das moléculas do adsorbato (HINES & MADDOX, 1985).

Tipos II e III – Correspondem as adsorções mono e polimoleculares, onde há um aumento da quantidade adsorvida “tendendo ao infinito” quando a pressão de vapor do soluto na fase gasosa se aproxima do estado de saturação. A parte inicial da isoterma do tipo II, até o ponto de inflexão, corresponde à formação da monocamada, ocorrendo a partir desse ponto a formação de multicamadas. A isoterma do tipo III é caracterizada por uma adsorção inicial lenta devido a fracas forças de adsorção, ocorrendo em seguida a formação de multicamadas (LIMA & AZEVEDO, 1996 apud STANLAY-WOOD, 1983). É encontrada em aplicações de adsorventes não-porosos (HINES & MADDOX, 1985).

Tipos IV e V – Há um aumento da quantidade adsorvida quando a pressão de vapor do soluto na fase gasosa se aproxima do estado de saturação, entretanto, a capacidade de adsorção máxima ocorre quando condição de saturação é alcançada (LIMA & AZEVEDO, 1996 apud STANLAY-WOOD, 1983) refletindo fenômenos de condensação e capilaridade sobre a superfície adsorvente. Em ambos os tipos de isotermas, fenômenos de histerese são reportados em estudos de dessorção e são encontradas em aplicações de adsorventes porosos (HINES & MADDOX, 1985).

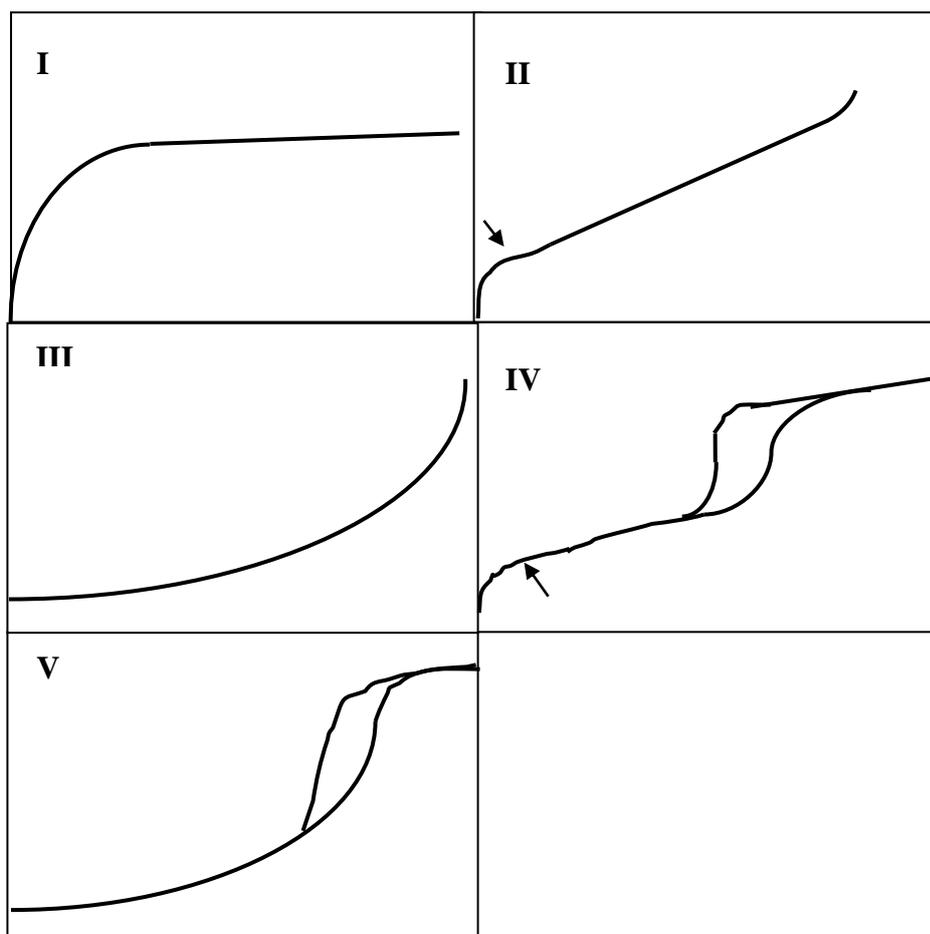


Figura 2.4 - Tipos de isotermas de adsorção (GREGG & SING 1982 apud BRUNAUER et al. 1940).

Uma variedade de outras formas de isotermas de adsorção para soluções diluídas foram classificadas por PARFITT & ROCHESTER (1983 apud GILES et al. 1960) e posteriormente novas bases teóricas foram propostas para a classificação adotada (PARFITT & ROCHESTER, 1983 apud GILES et al. 1974a), onde quatro classes de isotermas de adsorção são identificadas, de acordo com a parte inicial da isoterma, enquanto subgrupos estão relacionados ao comportamento das isotermas a altas concentrações.

Usualmente não é feita distinção entre a adsorção de soluções de compostos que são normalmente sólidos a temperatura ambiente e fracamente solúveis, da adsorção de soluções com solutos sólidos e alta solubilidade, assim como, não há distinção em processos de adsorção em que o soluto é líquido com solubilidade limitada no solvente. Entretanto, as isotermas apresentam características diferentes (PARFITT & ROCHESTER, 1983).

2.3.4. Modelos de isotermas de adsorção

2.3.4.1 Isoterma de Irving Langmuir

Irving Langmuir (1881-1957) foi o primeiro a propor esse tipo de isoterma de adsorção, atualmente denominadas de isotermas de Langmuir. Recebeu o Prêmio Nobel em 1932 por suas descobertas em química de superfície (FOGLER, 1999).

Langmuir (1918) propôs um modelo o qual descreve quantitativamente o volume de gás adsorvido sobre uma superfície. Seu modelo é classificado como sendo aplicado a adsorções localizadas de cobertura por monocamadas (HINES & MADDOX, 1985). De acordo com o modelo todos os sítios de adsorção tem a mesma capacidade, energia de adsorção, mecanismo e considera a superfície interna do sólido homogênea e uniforme, sem interação entre as moléculas adsorvidas. A adsorção ocorre em uma única camada (monocamada) sendo o número de moléculas adsorvidas igual ao numero de sítios ativos da superfície adsorvente (HINES & MADDOX, 1985; ÓSNIK & COOPER, 1982).

Considerando S como o sítio ativo na superfície adsorvente, a equação que representa a adsorção de uma molécula A sem dissociação é dada pela equação 2.1, análoga a representação de uma reação química elementar, irreversível e de primeira ordem. O modelo conceitual que representa a adsorção de espécies (A e B, por exemplo) em dois sítios ativos é representado pela **Figura 2.5**. De acordo com o mecanismo de adsorção, o qual é influenciado pela superfície adsorvente, onde dois tipos de adsorção para um soluto A podem ocorrer (FOGLER, 1999):

- e) Adsorção molecular ou sem dissociação (ou não dissociada);
- f) Adsorção com dissociação molecular.

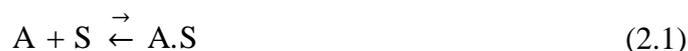
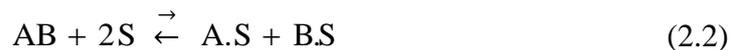


Figura 2.5 - Modelo conceitual para isotermas de Irving Langmuir com sítios ocupados e vazios (FOGLER, 1999).

Para a adsorção com dissociação de uma espécie A, a representação da equação é análoga a equação de reação química irreversível apresentada na equação 2.2 (FOGLER, 1999)



A taxa líquida de adsorção pode ser representada de acordo com a equação 2.3, sendo a diferença entre as taxas de adsorção e dessorção apresentadas.

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a P (1 - \theta) - K_d' \theta \quad (2.3)$$

Onde $\theta = X_{agl,\gamma\text{-alumina}} / X_m$ é a fração da superfície adsorvente coberta pelo adsorbato (base óleo ou constituintes de interesse); $X_{agl,\gamma\text{-alumina}}$ é a capacidade de adsorção de AGL em γ -alumina em um instante τ , X_m é a capacidade máxima de adsorção correspondente a total cobertura da superfície adsorvente (formação completa de uma monocamada), K_a é a constante de adsorção, K_d' a constante de dessorção na condição de equilíbrio e P pressão na fase fluida.

Rearranjando a equação 2.3 para a integração, considerando a condição de equilíbrio em um tempo τ ($\tau \rightarrow \infty$), em termos de concentração de ácidos graxos livres na fase fluida $C_{agl,f}$, expressa em $[mg_{agl} / cm^3]$, obtém-se a equação na forma linearizada 2.4.

$$\frac{1}{X_{agl,\gamma\text{-alumina}}} = \frac{1}{X_m^{Lang.}} + \frac{1}{X_m^{Lang.} K_{LANG.} C_{agl,f}} \quad (2.4)$$

Onde a constante da equação de Langmuir $K_{LANG.}$ e a capacidade de adsorção de AGL em γ -alumina na condição de equilíbrio correspondente a formação da monomada $X_m^{Lang.}$ no adsorvente, podem ser obtidas (HINES & MADDOX, 1985), expressas em $[mg_{agl} / g_{\gamma\text{-alumina}}]^{-1}$ e $[mg_{agl} / g_{\gamma\text{-alumina}}]$, respectivamente.

O modelo de Langmuir tem sido utilizado em diversas aplicações, especialmente na adsorção gasosa a baixas pressões. A ocorrência de adsorções em multicamadas em processos a baixas temperaturas com o uso de adsorventes heterogêneos tem apresentado discrepância em diversos estudos. Em geral, apresentam os melhores resultados em processos de adsorção de soluções com moléculas de elevado peso molecular, como por exemplo, moléculas de corantes (ÓSCIK & COOPER, 1985).

2.3.4.2. Isotermas de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

Um estado de equilíbrio dinâmico é proposto no modelo de BET, no qual a taxa de adsorção das moléculas da fase gasosa e a condensação em sítios vazios é igual a taxa na qual moléculas evaporam dos sítios ocupados. A evaporação de uma molécula de adsorbato de uma superfície adsorvente é essencialmente um processo ativado, em que a energia de ativação é equivalente ao calor de adsorção (GREGG & SING, 1982). A primeira camada possui calor de adsorção diferente de todas as camadas subseqüentes. A partir da segunda camada o modelo BET assume que o calor de adsorção é igual ao calor latente de condensação do líquido adsorvido (HINES & MADDOX, 1985).

O modelo BET considera o processo de adsorção em termos de equações cinéticas e de uma condição de equilíbrio de maneira análoga ao modelo de Irving Langmuir. De acordo com o modelo BET a adsorção de vapor é caracterizada pela condensação na pressão de vapor saturado, tornando a superfície adsorvente “infinitamente” elevada. Na zona onde a monocamada está sendo formada, ocorre aumento de pressão e diminuição da capacidade de adsorção devido a redução de sítios livres na superfície do adsorvente (ÓSCIK & COOPER, 1982).

Todos os sítios de adsorção tem a mesma capacidade, energia de adsorção e mecanismo único, reversível e ocorrendo com interação vertical entre as moléculas adsorvidas, de maneira a resultar na formação de multicamadas (na superfície homogênea do sólido) (HINES & MADDOX, 1985; GREGG & SING, 1982). Uma série de etapas de equilíbrio pode ser representada pela **Figura 2.6**, multicamadas sobre a superfície adsorvente de acordo com o modelo BET.

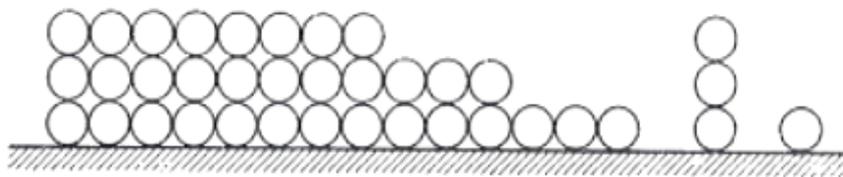


Figura 2.6 - Multicamadas sobre a superfície adsorvente de acordo com o modelo (HINES & MADDOX, 1985).

O uso de equações cinéticas e condições de equilíbrio para cada camada (análogo ao modelo de Irving Langmuir) é utilizado, onde a taxa líquida de adsorção é a diferença entre as taxas de adsorção e dessorção do adsorbato nas respectivas camadas

da superfície do adsorvente (HINES & MADDOX, 1985). A equação pode ser escrita em termos de concentração, onde $C_{agl,f}$ é a concentração do adsorbato na fase fluida e $C_{agl,f}^*$ é a concentração de equilíbrio do adsorbato (ácidos graxos livres) na condição de equilíbrio na fase fluida (com o adsorvente), expressas em $[mg_{agl}/cm^3]$, respectivamente.

A equação de BET na forma linearizada, de acordo como apresentada na equação 2.5, permite a obtenção da constante do modelo BET K_{BET} e da capacidade X_m^{BET} correspondente a formação da monocamada no adsorvente (ÓSCIK & COOPER, 1982), expressas em $[mg_{agl}/g_{\gamma-alu\ min\ a}]^{-1}$ e $[mg_{agl}/g_{\gamma-alu\ mina}]$, respectivamente. O modelo de BET não apresenta restrições quanto ao limite teórico de camadas formadas na superfície adsorvente, sendo calculado de acordo como apresentado por ALVES (1991).

$$\frac{\left(\frac{C_{agl,f}}{C_{agl,f}^*}\right)}{X_{agl,\gamma\ alu\ min\ a} \left(1 - \left(\frac{C_{agl,f}}{C_{agl,f}^*}\right)\right)} = \frac{1}{X_m^{BET} K_{BET}} + \frac{K_{BET} - 1}{X_m^{BET} K_{BET}} \frac{C_{agl,f}}{C_{agl,f}^*} \quad (2.5)$$

2.4. Modelo Cinético de Adsorção

2.4.1. Modelo de segunda-ordem

A taxa de adsorção, para descrever o processo cinético de adsorção de um sólido em um líquido, baseado na capacidade de adsorção de acordo com uma cinética de segunda- ordem, é representada pela equação a seguir (XU et al. 2006).

$$\frac{dX_{agl,\gamma\ alu\ min\ a}}{d\tau} = K_2 X_{agl,\gamma\ alu\ min\ a}^2 \quad (2.6)$$

Integrando-se a equação 2.6 com o uso dos limites de integração $X_{agl,\gamma\ alumina} = 0$ em $\tau = 0$ e $X_{agl,\gamma\ alumina} = X_{agl,\gamma\ alumina}^*$, em $\tau = \tau$, obtém-se a equação utilizada para descrever a cinética de adsorção, escrita na forma linear de acordo como apresentado na equação 2.7. Onde as capacidades de adsorção de ácidos graxos livres no adsorvente γ -alumina $X_{agl,\gamma\ alumina}$ em um instante τ e a capacidade de adsorção de AGL em equilíbrio no adsorvente γ -alumina $X_{agl,\gamma\ alumina}^*$, são expressos em $[mg_{agl}/g_{\gamma\ alumina}]$. A constante cinética de adsorção K_2 é expressa em $[\min]^{-1}$.

$$\frac{1}{X_{\text{agl}, \gamma\text{-alu min a}}} = \frac{1}{X_{\text{agl}, \gamma\text{-alu min a}}^*} + K_2 \tau \quad (2.7)$$

A equação escrita como apresentada tem sido utilizada para descrever a adsorção de fluoreto (MAHRAMANLIOGLU et al. 2002) e de fosfoamido em cátion fosfato de antimônio (V) (VARSHNEY et al. 1996).

2.5. Extração com Fluidos Supercríticos

Algumas propriedades de fluidos supercríticos são comparadas com as fases gasosa e líquida, de acordo com a **Tabela 2.3**. As propriedades desses fluidos favorecem o uso de fluidos na região supercrítica, uma vez que favorecem o processo de extração (ou dessorção) por meio da melhor solubilização e seletividade do solvente em relação aos componentes de interesse (ERKEY, 2011). Crescentes e diversas aplicações estão relacionadas a extração de compostos farmacologicamente ativos até a síntese de substâncias, assim como, na obtenção de produtos naturais para a aplicação nas industriais alimentícia e farmacêutica (ERKEY, 2011; MARTINEZ, 2002).

Tabela 2.3 - Comparação das propriedades de Gases, Líquidos e Fluidos Supercríticos.

Propriedades dos Fluidos	Gás	Fluido Supercrítico	Líquido
Densidade [g / cm ³]	0,6 – 2 x 10 ⁻³	0,2 – 0,9	0,6 – 1,6
Difusividade [m ² / s ⁻¹]	1 – 4 x 10 ⁻⁵	2 – 7 x 10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
Viscosidade [Pa / s ⁻¹]	1 – 3 x 10 ⁻⁵	1 – 9 x 10 ⁻⁵	10 ⁻³

Fonte – ERKEY (2011).

O processo com o uso de fluidos supercríticos é aplicado em escala comercial, de acordo como apresentado no **Quadro 2.3**.

Descafeinação de café	Kaffee HAG AG, Bremen, Germany
	General Foods, Houston, Texas
	Hermesen, Bremen, Germany
	SKW-Trostberg, Poszillo, Italy
Extração de Lúpulo	Pfizer Hops Extraction, Sydney, Nebraska
	Hopfenextraktion, HVG, Barth, Raiser & Co.
	SKW-Trostberg, Munchsmunster, Germany
	Natal Cane By-Products Ltd., Merebank, South Africa
	Barth & Co., Wolnzach, Germany
	Hops Extraction Corp. of America, Yakima, Washington
	J.I. Haas, Inc., Yakima, Washington
	Pitt-Des Moines, Inc. Yakima, Washington
	Carlton, United Breweries, United Kingdom
	NORAC, Canada
Extração de corantes – pimenta vermelha	Mohri Oil Milss, Japan Fuji Flavor, Japan Natal Cane By-Products Ltd., Merebank, South Africa
	Sumitomo Seiko, Japan
	Yasuma (Mitsubishi Kokoki facility), Japan
	Hasegawa Koryo, Japan
	Takasago Foods (Mitsubish Kokoki facility), Japan
Essências / Temperos	Camilli Albert & Louie, Grasse, France
	Soda Flavor Co., Japan
	Guangxia Toothpaste, China (Flavex, Rehlingen, Germany)
Extração de Essências	Flavex GmbH, Rehlingen, Germany
	Raps & Co., Kulmbach, Germany
	Shaanxi Jia De Agriculture Eng. Co., Ltd., China
Extração de Nicotina	Philip Morris, Hopewell, Virginia
	Nippon Tobacco, Japan
Descafeinação de Chá	SKW-Trostberg, Munchmuenster, Germany
Extração de Lúpulos e Temperos	SKW-Trostberg, Munchmuenster, Germany
	Pauls & While, Reigat, Unit Kingdom
	Nan Fang Flour Mill, China

Quadro 2.3 - Usos da tecnologia de extração com fluido supercrítico em escala comercial (ERKEY, 2011).

Os requisitos para o uso e seleção de fluidos supercríticos estão relacionados a custos, os quais são afetados pela pressão de operação (pressão crítica). Características como baixa entalpia de vaporização, alto poder de solubilização, condição de ser inerte e facilidade de separação, são fatores determinantes para a seleção do dióxido de carbono supercrítico como solvente. A não toxicidade favorece seu uso na indústria alimentícia e farmacêutica (ERKEY, 2011; KING & BOTT, 1993). Na **Tabela 2.4** são apresentadas as propriedades críticas do dióxido de carbono, como a temperatura crítica (T_c) pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω) de alguns fluidos.

Tabela 2.4 - Propriedades críticas de alguns fluidos.

Solvente	T_c [K]	P_c [Mpa]	ω [-]
Dióxido de carbono	304,15	7,38	0,239
Oxigênio	154,6	5,04	0,025
Água	647,3	22,12	0,344
Etanol	513,9	6,14	0,644
Etileno	282,4	5,04	0,089
Propano	369,8	4,25	0,153
Amônia	405,55	11,35	0,25
Óxido Nitroso	309,65	7,24	0,588

Fonte – BRUNNER (1994 apud REID et al. 1989).

2.5.1. Dióxido de Carbono como Fluido Supercrítico

O comportamento de substâncias puras é representado por meio de diagramas de fases, os quais representam o comportamento dessas substâncias em estados de equilíbrio. O diagrama é construído por meio de relações de volume (específico ou molar), temperatura e pressão dessas substâncias (ABOTT & VAN NESS, 1992).

No **Gráfico 2.1** é apresentado o diagrama de fases pressão *versus* temperatura do dióxido de carbono supercrítico (KING & BOTT, 1993). O ponto C representa a maior pressão e temperatura (denominados de temperatura e pressão críticas) na qual se observa uma condição de equilíbrio vapor-líquido do dióxido de carbono, enquanto o ponto de origem dessa curva, denominado de ponto triplo, é a coexistência das três fases (sólido-líquido-gás) em equilíbrio para uma única temperatura e pressão. A região

acima da temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) é denominada de região de fluido supercrítico, onde as propriedades termodinâmicas desse fluido não são claramente distinguíveis quando comparadas a um líquido ou a um gás (SMITH et al. 2007).

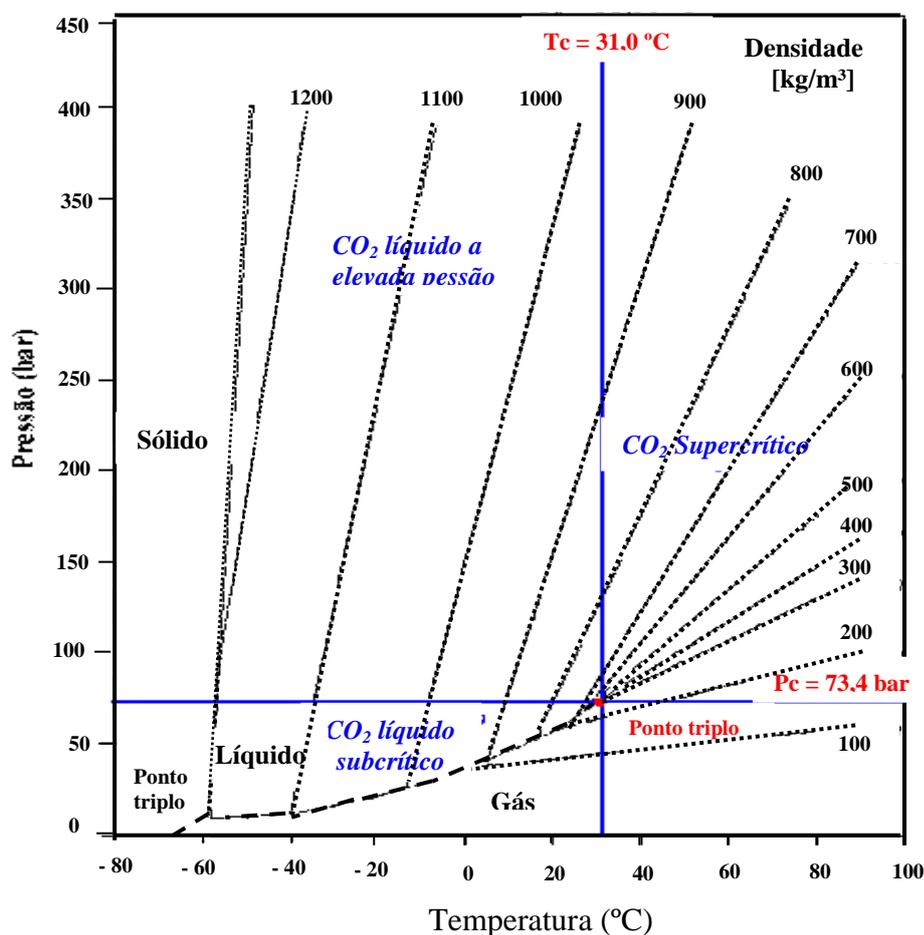


Gráfico 2.1 - Diagrama de fases pressão *versus* temperatura do dióxido de carbono supercrítico com a densidade como parâmetro (KING & BOTT, 1993).

O estado termodinâmico de qualquer substância pode ser definido tendo como referência o ponto crítico. É assumido que para as mesmas condições, diferentes substâncias apresentam igual comportamento, tendo o ponto crítico como referência. Funções generalizadas podem ser utilizadas para descrever o comportamento PVT de substâncias, sendo necessário para representar essas funções que as condições de estado sejam relacionadas as propriedades críticas e as propriedades denominadas de reduzidas (BRUNNER, 1994). A região de temperatura reduzida (1,062 a 1,095) e pressão reduzida (2,043 a 4,0871), correspondentes as temperaturas e pressões realizadas nos experimentos de dessorção supercrítica desse trabalho, correspondem a região em que a

elevação da temperatura e pressão apresentam aumento do fator de compressibilidade (Z), sendo o efeito da temperatura o de maior contribuição. Devido a isso, cálculos ou modelos de predição de propriedades termodinâmicas (ex: massa específica, fator acêntrico, etc.) tendem a apresentar maiores desvios da idealidade para condições experimentais ou de processo em que variações de temperatura ocorram.

2.5.1.1. Propriedades do Dióxido de Carbono Supercrítico

As condições experimentais em que a pressão e a temperatura influenciam mais fortemente a densidade, como no caso do dióxido de carbono supercrítico, atendem a restrição de baixa ou moderada temperatura na extração de produtos termodegradáveis (KING & BOTT, 1993).

O poder de solubilização do dióxido de carbono supercrítico está diretamente relacionado ao comportamento da densidade. Resultados experimentais mostram a elevação da solubilidade de ácidos graxos na fase gasosa com o aumento da pressão e redução da temperatura. Isso ocorre devido ao efeito dessas variáveis sobre a densidade do fluido supercrítico, onde a elevação da pressão e redução da temperatura resultam na elevação da densidade (MACHADO, 1998; STOLDT, 1996). A seletividade do dióxido de carbono supercrítico sobre constituintes graxos é afetada pela redução da solubilidade, uma vez que ocorrem alterações na pressão de vapor dos ácidos graxos (MACHADO, 1998).

Apesar de as condições de estado termodinâmico afetarem diretamente a solubilidade dos ácidos graxos em dióxido de carbono supercrítico, a estrutura química do soluto, peso molecular, número de duplas ligações, número de átomos da cadeia de hidrocarbonetos e grupos funcionais, também afetam a solubilidade dessas substâncias (BRUNNER, 1994). Para substâncias com elevado peso molecular, a solubilidade é fortemente influenciada pela parcela apolar da cadeia de hidrocarbonetos, enquanto para substâncias com baixo peso molecular, o grupo funcional é determinante para a solubilidade (BRUNNER, 1994).

2.5.1.2. Determinação da massa específica do dióxido de carbono supercrítico por meio do uso da Equação de Bender

A densidade do dióxido de carbono supercrítico ρ_{CO_2} , expressa em $[\text{kg} / \text{cm}^3]$, é obtida a diferentes condições de operação, da planta de extração com fluidos

supercrítico, a pressão P (MPa) e temperatura T (K), de acordo com a equação de estado 2.8 de Bender (BRUNNER, 1994).

$$P = T * \rho_{\text{CO}_2} \left[A + B * \rho_{\text{CO}_2} + C * \rho^2 + D * \rho_{\text{CO}_2}^3 + E * \rho_{\text{CO}_2}^4 + F * \rho_{\text{CO}_2}^5 + \right. \\ \left. (G + H * \rho_{\text{CO}_2}^2) + \rho_{\text{CO}_2}^2 * \exp(-a_{20} * \rho_{\text{CO}_2}^3) \right] \quad (2.8)$$

Onde:

$$B = a_1 - \frac{a_2}{T} - \frac{a_3}{T^2} - \frac{a_4}{T^3} - \frac{a_5}{T^4} \quad (2.9)$$

$$C = a_6 - \frac{a_7}{T} - \frac{a_8}{T^2} \quad (2.10)$$

$$D = a_9 - \frac{a_{10}}{T} \quad (2.11)$$

$$E = a_{11} - \frac{a_{12}}{T} \quad (2.12)$$

$$F = \frac{a_{13}}{T} \quad (2.13)$$

$$G = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5} \quad (2.14)$$

$$G = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5} \quad (2.15)$$

Os coeficientes listados por meio das equações 2.8 a 2.15, são apresentados de acordo com a **Tabela 2.5**.

Tabela 2.5 - Coeficientes para cálculo da densidade do dióxido de carbono supercrítico.

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
A	0,188918	a_{10}	$-0,39436077 \cdot 10^3$
a_1	0,22488558	a_{11}	0,12115286
a_2	$0,13717965 \cdot 10^3$	a_{12}	$0,10783386 \cdot 10^3$
a_3	$0,14430214 \cdot 10^5$	a_{13}	$0,43962336 \cdot 10^2$
a_4	$0,29630491 \cdot 10^7$	a_{14}	$-0,36505545 \cdot 10^8$
a_5	$0,20606039 \cdot 10^9$	a_{15}	$0,19490511 \cdot 10^{11}$
a_6	$0,45554393 \cdot 10^{-1}$	a_{16}	$-0,29186718 \cdot 10^{13}$
a_7	$0,7704284 \cdot 10^2$	a_{17}	$-0,24358627 \cdot 10^8$
a_8	$0,40602371 \cdot 10^5$	a_{18}	$-0,3754653 \cdot 10^{11}$
a_9	0,40029509	a_{19}	$0,11898141 \cdot 10^{14}$
		a_{20}	$0,50000000 \cdot 10^1$

Fonte – BRUNNER (1994 apud BENDER,1971).

2.5.2. Parâmetros do leito fixo de dessorção supercrítica

2.5.2.1. Velocidade interticial do dióxido de carbono no leito fixo

A vazão de dióxido de carbono supercrítico que atravessa o leito fixo do equipamento de extração supercrítica, carregado com o adsorvente (γ – alumina) e adsorbato (óleo de palma e andiroba), foi determinada para cada condição experimental por meio da relação simplificada da equação original de Bernoulli, onde o termo de fração de vazios (porosidade) é inserido, de acordo com a equação 2.16.

$$u_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}}{\varepsilon \pi r^2} \quad (2.16)$$

Onde Q_{CO_2} é a vazão volumétrica de dióxido de carbono (CO_2) expresso em $[m^3/s]$; r é o raio interno da célula de extração em $[m]$; u_{CO_2} é a velocidade interticial do dióxido de carbono (CO_2) no leito fixo, expresso em $[m/s]$.

2.5.2.2. Densidade do sólido (adsorvente + adsorbato)

A densidade do sólido adsorvente (γ – alumina + óleo) pós o processo de adsorção utilizado no leito fixo de dessorção, é obtida por meio da relação 2.17.

$$\rho_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} = \varpi_{\gamma\text{-alumina}} \times \rho_{\gamma\text{-alumina}} + \varpi_{\text{óleo}} \times \rho_{\text{óleo}} \quad (2.17)$$

Onde $\rho_{\text{óleo}}$ é a densidade do líquido (óleo vegetal) e $\rho_{\gamma\text{-alumina}}$ é a densidade do sólido adsorvente (γ -alumina) expressa em $[\text{kg}/\text{m}^3]$, $\varpi_{\gamma\text{-alumina}}$ é a fração mássica do adsorvente γ -alumina e $\varpi_{\text{óleo}}$ é a fração mássica do óleo vegetal, adimensionais [-].

2.5.2.3. Porosidade do Leito Fixo

É a relação entre o volume de vazios (ou poros) da partícula e o volume total (sólido + vazios). A constituição de leitos estacionários ou fluidizados, constituídos de um conjunto de partículas, nos mais diferentes processos industriais (ex: filtração, adsorção, extração gás-sólido, secagem ou calcinação, etc.) possuem propriedades como superfície externa, perda de carga, difusividade e condutividade térmica, afetadas pela porosidade. A forma das partículas e a distribuição granulométrica das partículas afetam a porosidade. Quanto mais as partículas se afastam da forma esférica, mais poroso será o leito (FOUST, 1982; GOMIDE, 1988). A porosidade do leito fixo $\varepsilon_{\text{leito}}$ (adimensional), é obtida por meio da equação 2.18 utilizando-se os dados de porosidade da partícula ε_p , reportados por MARCUS et al. 201, de 0,304 para o adsorvente γ -alumina AG.650 e de 0,211 para o adsorvente γ -alumina AG.450, os quais possuem resultados de área específica próximas aos adsorventes caracterizados nesse trabalho.

$$\varepsilon_{\text{leito}} = \left(1 - \frac{V_{\text{ocup.}}}{V_{\text{leito}}} \right) + \varepsilon_p \quad (2.18)$$

Onde o volume do leito ocupado pelo sólido (adsorvente e adsorbato) é $V_{\text{ocup.}}$ e o volume do leito é dado por V_{leito} , expressos em unidades de volume. A relação de volume (ocupado e do leito) medida no leito fixo foi de 0,9434, obtida após medição com paquímetro (diferença da altura total do leito e da altura interna com sólido adsorvente) e obtenção dos respectivos volumes ocupados e do leito. Os resultados foram utilizados como parâmetro para uso do modelo de Tan & Liou, de acordo como apresentado na **Tabela A.18**, parâmetros de configuração utilizados no modelo de Tan & Liou.

2.5.2.4. Altura e diâmetro do leito fixo

A partir das dimensões de projeto do leito fixo apresentado na **Figura 3.4**, a altura do leito de alumina (L) foi obtida e considerada constante em todos os experimentos de dessorção supercrítica, uma vez que a massa de adsorvente foi mantida constante em todos os experimentos e a variação de altura do leito devido a massa de adsorbato foi considerada desprezível, de acordo como apresentado na **Tabela A.18**, parâmetros de configuração utilizados no modelo de Tan & Liou. O diâmetro do leito fixo (D) corresponde a dimensão do projeto apresentada na **Figura 3.4**.

2.5.3. Curvas Globais de Dessorção Supercrítica

O estudo das curvas globais de dessorção podem ser utilizadas como auxílio para a definição do volume do extrator, para a definição da vazão de solvente requerida para a taxa de extração necessária, para o estudo de rendimentos dos processos associados as definições das condições de extração ou dessorção (pressão, temperatura, características da matéria prima, uso de co-solventes, características do leito, etc).

A curva de extração (massa acumulada de extrato em relação ao tempo) pode ser dividida em três etapas (CABRAL, 1993; BRUNNER, 1994):

a) Taxa constante de extração (CER – *Constant extraction rate period*): ocorre onde a superfície externa do sólido está completamente recoberta de soluto e a taxa de extração é constante devido ao fenômeno convectivo (BRUNNER, 1994; FERREIRA et al. 1999);

b) Etapa de taxa decrescente de extração: ocorre onde aparecem falhas nas camadas superficiais de soluto que recobrem o sólido, onde inicia a resistência à transferência de massa na interface sólido – fluido e os fenômenos convectivo e difusivo ocorrem. A concentração de extrato próximo a interface sólido-gás diminui, favorecendo uma resistência adicional de transporte do interior do sólido para a interface

c) Etapa difusional: taxa de extração lenta, caracterizada pela retirada do adsorbato por meio do mecanismo de difusão.

As curvas globais de extração, ou dessorção, apresentam um comportamento de acordo como apresentado no **Gráfico 2.2** (BRUNNER, 1994; FERREIRA et al. 1999).

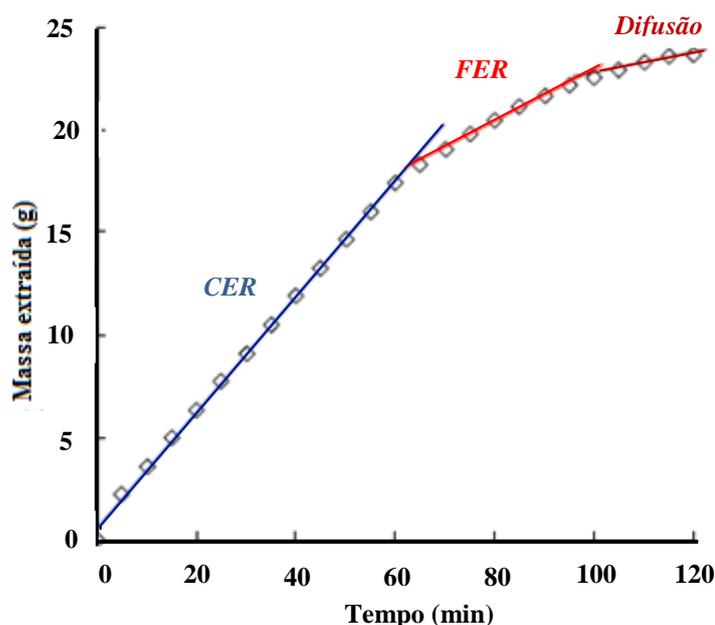


Gráfico 2.2 - Curva global de extração (BRUNNER, 1994; FERREIRA et al. 1999).

São exemplos desse tipo de curva a extração de óleos vegetais ESQUIVEL et al. (1997), extração de óleo volátil de cravo da índia (REVERCHON, 1997); RODRIGUES (2001) e dessorção do óleos de palma e andiroba de aluminas ativadas termicamente ARAÚJO et al. (2006), RODRIGUES (2000), extrações de cafeína de café (BRUNNER, 1994), pimenta-do-reino (FERREIRA et al. (1999), camomila (POVH et al, 2001), gengibre (ZANCAN et al. 2002).

2.5.4. Modelo Matemático de Transferência de Massa

A extração de substâncias de sólidos, com o uso de solventes supercríticos, pode ser analisada por meio de uma abordagem no qual são considerados valores médios dos parâmetros calculados para a determinação das constantes dos modelos de transferência de massa, para ajuste das curvas de dessorção.

2.5.4.1. Modelo de TAN & LIOU (1989)

O modelo matemático utilizado para descrever a cinética de dessorção, de acordo com a curva global de dessorção, foi proposto por TAN & LIOU (1989) e possui as seguintes premissas:

a) A taxa de transferência do soluto que deixa a fase sólida é igual a taxa de transferência do soluto para a interface sólido-gás e consequentemente para a fase fluida;

b) É considerada a transferência de massa somente no eixo Z;

c) Regime convectivo transiente para a transferência de massa na fase gasosa;

d) A resistência ao fenômeno de transferência de massa do soluto para a fase gasosa é pequena;

e) A taxa de transferência de massa do soluto para a fase gasosa é proporcional a concentração do soluto na fase sólida (adsorvente) de acordo com uma cinética de primeira ordem;

O fenômeno de transferência de massa na fase sólida pode ser interpretado como um transporte em condições de equilíbrio, baseados em variações da concentração do soluto na fase sólida e variações da concentração do soluto na superfície adsorvente. A concentração do soluto na fase fluída, na saída do leito fixo, pode ser obtida por meio da solução das equações resultantes do balanço de massa nas fases fluida e sólida, de acordo com as equações 2.20 e 2.21, com o uso das condições de contorno mostradas a seguir:

Balanço de Massa na Fase Fluída (2.20)

$$\varepsilon_{\text{leito}} \rho_{\text{CO}_2} \frac{\partial Y_{\text{óleo},f}(Z, \tau)}{\partial \tau} + u_{\text{CO}_2} \rho_{\text{CO}_2} \frac{\partial Y_{\text{óleo},f}(Z, \tau)}{\partial Z} = - (1 - \varepsilon_{\text{leito}}) \rho_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}} \frac{\partial X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}(Z, \tau)}{\partial \tau}$$

Condições de contorno:

$$\text{I} - Y_{\text{óleo},f}(Z, \tau) = 0 \text{ em } \tau = 0;$$

$$\text{II} - Y_{\text{óleo},f}(Z, \tau) = 0 \text{ em } Z = 0;$$

Balanço de Massa na fase sólida

$$\frac{\partial X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}(Z, \tau)}{\partial \tau} = K_d X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}(Z, \tau) \quad (2.21)$$

Condições de Contorno:

$$\text{III} - X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}(Z, \tau) = X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}$$

$$\text{IV} - X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}(Z, \tau) = X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}} \text{ em } \tau = 0;$$

Para a resolução da equação de balanço para a fase gasosa, é utilizada a seguinte mudança de variável, expressa em [min]:

$$\tau^* = \frac{\varepsilon Z}{u_{\text{CO}_2}} = \text{constante} \quad (2.23)$$

A partir do uso da variável τ na equação 2.20, obtém-se:

$$\frac{\partial Y_{\text{óleo},f}}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_{\text{óleo},f}}{\partial \tau^*} = \frac{-(1 - \varepsilon_{\text{leito}})}{\varepsilon_{\text{leito}}} \left(\frac{\rho_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{\rho_{\text{CO}_2}} \right) \left(\frac{\partial X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{\partial \tau} \right) \quad (2.24)$$

A partir da definição de derivada total e da mudança de variável 2.23, obtém-se:

$$\frac{dY_{\text{óleo},f}}{d\tau^*} = \frac{\partial Y_{\text{óleo},f}}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau^*} + \frac{\partial Y_{\text{óleo},f}}{\partial \alpha^*} \frac{\partial \alpha^*}{\partial \tau^*} = \frac{\partial Y_{\text{óleo},f}}{\partial \alpha} + \frac{\partial Y_{\text{óleo},f}}{\partial \alpha^*} \quad (2.25)$$

Reescrevendo a equação 2.24 utilizando-se a relação 2.25 e escrevendo-a na forma integral, obtém-se:

$$\frac{dY_{\text{óleo},f}}{d\tau^*} = \frac{-(1 - \varepsilon_{\text{leito}})}{\varepsilon_{\text{leito}}} \left(\frac{\rho_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{\rho_{\text{CO}_2}} \right) \left(\frac{\partial X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{\partial \tau} \right) \quad (2.26)$$

Para a resolução da equação de balanço para a fase sólida, é utilizada a seguinte mudança de variável:

$$t' = \tau - \tau^* \quad (2.27)$$

A partir da definição de derivada total e da mudança de variável 2.23, obtém-se:

$$\frac{dX_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{dt'} = \left(\frac{\partial X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{\partial \tau^*} \right) \left(\frac{\partial \tau^*}{\partial t'} \right) + \left(\frac{\partial X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{\partial \tau} \right) \left(\frac{\partial \tau}{\partial t'} \right) \quad (2.28)$$

Portanto a equação 2.28 torna-se :

$$\frac{dX_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{dt'} = \left(\frac{\partial X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{\partial \tau} \right) = -K_d X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}$$

Rearranjando a equação acima e integrando-a com as condições III e IV, obtém-se:

$$\int \frac{dX_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}}{X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}} = -K_d \int dt' \quad (2.29)$$

Substituindo-se a equação 2.30 na equação de balanço na fase sólida, equação 2.21, obtém-se:

$$\frac{\partial X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}}{\partial \tau} = -K_d X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} e^{(-K_d \tau)} \quad (2.30)$$

Substituindo-se a equação 2.30 na equação 2.26, obtém-se:

$$\frac{dY_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}}{d\tau^*} = \left(\frac{1 - \varepsilon_{\text{leito}}}{\varepsilon_{\text{leito}}} \right) \left(\frac{\rho_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}}{\rho_{\text{CO}_2}} \right) X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} - K_d X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} e^{[-K_d (\tau - \tau^*)]} \quad (2.31)$$

Reescrevendo a equação acima para integração, utilizando-se a condição de contorno I e $Y_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}(Z, \tau) = Y_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} e^{-\tau = \tau^*}$, obtém-se a equação 2.32, apresentada a seguir:

$$Y_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} = \frac{1 - \varepsilon_{\text{leito}}}{\varepsilon_{\text{leito}}} \frac{\rho_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}}{\rho_{\text{CO}_2}} * K_d X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} \left[e^{[-K_d (\tau - \tau^*)]} - e^{(-K_d \tau)} \right] \quad (2.32)$$

A concentração do soluto na fase fluída na saída do leito fixo ($Z = L$) é apresentada de acordo com a equação 2.33, simplificada por meio do uso dos parâmetros A e B, de acordo com as equações 2.34 e 2.35, respectivamente.

$$Y_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} = \frac{A}{K_d} x \left[1 - \exp(-K_d B) \right] \left[\exp(-K_d \tau) - 1 \right] \quad (2.33)$$

$$A = \frac{(1 - \varepsilon_{\text{leito}})}{\varepsilon_{\text{leito}}} \frac{\rho_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}}{\rho_{\text{CO}_2}} * X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} \quad (2.34)$$

$$B = \frac{\varepsilon_{\text{leito}} * L}{u_{\text{CO}_2}} \quad (2.35)$$

Onde $Y_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}(Z=L, \tau)$ é a concentração do soluto na fase fluída em $[\text{g}_{\text{óleo}}/\text{Kg}_{\text{CO}_2}]$, u_{CO_2} é a velocidade do gás que atravessa os intertícios do leito fixo em $[\text{m/s}]$; L é o comprimento do leito fixo em $[\text{m}]$; K_d é a constante de dessorção de primeira ordem em $[\text{s}]^{-1}$; m_{CO_2} é o fluxo mássico da fase fluída em $[\text{kg/s}]$; ρ_{CO_2} é a densidade do dióxido de carbono supercrítico em $[\text{kg/m}^3]$; $\rho_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ é a densidade do sólido (adsorvente e adsorbato) expresso em $[\text{kg/m}^3]$; $\varepsilon_{\text{leito}}$ é a porosidade do leito fixo $X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ é a capacidade inicial do adsorvente expressa em $[\text{mg}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\gamma\text{-alumina}}]$ Os parâmetros de configuração do modelo de Tan & Liou utilizados para modelagem são apresentados no **apêndice A, Tabela A.19**.

CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

O óleo de palma bruto (*Elaies guineensis*, **Jacq.**) foi fornecido pela AGROPALMA S/A (Belém-Pará-Brasil) e o óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, **Aubl.**) pela BRASMAZON LTDA (Ananindeua-Pará-Brasil). O Hidróxido de Alumínio Al(OH)₃ utilizado na produção dos adsorventes foi fornecido pela ALUMINA DO NORTE DO BRASIL –S/A (Barcarena-Pará-Brasil). O Dióxido de Carbono (CO₂) com pureza de 99,99 % (vol./vol.) foi fornecido pela GASPARA S/A (Belém-Pará-Brasil).

3.1.1. Análise Físico-Química

Análises de índice de acidez e de índice de saponificação dos óleos de palma e de andiroba foram realizadas de acordo com metodologia descrita por FETT & MORATTO (1998) e os resultados são apresentadas nas **Tabelas 4.1 e 4.2**, respectivamente.

3.1.1.1. Índice de Acidez

O Índice de Acidez (I.A) é definido como sendo a massa em [mg] de Hidróxido de Potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos livres presente em 1,0 grama [g] da amostra de óleo, sendo calculado conforme equação descrita a seguir.

$$I.A = \frac{V_{NaOH} \times f \times 5,16}{M_{\text{óleo}}} \quad (3.1)$$

Onde V_{NaOH} é o volume em [ml] de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 N utilizado na titulação, f é o fator de correção da solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) e $M_{\text{óleo}}$ é a massa em [g] da amostra de óleo vegetal.

3.1.1.2. Índice de Saponificação

O índice de saponificação (I.S) é definido como a massa em [mg] de Hidróxido de Potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama [g] da amostra de óleo. O índice de saponificação é inversamente

proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes nos óleos ou gorduras.

O procedimento consiste em pesar 2 g da amostra em Erlenmeyer de 250 ml. Adicione com o auxílio de um bureta, 20 ml da solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %, adapte ao Erlenmeyer um sistema com refluxo. Aqueça a ebulição branda, durante 30 minutos. Resfrie e adicione 2 gotas do indicador fenolftaleína. Titule com ácido clorídrico 0,5 N até que a coloração rósea desapareça. O procedimento de titulação deve ser repetido sem amostra de óleo. A diferença entre os números de ml de HCl gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio KOH gasto na saponificação. O índice de saponificação (I.S) é calculado por meio da equação 3.2.

$$I.S = \frac{(V_{HCl} - v) \times f \times 28}{M_{\text{óleo}}} \quad (3.2)$$

Onde V_{HCl} e v são os volumes de ácido clorídrico (HCl) utilizados na titulação da amostra de óleo e da solução branco expressos em [ml], f é o fator de correção da solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,5 N, $M_{\text{óleo}}$ é massa de óleo vegetal em gramas [g] da amostra.

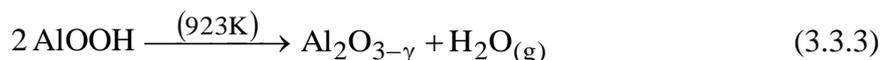
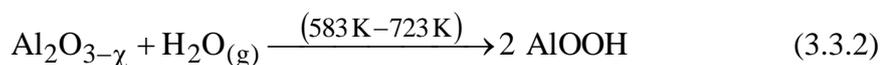
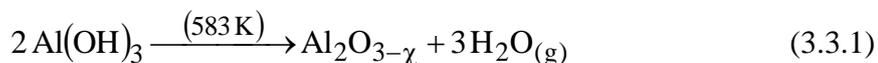
3.2. Adsorvente (γ -alumina)

3.2.1. Preparação do Adsorvente (γ -alumina)

Inicialmente, as amostras (\cong 500 gramas) de Hidróxido de Alumínio ($Al(OH)_3$), o precursor do adsorvente, foram lavadas em água a aproximadamente 373,15 K (100 °C), sob agitação em Becker de 1000 ml, durante 01 (uma) hora, objetivando-se remover o teor de hidróxido de sódio residual e outras impurezas indesejáveis. Em seguida, as amostras de Hidróxido de Alumínio ($Al(OH)_3$) úmidas foram submetidas a secagem a 378,15 K (105 °C), por um período de 24 (vinte e quatro) horas, em estufa com recirculação de ar (Fabbe, São Paulo-Brazil, Modelo: 179), sendo posteriormente armazenadas em dessecadores.

A transformação térmica (calcinação) do Hidróxido de Alumínio ($Al(OH)_3$) foi realizada às temperaturas de 723,15 K (450 °C) e 923,15 K (650 °C) em forno elétrico (Químis, São Paulo-Brazil, Modelo: Q.318.24), com controle digital de temperatura, rampa e taxa de aquecimento, durante 2 (duas) horas e 1 (uma) hora, respectivamente.

AZEVEDO et al. (2011) apresenta as equações químicas que representam as reações que ocorrem durante a transformação térmica do Hidróxido de Alumínio, para a produção do adsorvente γ -alumina, são descritas a seguir:



O aumento da área superficial do adsorvente γ -alumina obtida por meio da ativação térmica ocorre devido a remoção das hidroxilas sob a forma de moléculas de água, presentes no Hidróxido de Alumínio.

3.2.2. Caracterização dos Adsorventes (γ -alumina)

As áreas específicas dos adsorventes foram determinadas pelo método BET, utilizando-se um analisador de área superficial (Quantacrome, USA, Modelo Monosorb). A distribuição granulométrica foi realizada em um analisador de diâmetro de partículas (Malvern Instruments, USA, Model Mastersize S), (PEREIRA & MACHADO, 2000). Os hidróxidos de alumínio que sofreram ativação térmica adsorvem reversivelmente água, ânions, cátions e compostos orgânicos. A elevada área específica, porosidade, estabilidade térmica, inércia química, formação e aglomeração possibilitam a aplicação de aluminas em inúmeros processos de separação (WEFERS & BELL, 1987).

3.3. Experimentos de Adsorção

3.3.1. Unidade de Adsorção e Filtração

O aparato experimental (unidade de adsorção-filtração) apresentado na **Figura 3.1** é constituído por 01 (um) reator cilíndrico encamisado de 250 mm de altura e 55 mm de diâmetro (Unidade de Adsorção), construído de aço inox (Refrinox Representação e Comércio LTDA, Belém-Pará), 01 (um) reator cilíndrico encamisado de 195 mm de altura e 45 mm de diâmetro (Unidade de Filtração), construído de aço inox (Refrinox Representação e Comércio LTDA, Belém-Pará), 01 (uma válvula on-off Niagara S.A, Modelo 539-150), a qual conecta as Unidades de Adsorção e Filtração, 01 (um) agitador mecânico (Veb-Labortechnik, Modelo UR2), termômetro capilar, flange de vedação (Refrinox, Belém), com válvula de esfera, um sistema de aquecimento

constituído por um recipiente de aço inox (banho termostático), com 180 x 255 x 150 mm³, uma bomba de recirculação de água (AL-KO Geräte GmbH, Modelo SPI 500), uma resistência elétrica (Modelo Cherubino- 127 volts), um controlador de temperatura digital (Weg, Modelo CW37.11E), um termostato (Jumo, modelo ATH-1) e um sistema de vácuo constituído por um coletor de aço inox (Refrinox, Belém), com 275 mm de altura e 50 mm de diâmetro interno e uma bomba de vácuo (Edwards, Modelo RV3).

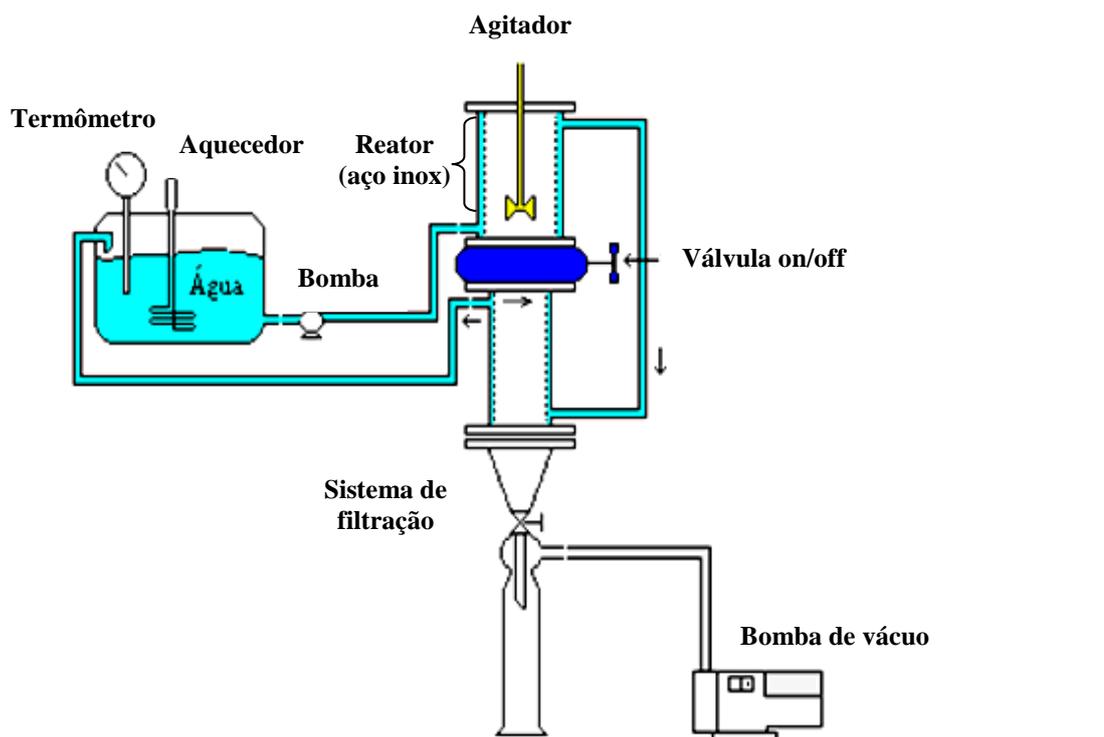


Figura 3.1 - Fluxograma simplificado da unidade de adsorção e filtração (RAIOL & ASSUNÇÃO, 1999).

3.3.2. Procedimento Experimental de Adsorção

Inicialmente o óleo de palma bruto foi submetido a um aquecimento em banho-maria à temperatura de 313,15 K durante 1h. O sistema de aquecimento e a bomba de recirculação do fluido de aquecimento (H₂O), o qual circulava por meio dos reatores de aço inox encamisados, foram acionados. Em seguida, a mistura de óleo vegetal foi introduzida na unidade de adsorção e o agitador mecânico ligado. Após a temperatura desejada ser alcançada, foi adicionado o adsorvente γ -alumina ao sistema, agitando a mistura γ -alumina e óleo durante o tempo definido.

Após o término do processo de adsorção, abria-se a válvula on-off, de acordo como mostrado na **Figura 3.1**, a qual conecta a unidade de adsorção com a unidade de

filtração, permitindo a queda da mistura (γ -alumina e óleo) por gravidade sobre a tela perfurada coberta com papel de filtro. Em seguida, fechava-se a válvula on-off de maneira a garantir vácuo. Ligava-se então a bomba de vácuo, sendo em seguida aberta a válvula de esfera acoplada a flange de vedação, a qual conecta a unidade de filtração ao coletor de aço inox do sistema de vácuo. Iniciava-se a filtração a vácuo. O óleo percolado era recolhido no coletor de aço inox, pesado e armazenado sob refrigeração, após ser envolvido com papel alumínio, para posterior análise química ou para ser utilizado na unidade piloto de extração supercrítica (dessorção supercrítica).

3.3.3. Ensaios Experimentais de Adsorção

No **quadro 3.1** é apresentado o resumo dos experimentos de adsorção, baseado em três séries de experimentos, de acordo como descrito a seguir.

1. Avaliação de parâmetros de adsorção e modelagem cinética: a influência das variáveis massa de adsorvente, massa de óleo, tempo e temperatura foram estudadas. Um modelo cinético de segunda-ordem foi utilizado.

2. Adsorções Consecutivas: o procedimento consiste em reutilizar o óleo percolado no experimento de adsorção consecutivas vezes (equivalente a um processo com reciclo ou sucessivos estágios), mantendo todos os demais parâmetros constantes, inclusive mantendo o leito de γ -alumina inalterado;

3. Experimentos de adsorção para dessorção: uma vez que a unidade piloto de extração supercrítica exige a quantidade de 20,0 g de amostra para a realização das dessorções, experimentos de adsorção com essa massa de adsorvente foram realizados mantendo-se todos os demais parâmetros constantes.

Os experimentos foram realizados por AMARAL & MACHADO (2000) utilizando o óleo de palma. Utilizando-se o óleo de andiroba, foram realizados por PEREIRA & MACHADO (2000) e RODRIGUES & MACHADO (2000) de acordo com o procedimento experimental previamente descrito no item 3.3.2.

Experimento	Variável de Processo	Condições Operacionais
1. Avaliação de parâmetros de adsorção e modelagem cinética	1.1. Massa de Adsorvente	1.1.1. Óleo de palma bruto em γ -alumina AG. 450 (tabela A.1)
		1.1.2. Óleo de palma em γ -alumina AG.650 (tabela A.2)
		1.1.3. Óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG. 450 (tabela A.3)
	1.2. Variação do tempo de adsorção (utilizado para o estudo cinético)	1.2.1. Óleo de palma bruto em γ -alumina AG. 450 (tabela A.4)
		1.2.2. Óleo de palma bruto em γ -alumina AG. 650 (tabela A.5)
		1.2.3. Óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG. 650 (tabela A.6)
	1.3. Variação da temperatura do óleo	1.3.1. Óleo de palma bruto em γ -alumina AG. 650 (tabela A.7)
		1.3.3. Óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG. 450 (tabela A.8)
	1.4. Variação da massa de óleo	1.4.1. Óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG. 450 (tabela A.9)
		1.4.1. Óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG. 450 (tabela A.10)
2. Adsorções consecutivas (estudo de isotermas de adsorção)	2.1. Variação da concentração inicial de ácidos graxos livres nos óleos vegetais	2.1.1. Óleo de palma bruto em γ -alumina AG. 450 (tabela 4.9)
		2.1.2. Óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG. 650 (tabela 4.10)
3. Experimentos de adsorção para dessorção supercrítica	3.1. Variáveis constantes	3.1.1. Óleo de palma bruto em γ -alumina AG. 650 (tabela 4.15)
		3.1.2. Óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG. 450 (tabela 4.16)

Quadro 3.1 - Experimentos de adsorção (AMARAL & MACHADO 2000 ; PEREIRA & MACHADO, 2000; RODRIGUES & MACHADO, 2000).

3.4. Cálculos do Processo de Adsorção em Batelada

3.4.1. Capacidade de Adsorção e Fração Mássica de Adsorvente

A capacidade do adsorvente $X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ é obtida por meio da equação 3.4 e a fração mássica do adsorvente por meio da relação 3.5.

$$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} = \frac{M_{\text{adsorbato}}}{M_{\gamma\text{-alumina}}} \quad (3.4)$$

$$\varpi = \frac{M_{\gamma\text{-alumina}}}{M_{\gamma\text{-alumina}} + M_{\text{óleo}}} \quad (3.5)$$

Onde as massas adsorvidas de óleo são $M_{\text{adsorbato}}$, a massa de adsorvente γ -alumina $M_{\gamma\text{-alumina}}$ e a massa de óleo bruto ou percolado utilizadas no processo de adsorção $M_{\text{adsorbato}}$ são expressas em gramas [g] de óleo vegetal.

A capacidade do adsorvente em termos de ácidos graxos livres, obtida após cada experimento de adsorção consecutiva, é obtida por meio da definição 3.4 e do balanço do componente ácidos graxos livres (AGL) presente no óleo, escrita de acordo como apresentada abaixo, expressa em $[\text{mg}_{\text{agl}} / \text{g}_{\gamma\text{-alumina}}]$.

$$X_{\text{agl},\gamma\text{-alumina}} = \frac{M_{\text{adsorbato}}}{M_{\gamma\text{-alumina}}} \times \frac{(I.A_i - I.A_f)}{\rho_{\text{óleo}}} \quad (3.6)$$

Onde o índice de acidez antes do processo de adsorção ($I.A_i$) e após o processo, índice de acidez final ($I.A_f$), são expressos em $[\text{mg}_{\text{NaOH}} / \text{g}_{\text{óleo}}]$ obtidos por meio da metodologia descrita por FETT & MORATTO (1998), ítem 3.1.1.1.

3.4.2. Concentração de Ácidos Graxos Livres

A concentração de ácidos graxos livres nos óleos vegetais ($C_{\text{agl},f}$), após o processo de adsorção, expressa em $[\text{mg}/\text{cm}^3]$, é obtida por meio da **relação 3.7**.

$$C_{\text{agl},f} = I.A_f \times \rho_{\text{óleo}} \quad (3.7)$$

Onde a massa de adsorvente $M_{\gamma\text{-alumina}}$ é expressa em [g] e as densidades $\rho_{\text{óleo}}$ dos óleos de palma e andiroba são $0,910 [\text{g}/\text{cm}^3]$ a $328,15 \text{ K}$ e $0,934 [\text{g}/\text{cm}^3]$ a $323,15 \text{ K}$, respectivamente.

3.4.3. Concentrações de Ácidos Graxos Livres em Equilíbrio

Para a obtenção da capacidade de adsorção de AGL ($X_{agl,\gamma\text{-alumina}}$) por meio do uso do modelo BET (valor predito), de acordo com a equação 2.5, é necessária a concentração de AGL na fase fluida (óleo vegetal) ($C_{agl,f}^*$) em equilíbrio com a fase sólida (adsorvente γ -alumina). Para a obtenção, foi utilizada a relação dada pela **Figura 3.2**. Os resultados das concentrações de equilíbrio na fase fluida ($C_{agl,f}^*$), expressa em $[mg_{agl}/cm^3]$, para ajuste da isoterma do óleo de palma em γ -alumina AG.450 e da isoterma do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 utilizando-se o modelo BET (equação 2.5), foram obtidas para uma capacidade de adsorção na condição de saturação do adsorvente ($X_{agl,\gamma\text{-alumina}}^* = 0,45$), capacidades ($X_{agl,\gamma\text{-alumina}}$) e índice de acidez médios dos experimentos de adsorção consecutiva (**Tabelas 4.9 e 4.10**). A equação 3.8 resultante, adaptada para a obtenção de ($C_{agl,f}^*$) após adsorções consecutivas e utilizada neste trabalho, é apresentada a seguir.

$$C_{agl,f}^* = \frac{X_{agl,\gamma\text{-alumina}}^*}{X_{agl,\gamma\text{-alumina}}} \times I.A \times \rho_{\text{óleo}}$$

Em operações que envolvem a necessidade de se especificar uma relação de equilíbrio entre as concentrações do soluto existente no interior do sólido e no seio da fase fluída, como na adsorção linear, a Lei de Henry pode ser expressa de acordo como apresentado na equação 3.8 e na forma gráfica como na **Figura 3.2** (ÓSCIK & COPPER, 1982, CREMASCO, 2002).

$$X_{agl,\gamma\text{-alumina}}^* = K_H C_{agl,f}^* \quad (3.8)$$

Onde $C_{agl,f}$ é a concentração de AGL na fase fluida (óleos vegetais), e K_H a constante da lei Henry.

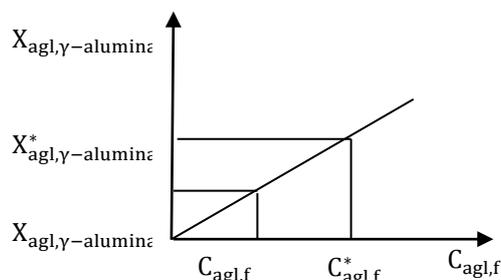


Figura 3.2 - Concentração do adsorbato em equilíbrio na fase sólida *versus* concentração do soluto na fase fluida (ÓSCIK & COPPER, 1982; CREMASCO, 2002).

3.5. Experimentos de Dessorção com Dióxido de Carbono Supercrítico

3.5.1. Unidade de Extração Supercrítica

A unidade piloto de extração supercrítica utilizada neste trabalho foi projetada na Universidade Técnica de Hamburgo-Harburg (TUHH). O Aparato Experimental (unidade de extração supercrítica) apresentado na **Figura 3.3** é constituído de um compressor do tipo diafragma (Andreas Hofer, Germany, Model MKZ 120-50), um reservatório cilíndrico de gás no qual há uma válvula de gaveta e uma tubulação com uma válvula de retenção (Autoclave Engineers, Modelo JV360), que permite a passagem do solvente somente na direção do compressor, um manômetro (PI) (fabricante WIKA, Modelo DIN S), com precisão de 5 bar que fornece a pressão do solvente no cilindro de CO₂, um leito fixo com 44,2 mm de comprimento e 29,4 mm de diâmetro interno, de acordo como apresentado na **Figura 3.4**, instalado dentro de um extrator cilíndrico de aço de inox, um separador com 130 cm³ (oficina mecânica, UFPA) em que é colocado o tubo de ensaio para coleta do óleo dessorvido, um banho termostático (Haake Mess-Technik GmbH, Germany, Modelo N3), um medidor de fluxo de gás (Reonik), um controle de resistência elétrica para controle de temperatura (Kämmer ventile) conectados a termopares NiCr-Ni (SAB GmbH & Co, Viersen, Germany, Modelo TEM-303) com precisão de $\pm 0,1$ K, instalados no autoclave. A pressão de operação é medida com um manômetro do tipo Bourdon (Wika, Germany, 0-400 bar, Modelo DIN.S) com a precisão de ± 2 bar.

Para evitar a obstrução da válvula V17, causada pela solidificação do CO₂ durante a expansão, adaptou-se um sistema de aquecimento para o sistema de separação, que consiste de uma fita de aquecimento, um sensor de temperatura e um controlador de temperatura digital (fabricante Grossen-Metrawatt, Modelo R2400). O sistema de separação consiste de um recipiente de aço inox com as dimensões de 19,7 cm de altura e 2,8 cm de diâmetro, no qual é inserido os tubos de ensaio de 15 cm³ para coletar o material extraído. O separador é vedado por uma conexão, que tem uma entrada para a mistura do solvente e o extrato, e uma saída para o gás que escoar em direção ao medidor de vazão.

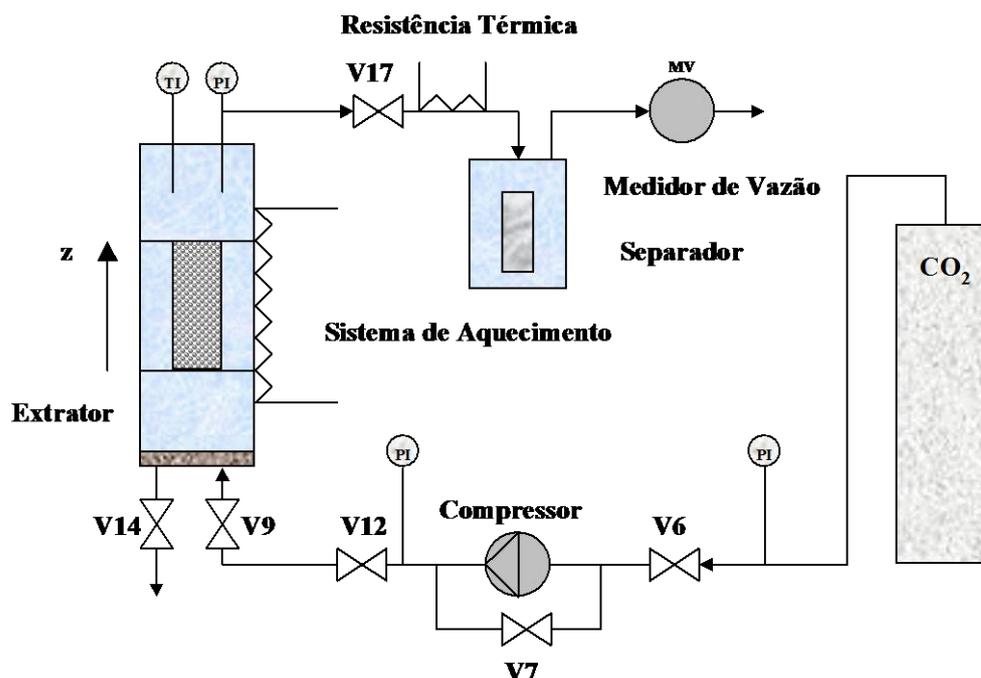


Figura 3.3 - Fluxograma simplificado da unidade de extração.

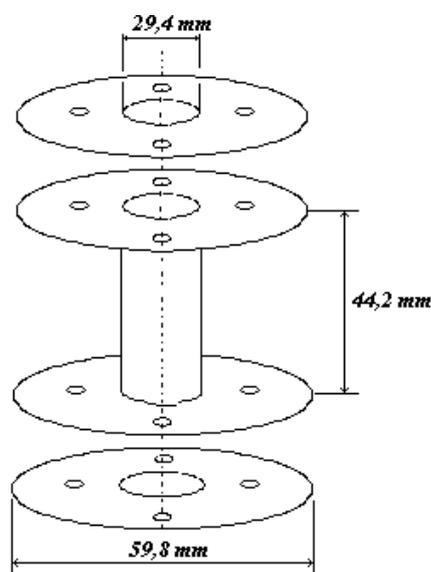


Figura 3.4 - Esquema do leito fixo utilizado no interior do autoclave (RAIOL & ASSUNÇÃO, 1999).

3.5.2. Procedimento Experimental de Dessorção Supercrítica

O adsorvente γ -alumina com o óleo de palma, previamente pesado, foi introduzida no leito fixo de aço inox, o qual é adaptado no interior do extrator cilíndrico. O leito é vedado com papel de filtro, de maneira a evitar que as partículas

menores sejam espalhadas para o exterior do extrator. O conjunto é instalado no interior da autoclave cilíndrica encamisada de aço inox. O dióxido de carbono é liberado após a abertura da válvula de gaveta na saída do cilindro de dióxido de carbono. Em seguida, o compressor é ligado e são abertas as válvulas V₆, V₈ e V₁₂ e são fechadas as válvula V₇, V₁₄ e V₁₇ (micro-metering valve), permitindo a passagem do solvente e alcance da pressão de operação no leito fixo preenchido com γ -alumina e adsorbato. Em seguida, a válvula V₇ é aberta e continuamente regulada de maneira a controlar a pressão de operação, sendo a temperatura de operação definida no painel de controle. A válvula V₁₇ é utilizada durante o experimento para controle de fluxo de dióxido de carbono supercrítico. A passagem do solvente permite a solubilização dos constituintes dos óleos de acordo com a condição de pressão e temperatura de operação, sendo o solvente separado do soluto (substratos) por redução de pressão no separador. Após tempos previamente definidos (5 min ou 10 min), os tubos de ensaio são substituídos no interior do separador de maneira a se obter a cinética de dessorção dos óleos previamente adsorvidos na alumina- γ , uma vez que as massas de óleo e dos tubos de ensaio são pesados antes do processo de dessorção e após a coleta do óleo em balança semi-analítica marca (Gehaka, Modelo BG4400). O volume de gás consumido a temperatura do extrator são registrados durante o experimento. Ao final da dessorção, o dióxido de carbono contido no sistema era purgado através da válvula V₁₄.

3.5.3. Ensaios Experimentais de Dessorção Supercrítica

No **Quadro 3.2** é apresentado um resumo das condições operacionais dos experimentos de dessorção supercrítica. Cada corrida experimental foi realizada durante 90 min. Os dados de cada corrida experimental coletados a cada intervalo de tempo estão em anexo e um resumo das principais variáveis em valores médios são apresentados na tabela a seguir.

Adsorvente	Óleo	P [MPa]	T [K]	M_{CO_2} [l/min]	$M_{adsorbato}$ [g]	$M_{\text{óleo acum.}}$ [g]	$\eta_{\text{óleo acum.}}^0$ [%]
γ -Alumina AG.650	Palma	30	328,15	$19,04 \pm 0,44$	6,50	2,2466	34,563
γ -Alumina AG.650	Palma	25	328,15	$19,37 \pm 1,05$	6,62	2,0607	31,128
γ -Alumina AG.650	Palma	25	333,15	$22,40 \pm 0,79$	6,79	2,2691	33,418
γ -Alumina AG.650	Palma	20	323,15	$20,43 \pm 0,73$	6,52	1,883	28,880
γ -Alumina AG.450	Andiroba	15	323,15	$8,96 \pm 0,26$	6,40	0,9029	14,108
γ -Alumina AG.450	Andiroba	20	323,15	$9,34 \pm 0,21$	7,12	1,2953	18,192
γ -Alumina AG.450	Andiroba	25	323,15	$9,59 \pm 0,38$	5,99	1,6755	27,972
γ -Alumina AG.450	Andiroba	20	333,15	$9,04 \pm 0,35$	7,35	1,7617	23,969

Quadro 3.2 - Experimentos de dessorção supercrítica (AMARAL & MACHADO, 2000; PEREIRA & MACHADO, 2000; RODRIGUES & MACHADO, 2000).

Nas **Tabelas A.11 a A.18 (apêndice A)** são apresentados os dados da cinética de cada experimento de dessorção supercrítica, obtidos nos respectivos intervalos de tempo associados aos respectivos resultados de rendimento acumulados experimentais, dos óleos de palma em γ -alumina AG.650 a 30 MPa e 328,15 K (**apêndice A, Tabela A.11**), 25 MPa e 328,15 K (**apêndice A, Tabela A.12**), a 25 MPa e 333,15 K (**apêndice A, tabela A.13**), a 20 MPa e 323,15 K (**apêndice A, Tabela A.14**) e do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 15 MPa e 323,15 K (**apêndice A, Tabela A.15**), a 20 MPa e 323,15 K (**apêndice A, Tabela A.16**), a 25 MPa e 323,15 K (**apêndice A, Tabela A.17**) e a 20 MPa e 333,15 K (**apêndice A, Tabela A.18**).

3.6. Cálculos do Processo de Dessorção Supercrítica

3.6.1. Curvas Globais de Dessorção e Rendimentos

As curvas de dessorção são elaboradas por meio das massas dos óleos dessorvidas acumuladas expressas em gramas, de acordo com a equação 3.9, onde o somatório das massas coletadas a cada instante (ponto a ponto) fornecem a massa total de óleo dessorvida. Os rendimentos são obtidos por meio das equações 3.10 e 3.11, expressos em percentuais.

a) Massa de óleo dessorvida acumulada

$$M_{\text{óleo acum.}} = \sum_i^n M_{\text{óleo}} \quad (3.9)$$

b) Rendimento da dessorção acumulado – base massa total dessorvida

$$\eta_{\text{acum.}} = \frac{\sum_i^n M_{\text{óleo}}}{M_{\text{óleo acum.}}} \times 100 \quad (3.10)$$

c) Rendimento da dessorção acumulado – base massa total adsorvida

$$\eta_{\text{óleo acum.exp}}^0 = \frac{M_{\text{óleo acum.}}}{M_{\text{adsorbato}}} \times 100 \quad (3.11)$$

Onde $M_{\text{óleoacum.}}$ é a massa de óleo dessorvida acumulada após cada experimento de dessorção supercrítica, $M_{\text{adsorbato}}$ é a massa de óleo adsorvida em γ -alumina (também utilizada como massa inicial de óleo para o processo de dessorção supercrítica), expressas em gramas [g].

3.7. Análise Estatística

A análise de variabilidade dos dados experimentais e calculados por meio dos modelos utilizados, foi realizada por meio da análise de resíduo, erro médio e erro-padrão da média. As equações listadas abaixo, 3.12 a 3.15, foram utilizadas para a avaliação de variabilidade dos dados (VIEIRA, 1999), onde seus valores médios são obtidos a partir da do módulo do conjunto de dados sob análise.

a) Variância dos dados

$$S_1^2 = \frac{\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}}{n - 1} \quad (3.12)$$

b) Desvio-padrão

$$S = \sqrt{S_1^2} \quad (3.13)$$

c) Erro-padrão da média

$$e_p = \sqrt{\frac{S^2}{n}} \quad (3.14)$$

d) Erro médio percentual

$$\bar{e}_m = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{(y_{\text{calc.}} - y_{\text{exp.}})}{y_{\text{calc.}}} \times 100 \quad (3.15)$$

Onde n é o número de dados da variável em estudo, y são os dados das variáveis em estudo, y_{exp} e y_{calc} são os dados experimentais e calculados da variável em estudo, respectivamente.

3.7.1. Coeficiente de Correlação

O coeficiente de correlação, obtido por meio da equação 3.16, é um padrão utilizado para medir o grau de associação estatística de diferentes pares de variáveis, sendo uma medida de associação linear entre duas variáveis. É uma espécie de covariância normalizada (uma vez que o desvio, de cada conjunto de dados de cada variável em relação a média, é dividido pelo respectivo desvio padrão), apresentando como consequência de sua definição, resultados obrigatoriamente restritos ao intervalo entre -1 e +1, para a análise de qualquer par de variáveis aleatórias (NETO et al. 2003).

$$R^2 = \left[\frac{1}{n-1} \sum_i^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{S_x} \right) \left(\frac{y_i - \bar{y}}{S_y} \right) \right]^2 \quad (3.16)$$

Onde n é o número de dados do par de variáveis aleatórias, x_i e y_i são o conjunto de dados do respectivo par de variáveis, \bar{x} e \bar{y} , S_x e S_y são as médias e os desvios padrões do par de variáveis em estudo, respectivamente.

3.7.2. Análise de Resíduos

A análise de resultados por meio de resíduos é fundamental para a avaliação do ajuste de qualquer modelo. Em um modelo ideal, todas as previsões (valores calculados ou preditos) são exatamente iguais as respostas observadas (resultados experimentais) e

os resíduos são nulos. Parte da variação total das observações y_i em torno da média \bar{y} são descritas pela equação de regressão e o restante pelos resíduos. A equação para a obtenção dos resíduos rd de cada modelagem é apresentada de acordo com a equação 3.17 (NETO, et al. 2003) e o valor em módulo.

$$rd = y_{\text{calc.}} - y_{\text{exp.}} \quad (3.17)$$

3.7.3. Cálculo iterativo

Para a modelagem das curvas globais de dessorção dos óleos de palma e andiroba do adsorvente gama-alumina, por meio uso do modelo de Tan & Liou, foi utilizada a função SOLVER do software EXCEL 2000. Para a obtenção da constante cinética de dessorção (K_d) do modelo utilizado, os parâmetros numéricos de simulação apresentados no **Quadro 3.3** foram utilizados, assim como a função somatório dos quadrados dos resíduos das massas de óleo experimentais *versus* calculadas (equação 3.17) como a função de convergência (tendo como critério de ajuste do modelo o mínimo da função). O acesso a ferramenta para a realização do cálculo segue a sequência de abertura do software, acesso a barra de ferramentas e seleção da aba dados, seguido da seleção SOLVER. A estimativa inicial para cálculo da constante cinética (K_d) por meio de cálculo iterativo foi de 10^{-1} para todas as modelagens de dessorção supercrítica, utilizando-se os parâmetros apresentados no **apêndice A, Tabela A.19**.

Tempo máximo [s]	100	Tempo máximo em que é realizado o cálculo iterativo.
Iterações	100	Número de iterações máximas permitidas para o cálculo iterativo.
Precisão	0,000001	Ordem de grandeza para arredondamentos dos numerais envolvidos.
Tolerância [%]	5	Percentual de aceitação de desvio numérico dos parâmetros de iteração.
Convergência	0,0001	Ordem de grandeza para a aceitação de convergência do modelo.

Quadro 3.3 – Parâmetros para o cálculo iterativo de solução do modelo Tan & Liou.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análises Físico-Químicas dos Óleos Vegetais

Nas **Tabelas 4.1 e 4.2** são apresentadas as características físico-químicas dos óleos de palma e andiroba brutos. Os resultados evidenciam que reduzidos teores de impurezas (como ex: traços de metais) minimizam a ação catalítica a oxidação. Reduzidos teores de fósforo e de umidade, favorecem a estabilidade do óleo e a não ocorrência de reações de hidrólise dos triglicerídeos, com a formação de ácidos graxos livres. Os resultados de peróxido e índice de iodo representam o nível de oxidação do óleo e de insaturações, respectivamente. Esses resultados mostram a adequabilidade dos óleos.

Tabela 4.1 - Análises físico-químicas do óleo de palma bruto.

Análises	Resultados
Índice de Acidez [$\text{mg}_{\text{NaOH}} / \text{g}_{\text{óleo}}$]	7,75
Peróxido [mEq/kg]	0,028
Ponto de fusão [K]	308,8
Fósforo [ppm]	16,52
Carotenos Totais [ppm]	774
Umidade [%]	0,37
Impurezas [%]	0,028

Fonte - RAIOL et al. (1999).

Tabela 4.2 - Análises físico-químicas do óleo de andiroba bruto.

Análises	Resultados
Índice de Acidez [$\text{mg}_{\text{NaOH}} / \text{g}_{\text{óleo}}$]	31,81
Índice de refração Zeiss a 313,15 K	1,4601 – 1,4613
Índice de Iodo [Hanus]	68,2 – 62,8
Insaponificáveis [%]	1,9 – 2,6
Densidade [g/cm^3] a 288,15 K	0,923
Ponto de Solidificação [K]	287,15 – 291,15

Fonte - RODRIGUES & MACHADO (2000).

4.2. Caracterização do Adsorvente (γ -alumina)

Resultados publicados por AZEVEDO et al. (2011) mostram que adsorvente γ -alumina obtido após a ativação térmica (calcinação) apresenta as características mineralógicas de acordo como apresentado no **Gráfico 4.1**, difração de raio-X. Os resultados confirmam a formação do adsorvente γ -alumina para o hidróxido de alumínio calcinado a 923,15 K (650 °C) durante 1h, enquanto para o adsorvente γ -alumina AG.450 há a presença de boemita. Nas **Figuras 4.1 e 4.2** são apresentadas as análises por microscopia eletrônica (AZEVEDO, et al. 2011). Os resultados de microscopia eletrônica mostram a existência de cristais radiais e hexagonais, sendo a elevação da resistência do cristal, menor geração de partículas finas ou mesmo pó durante o transporte e manuseio, favorecida pela formação de cristais radiais durante o processo de cristalização (precipitação) industrial.

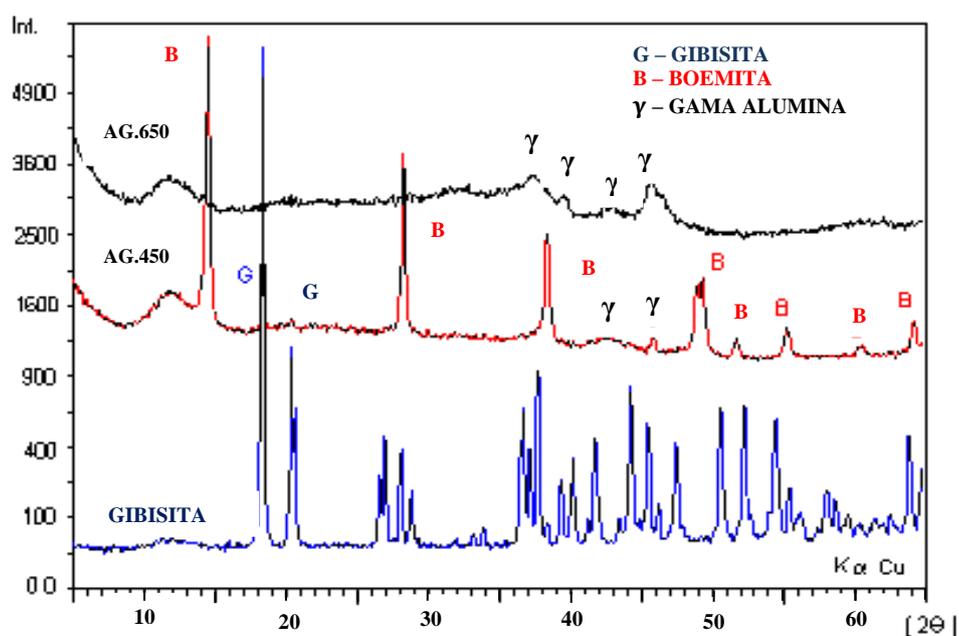


Gráfico 4.1 - Difração de raio-X após a ativação térmica do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AZEVEDO et al. 2011).

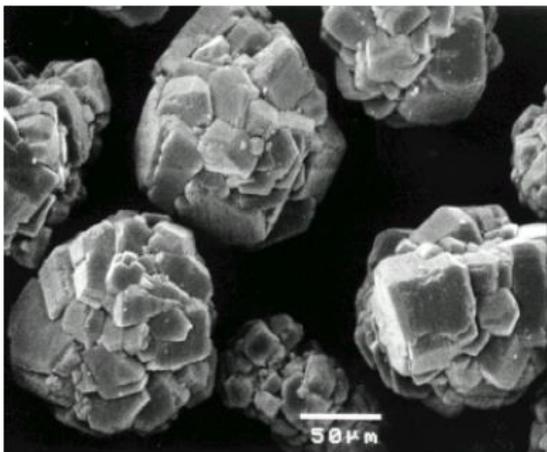


Figura 4.1 - Microscopia eletrônica do adsorvente γ –alumina AG.450.



Figura 4.2 - Microscopia eletrônica do adsorvente γ –alumina AG.650.

A distribuição granulométrica foi realizada em um analisador de diâmetro de partículas (Malvern Instruments, USA, Model Mastersize S), sendo os resultados de diâmetro médio (D_{50}) dos adsorventes γ -alumina AG.450 e AG.650 de 130 e 135 μm , respectivamente. As áreas específicas dos adsorventes foram determinadas pelo método BET, utilizando-se um analisador de área superficial (Quantacrome, USA, Modelo Monosorb), sendo os resultados de 168,3 e 145,6 m^2 / g para o adsorvente γ -alumina AG.650 e AG.450, respectivamente (PEREIRA & MACHADO, 2000). Os resultados de área superficial obtidos nos adsorventes γ -alumina foram menores do que os reportados na literatura, devido ao elevado diâmetro médio das partículas das amostras ativadas termicamente (calcinaadas) do hidróxido de alumínio e devido ao elevado tempo de ativação térmica das amostras.

4.3. Estudo da Influência das Variáveis do Processo de Adsorção

A partir dos resultados dos experimentos de adsorção apresentados no **Quadro 3.1**, foram obtidas as curvas de capacidade de adsorção variando-se a massa de adsorvente, o tempo, a temperatura e massa de óleo.

4.3.1. Influência da Massa de Adsorvente

Os dados de adsorção utilizados para a modelagem empírica e estudo da influência da massa de adsorvente sobre o processo de adsorção para o óleo de palma em γ -alumina AG.450 e AG.650 são apresentados no **apêndice A**, nas **Tabelas A.1 e**

A.2, respectivamente (AMARAL & MACHADO, 2000) e para o óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 no **apêndice A, Tabela A.3** (PEREIRA & MACHADO, 2000). No **Gráfico 4.2** são apresentados os resultados da capacidade de adsorção em função da massa de adsorvente obtidos a partir das tabelas mencionadas. Observamos a redução exponencial da capacidade de adsorção com o aumento da massa de adsorvente em todos os experimentos, muito embora um maior número de sítios ativos de adsorvente estejam disponíveis com o aumento da massa de adsorvente, a área específica (área por unidade de massa) não é alterada. Os experimentos em que as menores massas foram utilizadas, a capacidade de adsorção máxima foi alcançada, em torno de 0,45 a 0,50, representando a saturação do adsorvente.

Os resultados apresentados no **Gráfico 4.2** também evidenciam a maior capacidade de adsorção da alumina ativada termicamente a 923,15 K (650 °C) quando comparada a 723,15 K (450 °C) para o óleo de palma bruto. Isso ocorre devido ao maior área específica decorrente do processo de ativação térmica na condição de temperaturas mais elevadas, para esse adsorvente (γ -alumina) e na faixa de temperatura compreendida entre 723,15 K (450 °C) até 1023,15 K (750 °C). Os resultados de capacidade de adsorção do óleo de andiroba em aluminas ativadas γ -alumina AG.650 apresentaram comportamento similares aos óleos de palma brutos em γ -alumina AG.450 (correlação exponencial inversamente proporcional), onde a maior concentração inicial de ácidos graxos livres do óleo de andiroba bruto em relação ao óleo de palma, favorece maiores resultados de capacidade de adsorção de AGL.

Os resultados de coeficiente de correlação apresentados no **Gráfico 4.2** para adsorção do óleo de palma bruto em γ -alumina AG.450 e AG.650 foram de 0,9799 (erros de $7,4089 \pm 2,7260$ %) e de 0,9145 (erros de $5,6677 \pm 3,7848$ %), respectivamente, com resíduo médio da ordem de 10^{-2} gramas para todas as curvas modeladas (os resultados experimentais *versus* calculados utilizados para o cálculo do coeficiente de correlação, resíduo, erro médio percentual e erro padrão médio são apresentados no **apêndice A, Tabela A.20**). Em relação ao óleo de andiroba em γ -alumina AG.650, o resultado do coeficiente de correlação é de 0,9662 (erros de $4,8952 \pm 0,9255$ %), caracterizando a alta correlação negativa e alto ajuste dos resultados de capacidade de adsorção preditos pelos modelos *versus* resultados experimentais, com resíduos médios da ordem de 10^{-2} gramas (os resultados utilizados para a obtenção do coeficiente de correlação, resíduo, erro médio percentual e erro padrão médio são

apresentados no **apêndice A, Tabela A.20**). As equações exponenciais obtidas após ajuste dos dados experimentais apresentados no **Gráfico 4.2** são apresentadas na **Tabela 4.3**, as quais possuem uma única forma geral, podendo ser utilizadas dentro da faixa experimental estudada.

Os resultados de capacidade de adsorção do óleo de palma no adsorvente γ -alumina AG.650 ativado termicamente a 923,15 K (650 °C) foram superiores aos da alumina γ -alumina AG.450 calcinada a 723,15 K (450 °C). A maior capacidade de adsorção de ácidos graxos livres do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 *versus* a do óleo de palma em γ -alumina, é consequência da maior área superficial (SSA) e sítios ativos do adsorvente γ -alumina AG.650 *versus* em γ -alumina AG.450 (esse resultado ocorre devido o efeito da maior temperatura de calcinação do adsorvente γ -alumina AG.650).

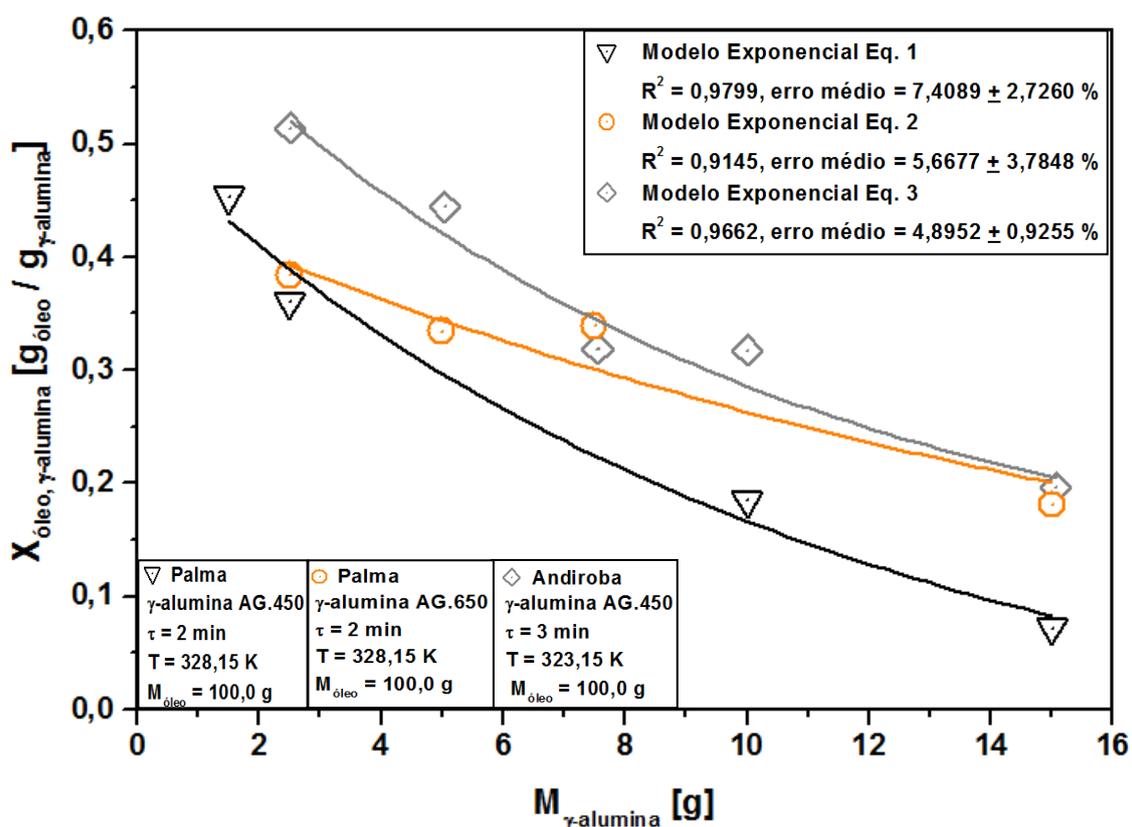


Gráfico 4.2 - Influência da massa de γ -alumina sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba

Tabela 4.3 – Equações empíricas exponenciais para a modelagem da relação da capacidade de adsorção de óleo *versus* massa de adsorvente γ -alumina.

$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} = -0,077 + 0,3707 * \exp \left(- (M_{\gamma\text{-alumina}} - 1,5) / 8,023 \right) + 0,16 * \exp \left(- (M_{\gamma\text{-alumina}} - 1,5) / 13,85 \right)$	Eq. 4.1
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} = -0,01 + 0,26 * \exp \left(- (M_{\gamma\text{-alumina}} - 2,48) / 18,88 \right) + 0,1336 * \exp \left(- (M_{\gamma\text{-alumina}} - 2,48) / 18,88 \right)$	Eq. 4.2
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} = 0,055 + 0,34 * \exp \left(- (M_{\gamma\text{-alumina}} - 2,51) / 10,52 \right) + 0,15 * \exp \left(- (M_{\gamma\text{-alumina}} - 0,52) / 13,37 \right)$	Eq. 4.3

Os resultados de capacidade de adsorção dos óleos de palma em γ -alumina AG.450 (**apêndice A**, dados da **Tabela A.1**) e AG.650 (**apêndice A**, dados da **Tabela A.2**) e de andiroba γ -alumina AG.650 (**apêndice A**, dados da **Tabela A.3**) em função da fração mássica de adsorvente são apresentados nos **Gráficos 4.3, 4.4 e 4.5**, respectivamente. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas em frações mássicas de adsorvente abaixo de 0,08, indicando que menores quantidades de adsorvente por unidade de massa de óleo podem ser utilizadas, favorecendo sua viabilidade técnico-econômica. Apesar desse comportamento, o uso de menores frações mássicas de adsorvente (por meio da redução da massa de adsorvente) resultaram no comportamento indesejável de maiores concentrações de ácidos graxos livres dos óleos de palma após a adsorção em γ -alumina AG.450 e em γ -alumina AG.650 e de andiroba em γ -alumina AG.650, de acordo como apresentado no **apêndice A**, nas **Tabelas A.1, A.2 e A.3**, respectivamente. Os menores resultados de capacidade de adsorção *versus* as maiores frações mássicas, evidenciam a possibilidade adicional de capacidade de adsorção desse adsorvente, utilizando-se por exemplo adsorções com reciclo ou em sucessivos estágios. Os resultados de coeficiente de correlação de 0,9765 (erros de $4,2269 \pm 1,5977$ %) e de 0,9385 (erros de $4,140 \pm 3,5239$ %) de acordo com o **apêndice A**, **Tabela A.21**, para o óleo de palma em γ -alumina AG.450 e AG.650, respectivamente, associados aos resultados de resíduos médios de 10^{-2} gramas, confirmam o alto ajuste dos modelos lineares. O ajuste dos dados experimentais do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650, por meio de uma equação linear, apresentou resultado de coeficiente de correlação de 0,9548 (erros de $3,8424 \pm 3,5652$ %) e resíduo médio da ordem de 10^{-2} gramas, de acordo com os dados pontuais apresentados no

apêndice A, Tabela A.21, representando pequeno desvio entre os resultados preditos *versus* calculados por meio do modelo linear proposto.

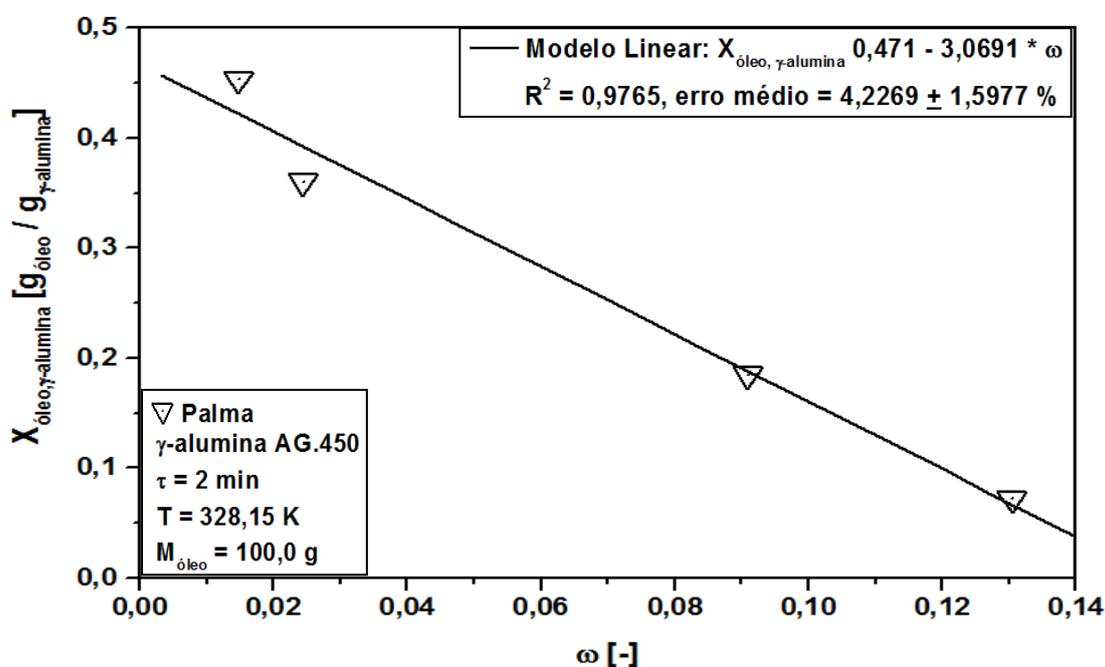


Gráfico 4.3 - Influência da fração mássica de γ -alumina AG.450 sobre a capacidade de adsorção do óleo de palma.

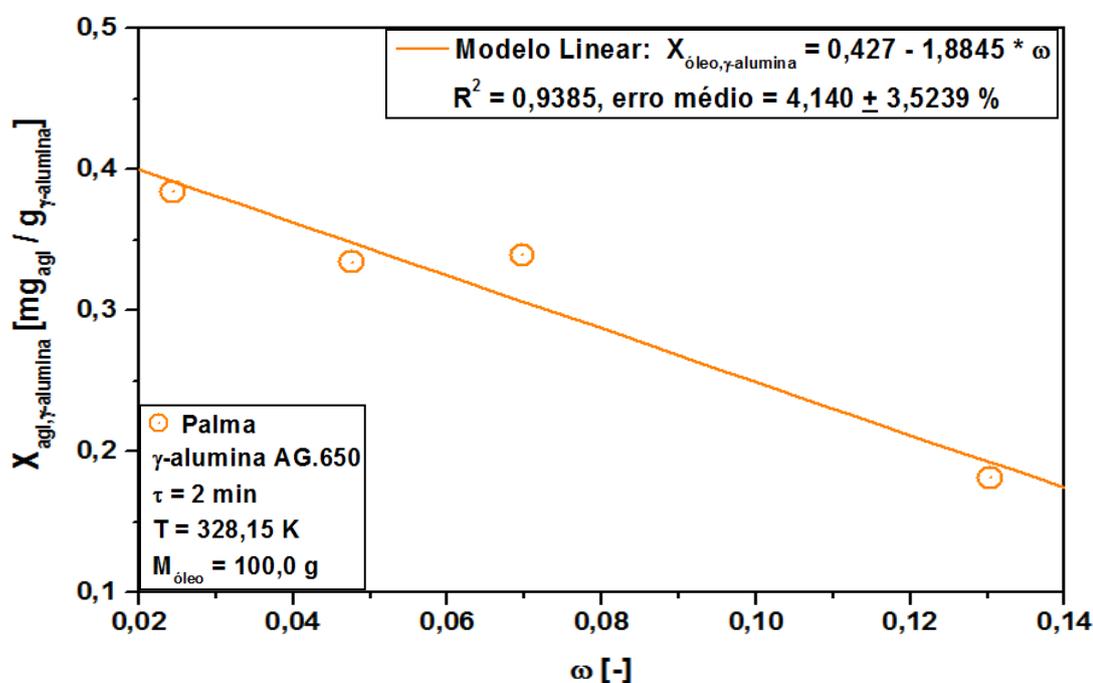


Gráfico 4.4 - Influência da fração mássica de γ -alumina AG.650 sobre a capacidade de adsorção do óleo de palma.

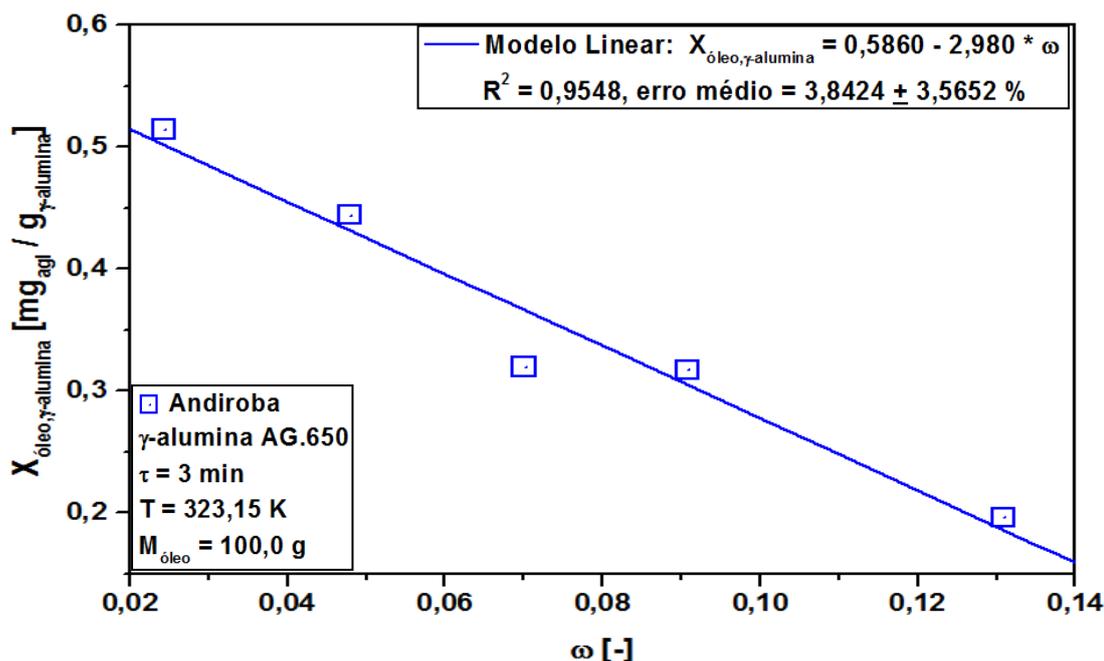


Gráfico 4.5 - Influência da fração mássica de γ -alumina AG.650 sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba.

4.3.2. Influência do Tempo

Os dados dos experimentos de adsorção utilizados para a modelagem empírica e estudo da influência do tempo sobre o processo de adsorção do óleo palma em γ -alumina AG.450 e AG.650 são apresentados em anexo, **Tabelas A.4 e A.5**, respectivamente (AMARAL & MACHADO, 2000) e os relacionadas ao óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 na **Tabela A.6** (PEREIRA & MACHADO, 2000).

Os dados acima são apresentados no **Gráfico 4.6** utilizando-se os resultados da capacidade de adsorção dos óleos de palma em γ -alumina AG.650 e AG.450 e de andiroba em γ -alumina AG 650 em função da variação do tempo de adsorção. Observa-se que as maiores capacidades de adsorção das aluminas ativadas termicamente ocorreram nos instantes iniciais (até 10 min) em todos os ensaios experimentais. Observa-se que a partir de 10 min a variável tempo apresenta a menor influência sobre a capacidade de adsorção, pois a curva de capacidade de adsorção tende a um comportamento constante. Reduzidos tempos de adsorção favorecem a maximização do uso de equipamentos, da produção e redução dos custos relacionados ao seu dimensionamento (volume de reatores ou leitos de adsorção).

Os dados de capacidade de adsorção preditos pelos modelos exponenciais ajustaram-se aos resultados experimentais de capacidade de adsorção do óleo de palma bruto em γ -alumina AG 650 e AG 450 com alta correlação (**figura 4.6**), de acordo com

o coeficiente de correlação de 0,9389 (erros de $5,5291 \pm 1,7231$ %) em γ -alumina AG.450 e de 0,9999 (erros de $0,2485 \pm 0,0653$ %) em γ -alumina AG.650, respectivamente. A ordem de magnitude dos resíduos médios dos resultados experimentais *versus* calculados foram de 10^{-2} gramas em ambas as curvas (os resultados a cada instante de tempo utilizados para a obtenção do coeficiente de correlação, resíduo, erro médio percentual e erro padrão médio são apresentados no **(apêndice A, Tabela A.22)**).

Os resultados da capacidade de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 apresentados no **Gráfico 4.6** apresentaram resultados experimentais de capacidade de adsorção de acordo com um modelo exponencial, com coeficiente de correlação de 0,9939 (erros de $1,4002 \pm 0,6013$ %) e resíduo médio da ordem de 10^{-3} gramas (dados provenientes do **apêndice A, Tabela A.22**), evidenciando a elevada capacidade de predição do modelo.

Os resultados de índice de acidez não apresentaram significativa redução com a elevação do tempo de adsorção para os experimentos do óleo de palma em γ -alumina AG.450 e em γ -alumina AG.650, assim como para o óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 e em γ -alumina AG.650, de acordo como apresentado no **apêndice A, Tabelas A.4, A.5 e A.6**, respectivamente, caracterizando positivamente a relação capacidade de adsorção do adsorvente *versus* tempo de adsorção.

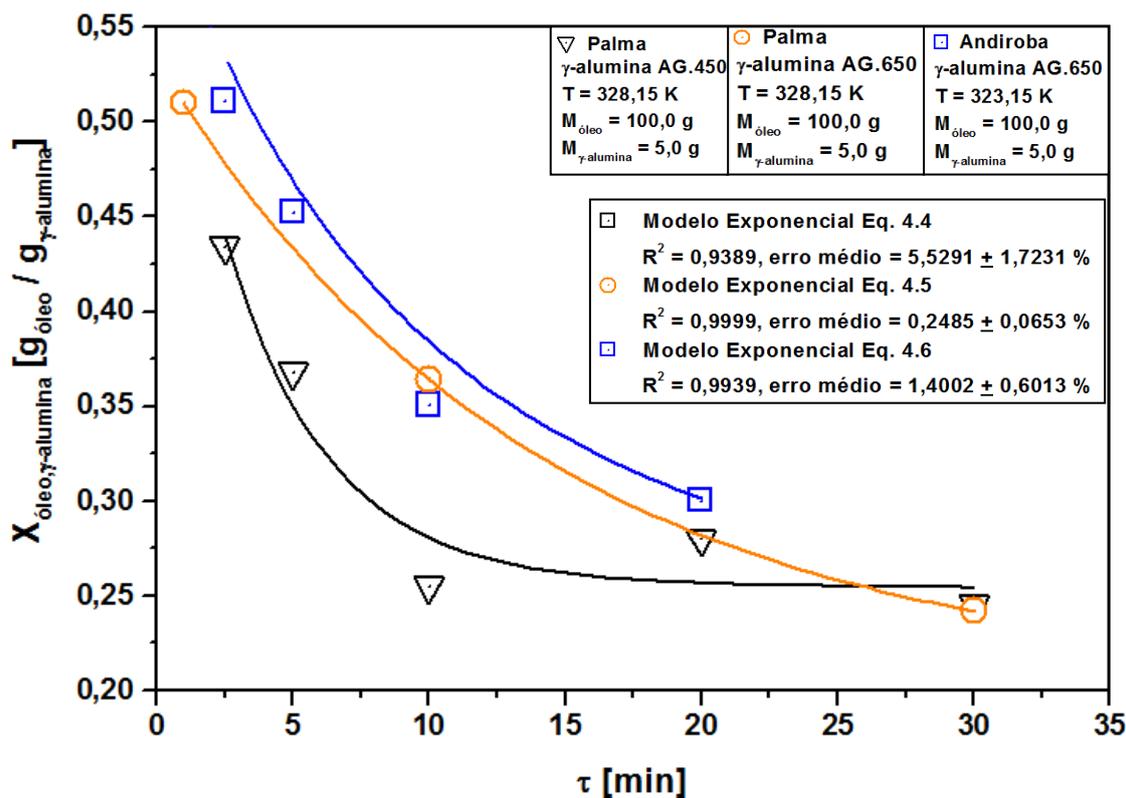


Gráfico 4.6 - Influência do tempo sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba em γ -alumina

Tabela 4.4 – Equações empíricas exponenciais para a modelagem da relação da capacidade de adsorção de óleo *versus* o tempo.

$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}} = 0,195 + 0,18 * \exp(-(\tau - 2,5)/3,7) + 0,06 * \exp(-(\tau - 2,5/766,48))$	Eq. 4.4
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}} = 0,209 + 0,325 * \exp(-(\tau / 13,635))$	Eq. 4.5
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}} = 0,25 + 0,28 * \exp(-(\tau - 1)/17,8) + 0,08 * \exp(-(\tau - 1)/5,0)$	Eq. 4.6

4.3.3. Influência da Temperatura

Os dados dos experimentos de adsorção utilizados para a modelagem empírica e estudo da influência da temperatura sobre o processo de adsorção do óleo palma em γ -alumina AG.650 são apresentados no **apêndice A**, na **Tabela A.7** (AMARAL & MACHADO, 2000) e os relacionadas ao óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 no **apêndice A**, **Tabela A.8** (PEREIRA & MACHADO, 2000). Os dados acima são

apresentados no **Gráfico 4.7**, utilizando-se os resultados da capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba em aluminas ativadas termicamente em função da variação da temperatura durante o processo de adsorção. Observa-se a elevação da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, uma vez que a redução da viscosidade dos óleos favorecem o processo de adsorção. Os resultados de índice de acidez apresentaram redução com a elevação de temperatura de acordo como apresentados no **apêndice A, Tabelas A.7 e A.8**.

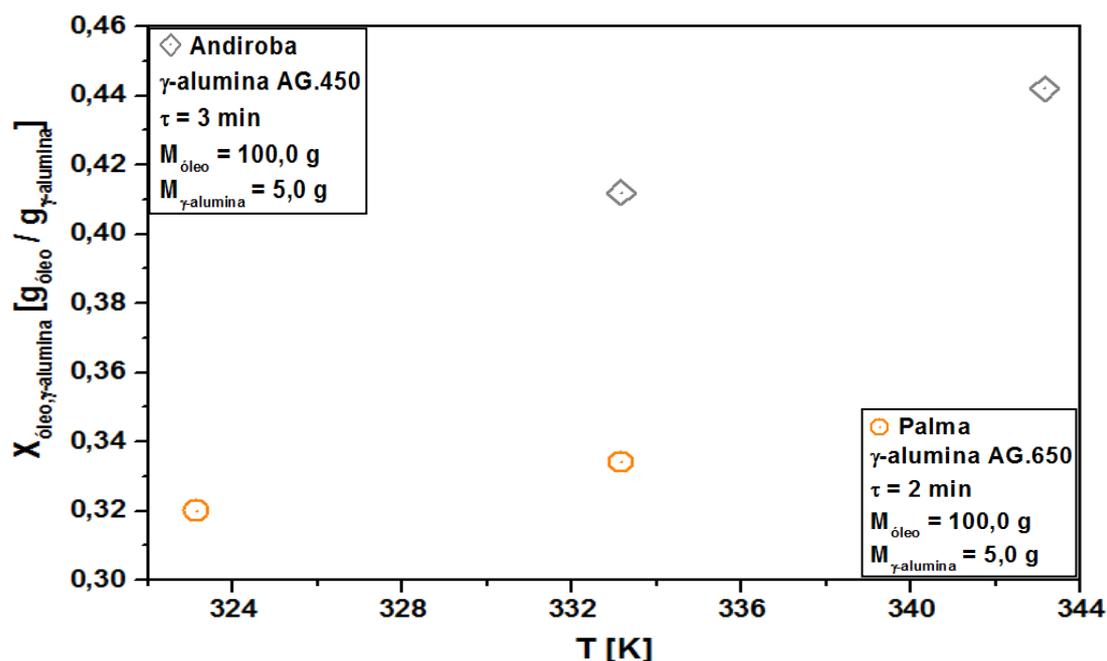


Gráfico 4.7 - Influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba em γ -alumina.

4.3.4. Influência da Massa de Óleo

Os dados dos experimentos de adsorção do óleo andiroba em γ -alumina AG.450 são apresentados em anexo, na **Tabela A.9** e os relacionadas ao óleo de andiroba em γ -alumina AG. 650 na **Tabela A.10** (PEREIRA & MACHADO, 2000).

Os dados mencionados são apresentados no **Gráfico 4.8**, utilizando-se os resultados da capacidade de adsorção do óleo de andiroba em aluminas ativadas termicamente em função da fração mássica de adsorvente, a qual, depende da variação da massa de óleo. Observa-se a elevação da capacidade de adsorção com o aumento da massa do óleo de andiroba em todos os experimentos, muito embora o número de sítios ativos e área superficial do adsorvente permaneçam constantes. Esse comportamento está relacionado a maior massa ou concentração de constituintes seletivos do óleo de

andiroba aos sítios ativos da alumina ativada, resultando na elevação da força motriz do fenômeno de adsorção. O modelo linear apresentou a melhor capacidade de predição dos dados experimentais de capacidade de adsorção do óleo de andiroba bruto, evidenciando correlações positivas altas, de acordo com os resultados dos coeficientes de correlação de 0,9440 (erros de $3,3001 \pm 1,9741$ %) e 0,9762 (erros de $3,5715 \pm 1,3055$ %) para as aluminas ativadas γ -alumina AG.450 e AG.650, respectivamente, com bons resultados de resíduo para ambas as curvas, da ordem de 10^{-3} gramas. Os respectivos resultados de capacidade experimental *versus* calculadas com o modelo empírico linear, utilizados para a obtenção do coeficiente de correlação, resíduo, erro médio percentual e erro padrão médio são apresentados no **apêndice A, Tabela A.23**.

Os resultados de capacidade de adsorção do óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG.650 foram superiores aos da alumina calcinada em γ -alumina AG.450. A maior capacidade de adsorção de ácidos graxos livres (AGL) do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 *versus* em γ -alumina AG.450, é resultado da maior área superficial (SSA) do adsorvente γ -alumina AG.650 *versus* em γ -alumina AG.450 (esse comportamento ocorre devido o efeito da maior temperatura de calcinação durante a preparação do adsorvente γ -alumina AG.650).

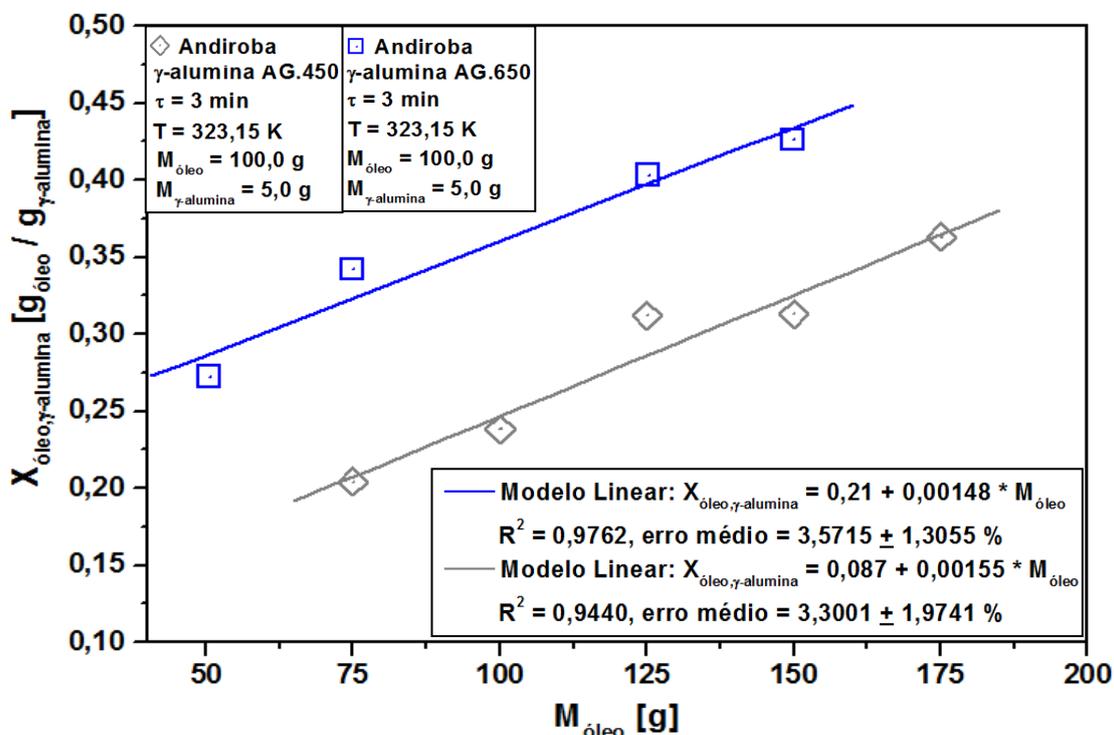


Gráfico 4.8 - Influência da massa de óleo sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina.

Nos **Gráficos 4.9** (dados provenientes do **apêndice A, Tabela A.9**) e **4.10** (dados provenientes do **apêndice A, Tabela A.10**) são apresentados os resultados de capacidade de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 e AG.650 *versus* fração mássica de adsorvente, respectivamente. Observa-se que para frações mássicas de adsorvente abaixo de 0,045, maiores capacidades de adsorção são obtidas, favorecendo sua viabilidade técnico-econômica. Apesar da redução da fração mássica de adsorvente (por meio da elevação da massa de óleo), os resultados de índice de acidez das respectivas curvas de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 e γ -alumina AG.650, não apresentaram comportamento sistemático de elevação da concentração de ácidos graxos livres no óleo bruto, de acordo como apresentado no **apêndice A, nas Tabelas A.9 e A.10**.

Os resultados experimentais *versus* preditos pelo modelo linear para a adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 (**Gráfico 4.9**) e em γ -alumina AG.650 (**Gráfico 4.10**), apresentaram resultados de coeficiente de correlação de 0,9284 (erros médios de $5,2644 \pm 0,8352$ %) e 0,9981 (erros médios de $0,5780 \pm 0,210$ %), respectivamente, com resíduos da ordem de 10^{-2} gramas para ambas as curvas (os dados médios utilizados para a análise de variabilidade são apresentados no **apêndice A, Tabela A.24**). Os resultados mostram o alto ajuste do modelo linear utilizado.

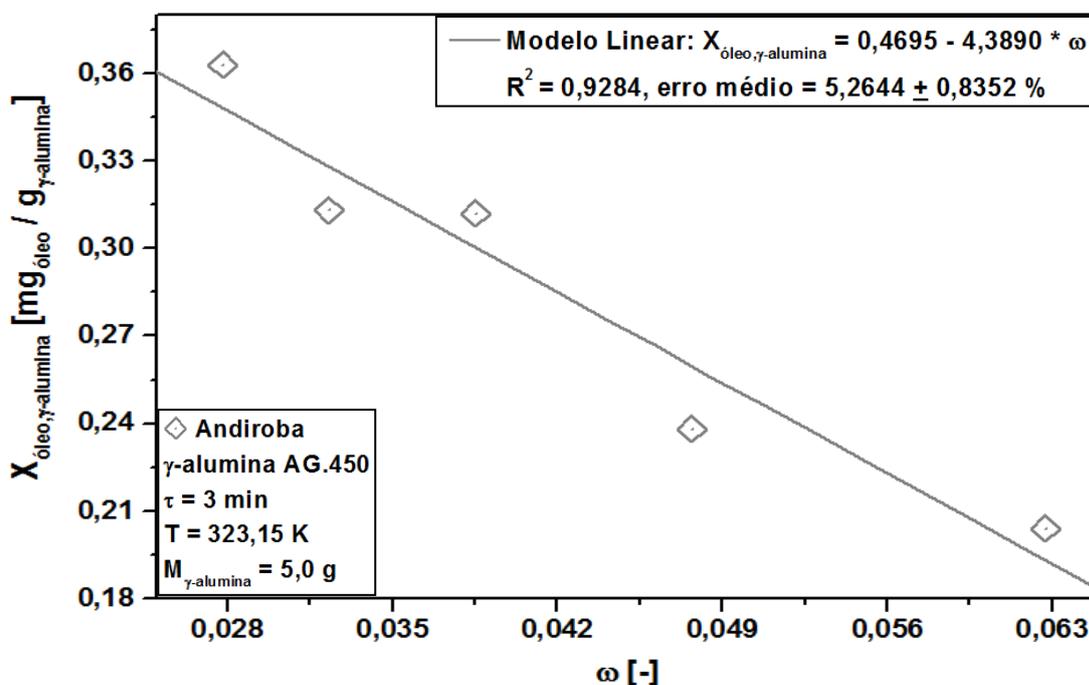


Gráfico 4.9 - Influência da fração mássica de γ -alumina AG.450 sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba.

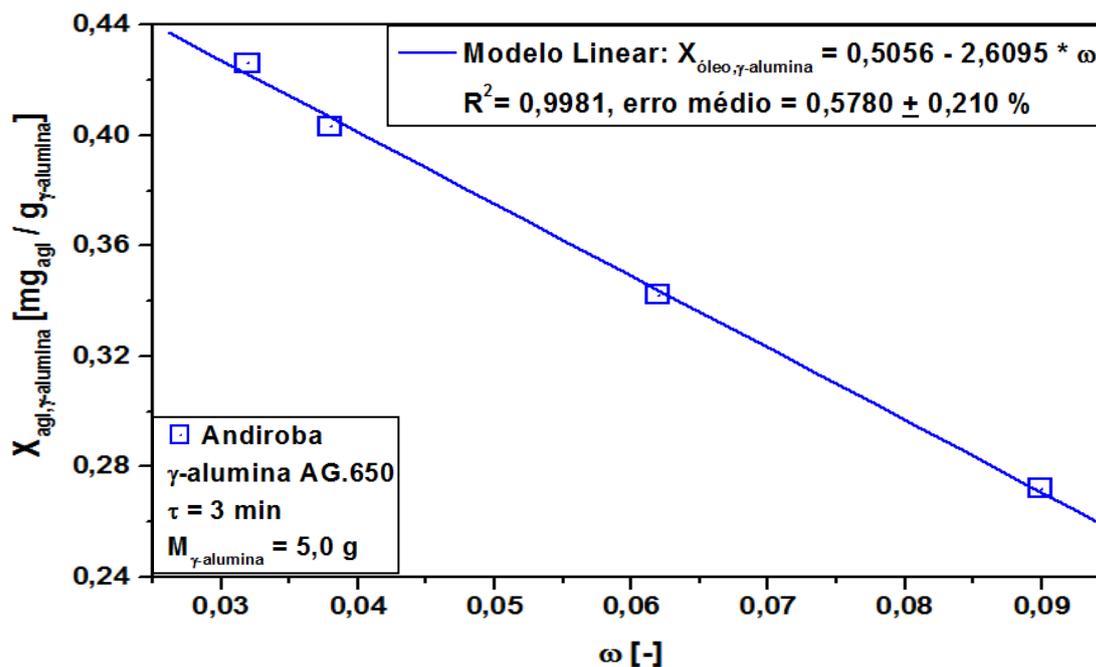


Gráfico 4.10 - Influência da fração mássica de γ -alumina AG.650 sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba.

4.4. Modelagem Cinética de Adsorção

A partir dos resultados experimentais de capacidade de adsorção e índice de acidez dos óleos de palma em γ -alumina AG.450 e em γ -alumina AG.650 e do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650, apresentados no **apêndice A, Tabelas A.4, A.5 e A.6**, respectivamente, foram obtidas as capacidades do adsorvente expressas em termos de ácidos graxos livres dos óleos por meio da equação 3.7. Os resultados calculados *versus* experimentais para o óleo de palma em γ -alumina AG.450 e em γ -alumina AG.650 são apresentados nas **Tabelas 4.5 e 4.6**, enquanto para o óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 são apresentados na **Tabela 4.7**. O modelo matemático da cinética de adsorção de segunda-ordem pode então ser utilizado, expresso em termos de ácidos graxos livres. As concentrações iniciais de AGL dos óleos brutos de palma foram de 7,75 mg_{NaOH} /g_{óleo} e do óleo de andiroba 66,63 mg_{NaOH} /g_{óleo}.

Tabela 4.5 – Modelo cinético de 2º-ordem para a adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.450: resultados de capacidade de AGL experimentais *versus* calculados.

τ [min]	$(1/X_{\text{agl},\gamma\text{-alum.}}^{\text{calc.}})$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}] ⁻¹	$X_{\text{agl},\gamma\text{-alumina}}^{\text{calc.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	$X_{\text{agl},\gamma\text{-alumina}}^{\text{exp.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	Resíduo [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	Erro médio [%]
2,5	1,078	0,928	0,955	-0,0278	-2,9994
5	1,458	0,686	0,737	-0,0507	-7,3914
10	2,218	0,451	0,422	0,0289	6,4115
20	3,738	0,268	0,244	0,0235	8,7812
30	5,258	0,190	0,213	-0,0229	-12,0584
			Média	0,0308	7,5284
R ² = 0,9622			Erro-padrão [%]	0,0051	1,4810

Tabela 4.6 – Modelo cinético de 2º-ordem para a adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650: resultados de capacidade de AGL experimentais *versus* calculados.

τ [min]	$(1/X_{\text{agl},\gamma\text{-alumina}}^{\text{calc.}})$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}] ⁻¹	$X_{\text{agl},\gamma\text{-alumina}}^{\text{calc.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	$X_{\text{agl},\gamma\text{-alumina}}^{\text{exp.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	Resíduo [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	Erro médio [%]
1	0,961	1,041	1,092	-0,0516	-4,9590
5	1,049	0,953	0,950	0,0433	5,0130
30	1,599	0,625	0,632	-0,0066	-1,0556
			Média	0,0338	3,6758
R ² = 0,9728			Erro-padrão [%]	0,0181	1,9723

Tabela 4.7 – Modelo cinético de 2º- ordem para a adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650: resultados de capacidade de AGL experimentais *versus* calculados.

τ [min]	$(1/X_{\text{agl},\gamma\text{-alum.}}^{\text{calc.}})$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}] ⁻¹	$X_{\text{agl},\gamma\text{-alum.}}^{\text{calc.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	$X_{\text{agl},\gamma\text{-alum.}}^{\text{exp.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	Resíduo [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	Erro médio [%]
1	0,310	3,231	3,477	-0,0001	-0,0164
2,5	0,338	2,956	3,187	-0,0051	-1,5067
5	0,386	2,588	2,799	0,0598	15,468
10	0,483	2,073	2,251	0,0388	8,0419
20	0,675	1,482	1,618	-0,0002	-0,0292
			Média	0,0208	5,0124
$R^2 =$ 0,9636			Erro-padrão [%]	0,0121	3,1504

No **Gráfico 4.11** é apresentada a capacidade de adsorção do óleo de palma em termos de ácidos graxos livres (AGL) em γ -alumina AG.450 (dados provenientes da **Tabela 4.5**) e em γ -alumina AG.650 (dados provenientes da **Tabela 4.6**), com resultado de coeficiente de correlação de 0,9622 (erros de $7,8254 \pm 1,4810$ %) e 0,9723 (erros de $3,6758 \pm 1,9728$ %), respectivamente, com resíduos médios da ordem de 10^{-2} gramas para ambas as curvas. Os resultados evidenciam a alta capacidade de predição dos resultados experimentais pelo modelo cinético utilizado, com resíduos aleatoriamente distribuídos em todas as curvas. O resultado de erro médio percentual para o óleo de palma em γ -alumina AG.450 foi impactado pelos resultados de maior tempo de adsorção, de acordo como apresentado na **Tabela 4.6**.

Os resultados de capacidade de adsorção dos ácidos graxos livres (AGL) do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650, apresentados no **Gráfico 4.13** (dados obtidos da **Tabela 4.7**) apresentaram resultados de coeficiente de correlação de 0,9636 ($5,0124 \pm 3,0048$ %), com resíduos médios da ordem de 10^{-2} gramas aleatoriamente distribuídos, evidenciando a alta capacidade de predição do modelo cinético de segunda-ordem.

A comparação dos perfis de capacidade de adsorção apresentados nos **Gráficos**

4.11, 4.12 e 4.13 evidenciam a maior capacidade de adsorção de ácidos graxos livres, para cada condição de tempo, dos óleos de andiroba em γ -alumina AG.650 > óleo de palma em γ -alumina AG.650 > óleo de palma em γ -alumina AG.450. Esses resultados estão em concordância com os resultados das constantes de velocidades dos modelos de segunda-ordem, obtidos por meio dos gráficos mencionados, de acordo como apresentado na **Tabela 4.8**. Um dos fatores que impactam no comportamento mencionado está relacionado a maior concentração inicial de ácidos graxos livres (AGL) no óleo de andiroba quando comparado ao óleo de palma, uma vez que a concentração de AGL impacta na força motriz do fenômeno de adsorção. Em relação ao fenômeno de adsorção, tem-se que as cargas eletropositivas dos adsorventes γ -alumina resultantes da calcinação são responsáveis por atraírem o grupo carboxílico (-COOH) presente nos ácidos graxos livres e o grupo hidroxila (OH) dos triglicerídeos.

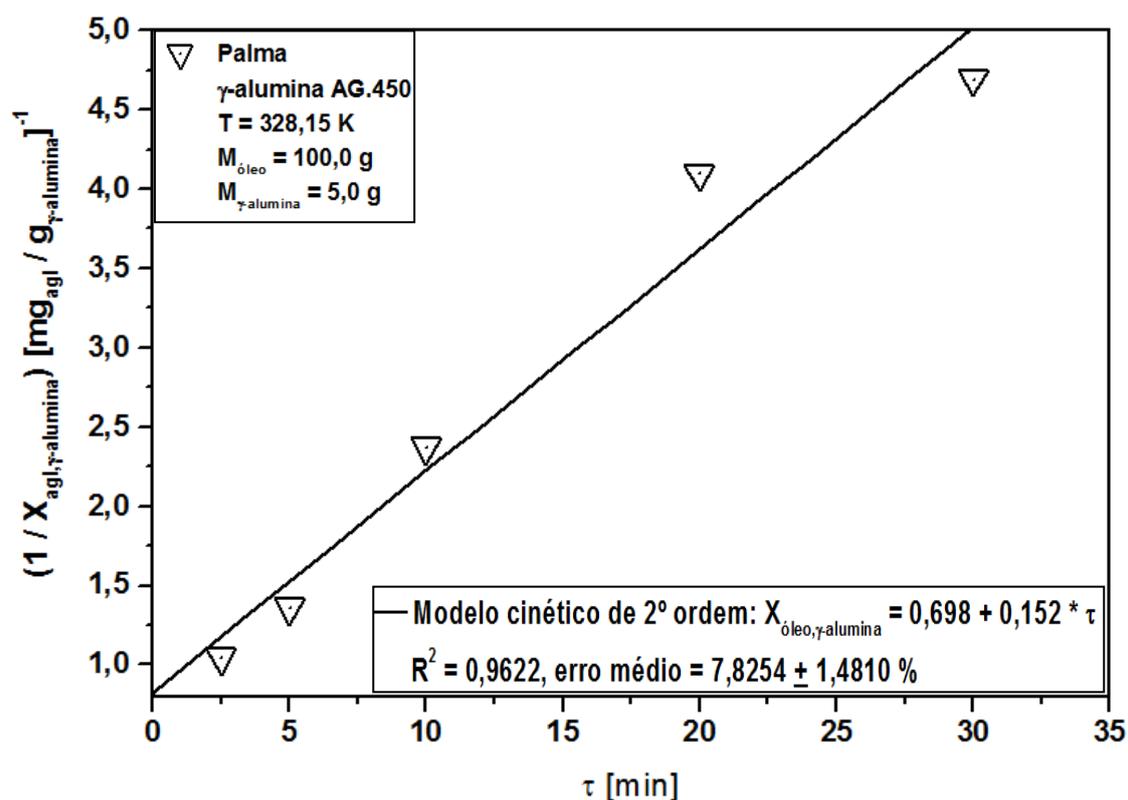


Gráfico 4.11 – Modelagem cinética de adsorção de ácidos graxos livres do óleo de palma em γ -alumina AG.450.

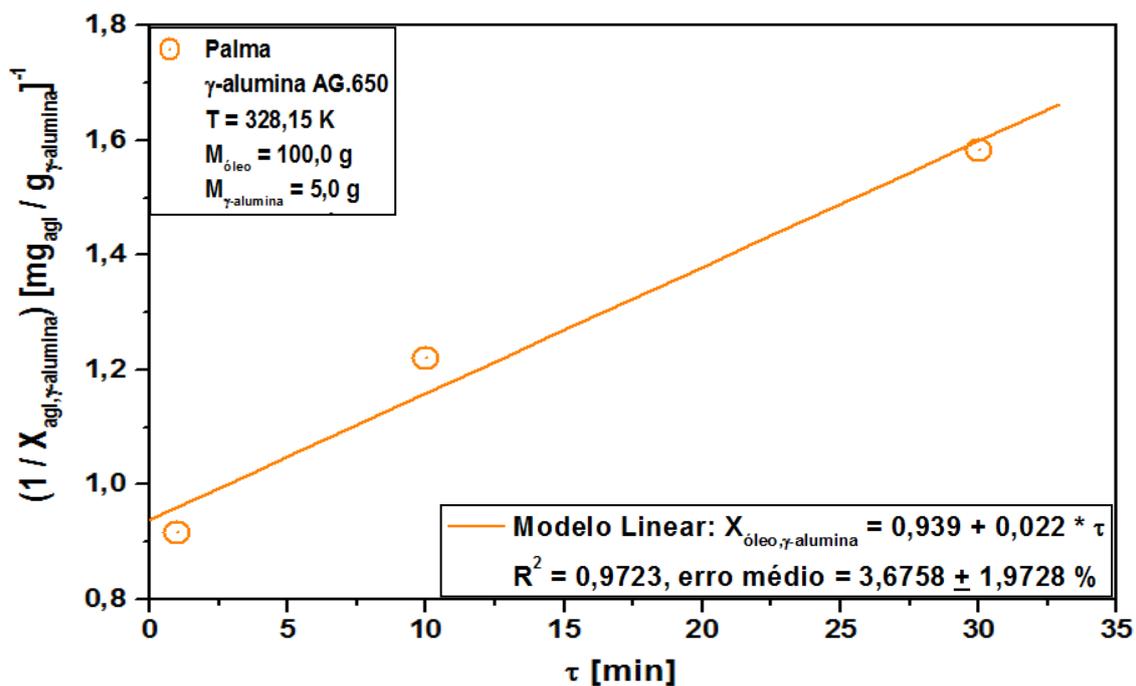


Gráfico 4.12 – Modelagem cinética da adsorção de ácidos graxos livres do óleo de palma em γ -alumina AG.650.

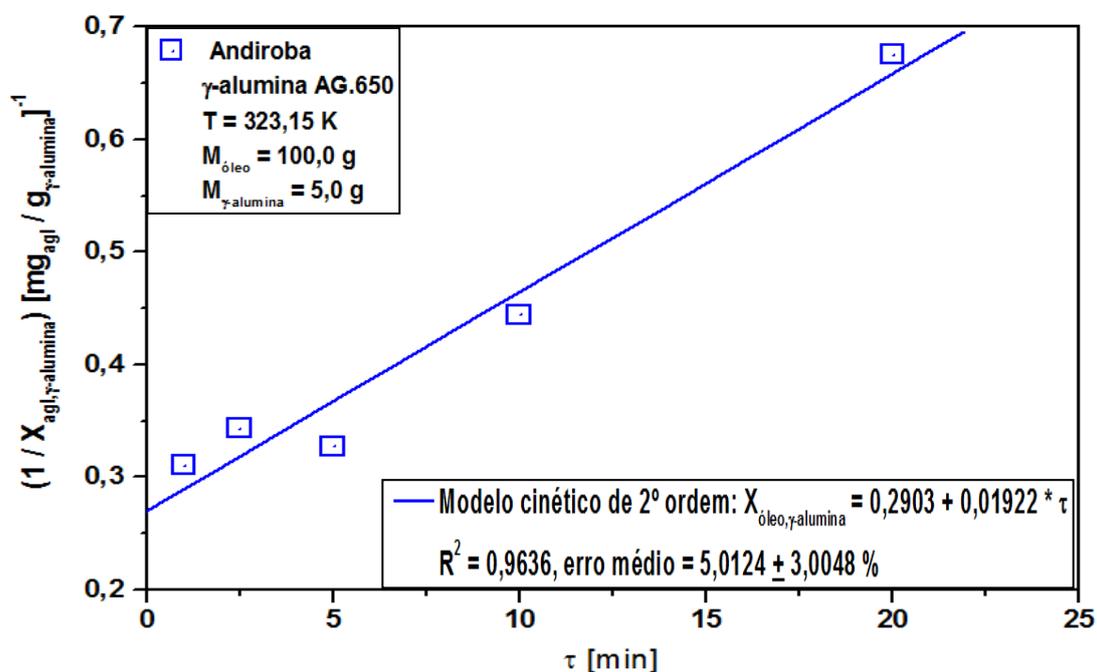


Gráfico 4.13 – Modelagem cinética de adsorção de ácidos graxos livres do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650.

Tabela 4.8 - Constantes de velocidade dos modelos cinéticos de adsorção de segunda-ordem.

Constante de Velocidade [mg _{agl} min / g _{γ-alumina}]	Óleo de Palma em γ-alumina AG.450	Óleo de Palma em γ-alumina AG.650	Óleo de Andiroba em γ-alumina AG.650
K ₂	0,1520	2,20 x 10 ⁻²	1,1922 x 10 ⁻²

4.5. Adsorções Consecutivas – Isotermas de Adsorção

Nas **Tabelas 4.9** e **4.10** são apresentados os resultados da capacidade de adsorção e a concentração de ácidos graxos livres dos óleos de palma bruto adsorvidos em γ-alumina AG.450 e de andiroba bruto em γ-alumina AG.650, respectivamente. Observa-se a redução da concentração de ácidos graxos livres após cada experimento de adsorção, evidenciando a seletividade do adsorvente em relação aos ácidos graxos livres existentes nos óleos vegetais. O rendimento total de redução da concentração de ácidos graxos livres, realizando-se três adsorções consecutivas, foi de 21,07 % para o óleo de palma bruto em γ-alumina AG.450 e de 40,29 % para o óleo de andiroba bruto adsorvido em γ-alumina AG.650. Os rendimentos são calculados com base nos índices de acidez dos óleos brutos de palma (7,75 mg_{NaOH} / g_{óleo}) e do óleo de andiroba (31,81 mg_{NaOH} / g_{óleo}). O perfil de redução de índice de acidez (I.A), após cada experimento de adsorção, é apresentado no **Gráfico 4.14**.

Tabela 4.9 - Dados do experimento de adsorção consecutiva do óleo de palma em γ-alumina. AG.450.

	M _{γ-alumina} [g]	M _{óleo} [g]	M _{óleo+ γ-alumina} [g]	M _{adsorbato} [g]	X _{óleo,γ-alumina} [g _{óleo} / g _{γ-alumina} .]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	Redução de I.A [%]	C _{agl,f} [mg _{agl} / cm ³]	I.S [mg _{KOH} / g _{óleo}]
	10,00	150,17	13,37	3,37	0,337	7,19	7,24	0,5110	195,88
	10,00	131,00	13,80	2,80	0,280	6,67	7,23	0,4732	194,40
	10,00	105,38	12,18	2,18	0,218	6,23	6,60	0,4004	190,59
Total	10,00	150,17	-	8,35	-	-	21,07	-	-

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela 4.10 - Dados do experimento de adsorção consecutiva do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650.

	$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo adsorvida}}$ [g]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina.}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	Redução de I.A [%]	$C_{\text{agl},f}$ [mg _{agl} / cm ³]	I.S [mg _{KOH} / g _{óleo}]
	10,00	150,04	12,66	2,66	0,266	28,27	11,11	3,319	187,37
	10,02	123,61	13,71	3,69	0,368	25,99	8,06	2,141	191,35
	10,02	117,89	13,89	3,87	0,386	23,38	10,04	2,453	197,99
	10,02	94,26	13,08	3,06	0,305	20,79	11,06	2,429	211,19
Total	10,02	150,04	-	13,28	-	-	40,29		-

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

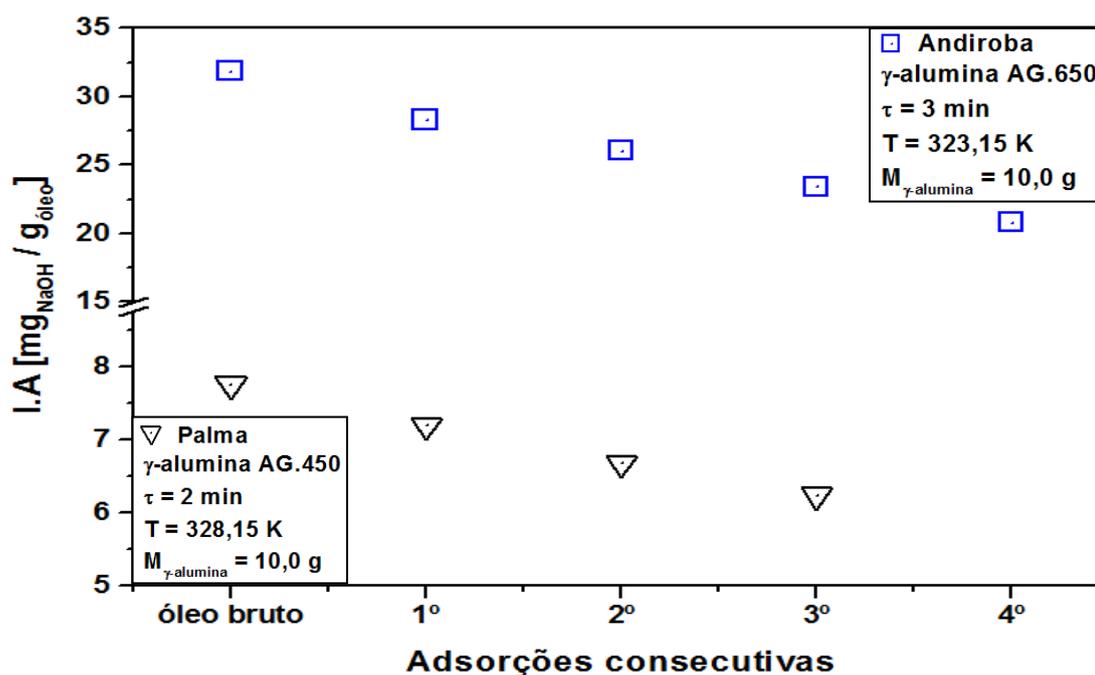


Gráfico 4.14 - Concentração de ácidos graxos livres dos óleos de palma e andiroba em γ -alumina após cada experimento de adsorção consecutiva

4.5.1. Isoterma do Óleo de Palma a 328,15 K

A partir dos resultados de capacidade de adsorção e índice de acidez dos óleos de palma em γ -alumina AG.450 após cada experimento de adsorção consecutiva apresentados na **Tabela 4.9**, foram obtidas as concentrações de ácidos graxos livres

adsorvidos por meio da equação 3.6. A concentração de AGL em equilíbrio $C_{agl,f}^*$ na fase fluida (óleo) com o adsorbato na superfície adsorvente é obtida de acordo como calculada no item 3.4.3, expressa em $[mg_{agl}/cm^3]$ e então utilizada no modelo BET (equação 2.5).

$$C_{agl,f}^* = \frac{0,45 \times 6,556}{0,278} = 10,599$$

Os modelos de Langmuir e BET foram então utilizados para a obtenção dos valores de capacidade de adsorção base AGL calculados, de acordo como apresentado nas **Tabelas 4.11** e **4.12**, respectivamente.

Tabela 4.11 – Resultados de capacidade de adsorção de AGL experimentais *versus* calculados do óleo de palma em γ -alumina AG.450 utilizando-se o modelo de Langmuir.

$(1/X_{agl,\gamma\text{-alu min a}}^{calc})$ [$mg_{agl} /$ $g_{\gamma\text{-alu min a}}$] ⁻¹	$(1/C_{agl,\gamma\text{-alu min a}})$ [mg_{agl} $/cm^3$] ⁻¹	$X_{agl,\gamma\text{-alum.}}^{calc}$ [$mg_{agl} /$ $g_{\gamma\text{-alu min a}}$]	$X_{agl,\gamma\text{-alum.}}^{exp.}$ [$mg_{agl} /$ $g_{\gamma\text{-alu min a}}$]	rd [$mg_{agl} /$ $g_{\gamma\text{-alu min a}}$]	Erro médio [%]
5,329	1,957	0,188	0,189	-0,0016	-0,8372
6,808	2,113	0,147	0,146	0,0013	0,8772
10,444	2,4975	0,096	0,096	-0,0002	-0,1776
-	-	-	Média	0,0010	0,6306
$R^2 = 0,9996$			Erro- padrão [%]	0,0004	0,2268

Tabela 4.12 – Resultados de capacidade de adsorção de AGL experimentais *versus* calculados do óleo de palma em γ -alumina AG.450 utilizando-se o modelo de BET.

$\frac{(C_{agl,f} / C_{agl,f}^*)}{X_{agl,\gamma\text{-alu min a}} * (1 - (C_{agl,f} / C_{agl,f}^*))}$ [mg _{agl} / g _{γ-alu min a}] ⁻¹	$\frac{(C_{agl,f} / C_{agl,f}^*)}{C_{agl,f}^*}$ [-]	$X_{agl,\gamma\text{-alum.}}^{\text{calc.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	$X_{agl,\gamma\text{-alum.}}^{\text{exp.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alumina}]	rd [%]	Erro médio [%]
10,478	0,665	0,197	0,189	0,0074	3,7567
11,045	0,617	0,136	0,146	- 0,0100	-7,3922
13,933	0,572	0,099	0,096	0,0030	3,0517
			Média	0,0068	4,7335
			Erro- padrão [%]	0,0020	1,3448
R ² = 0,8540					

Nos **Gráficos 4.15** (dados obtidos da **Tabela 4.11**) e **4.16** (dados obtidos **Tabela 4.12**) são apresentadas as isotermas de adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.450 *versus* os modelos de Langmuir e BET, respectivamente, em termos de capacidade de adsorção dos ácidos graxos livres (AGL), para avaliar o ajuste dos dados experimentais *versus* os preditos pelos modelos. Os resultados obtidos, coeficientes de correlação de 0,9996 (erros de $0,6306 \pm 0,2268$ %) (**Tabela 4.11**) e 0,8540 (erros de $4,7335 \pm 1,3448$ %) (**Tabela 4.16**) evidenciam a melhor capacidade de predição dos dados experimentais pelo modelo Langmuir, devido ao maior resultado de coeficiente de correlação e menores resultados de erro médio e erro-padrão da média, caracterizando a isoterma como do Tipo I.

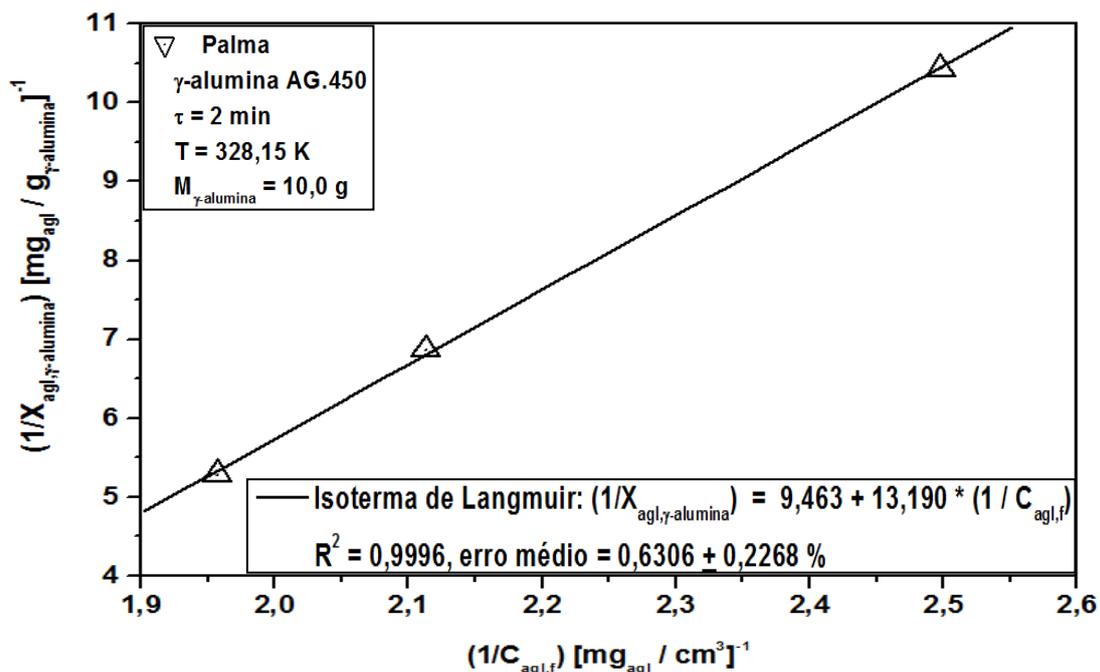


Gráfico 4.15 - Modelagem da isoterma do óleo de palma em γ -alumina AG.450 utilizando-se o modelo de Langmuir.

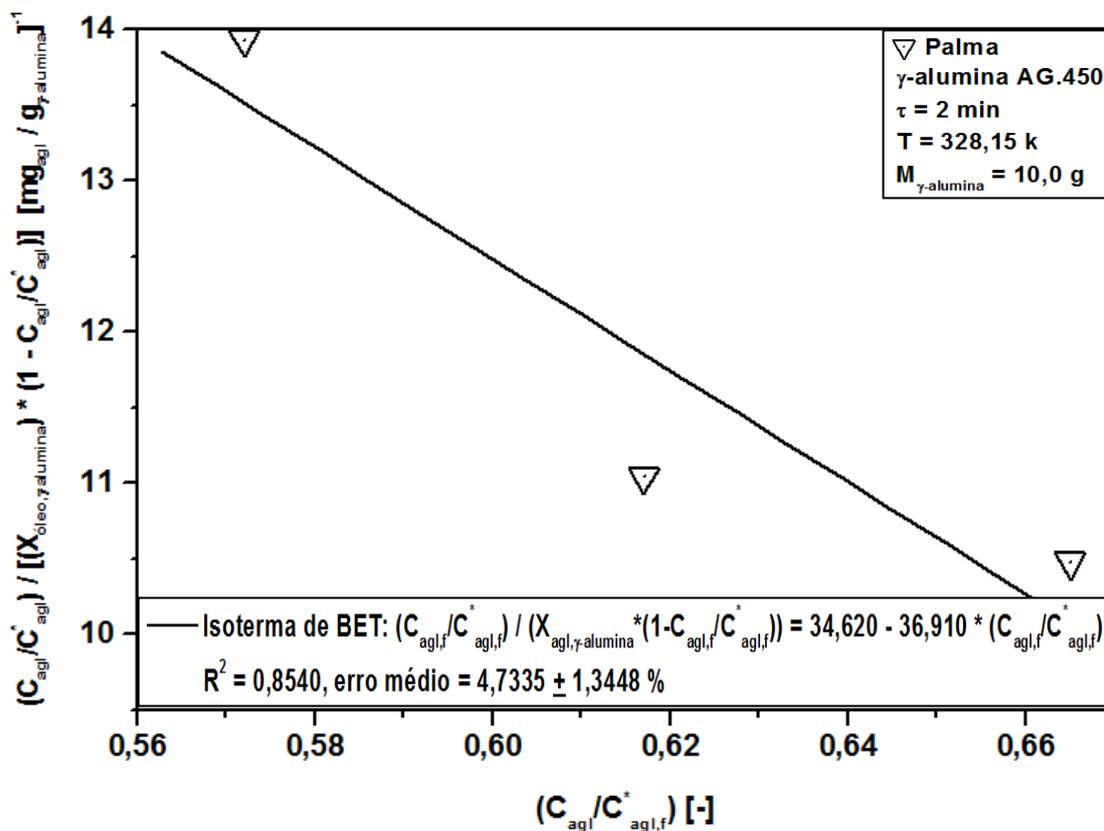


Gráfico 4.16 - Modelagem da isoterma do óleo de palma em γ -alumina AG.450 utilizando-se o modelo de BET.

4.5.2. Isoterma do Óleo de Andiroba a 323,15 K

A partir dos resultados de capacidade de adsorção e índice de acidez dos óleos de andiroba em γ -alumina AG.650 após cada experimento de adsorção consecutiva apresentados na **Tabela 4.10** foram obtidas as concentrações de ácidos graxos livres óleos por meio da equação 3.7. O modelo BET foi utilizado de acordo como apresentado na **Tabela 4.13**.

A concentração de equilíbrio de AGL $C_{agl,f}^*$ na fase fluida (óleo vegetal) com o adsorbato na superfície adsorvente (γ – alumina), necessária para o uso do modelo BET, foi obtida de acordo como calculada no item 3.4.3 e apresentada abaixo, expressa em $[mg_{agl}/cm^3]$.

$$C_{agl,f}^* = \frac{0,45 \times 25,70}{0,3313} = 37,21$$

Tabela 4.13 – Resultados experimentais da capacidade de adsorção de agl do óleo de andiroba em γ - alumina AG.650 *versus* calculados utilizando-se o modelo de BET.

$\frac{(C_{agl,f} / C_{agl,f}^*)}{X_{agl,\gamma\text{-alumina}} * (1 - C_{agl,f} / C_{agl,f}^*)}$ $[mg_{agl} / g_{\gamma\text{-alumina}}]^{-1}$	$(C_{agl,f} / C_{agl,f}^*)$ [-]	$X_{agl,\gamma\text{-alum.}}^{calc.}$ [$mg_{agl} / g_{\gamma\text{-alumina}}$]	$X_{agl,\gamma\text{-alum.}}^{exp.}$ [$mg_{agl} / g_{\gamma\text{-alumina}}$]	rd [%]	Erro médio [%]
6,271	0,855	0,866	0,940	- 0,075	-8,624
3,771	0,760	0,640	0,840	-0,200	-31,183
2,299	0,699	0,620	1,009	- 0,389	-62,827
2,141	0,629	0,716	0,790	-0,074	-10,404
			Média	0,1845	28,2593
$R^2 = 0,9146$			Erro- padrão [%]	0,0744	12,6089

Os resultados experimentais e calculados das capacidades de adsorções consecutivas do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 em termos de concentrações de ácidos graxos livres são apresentados no **Gráfico 4.17** (dados obtidos da **Tabela 4.13**). Os resultados obtidos, coeficientes de correlação de 0,9146 (erros de $28,2593 \pm 12,6089$ %), evidenciam a alta relação de linearidade dos dados utilizados no **Gráfico 4.17**

(eixos x e y) de acordo com o coeficiente de correlação 0,9146, entretanto, resultados de erros médios e padrões relativamente elevados.

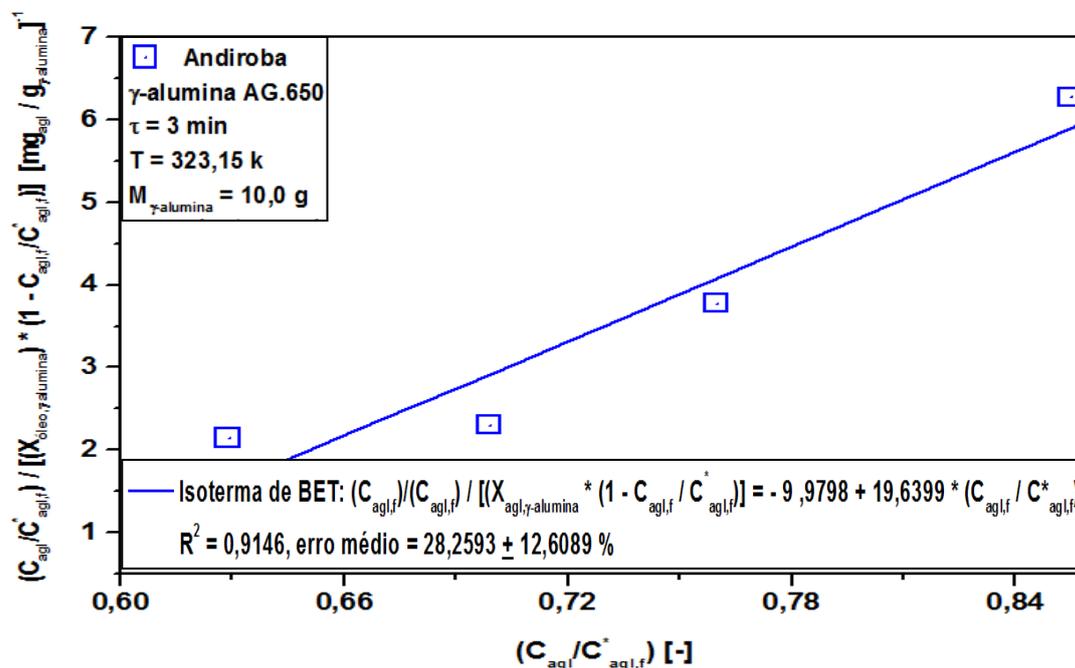


Gráfico 4.17 - Modelagem da isoterma do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 utilizando-se o modelo de BET.

Na **Tabela 4.14** são apresentados os parâmetros dos melhores ajustes obtidos do modelo de Langmuir e BET, após ajuste dos dados experimentais das capacidades de adsorção dos ácidos graxos livres dos óleos de palma em γ -alumina AG.450 (**Gráfico 4.15**) e andiroba γ -alumina AG.650 (**Gráfico 4.17**), respectivamente.

Tabela 4.14 - Parâmetros das isotermas de adsorção.

Isoterma de Langmuir (óleo de palma em AG.450)		Isoterma de BET (óleo de andiroba em AG.650)	
$X_m^{\text{Lang.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alu min a}]	$1/K_{\text{LANG.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alu min a}] ⁻¹	$X_m^{\text{BET.}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alu min a}]	$1/K_{\text{BET}}$ [mg _{agl} / g _{γ-alu min a}] ⁻¹
- 0,07581	- 0,7174	0,1154	2,199

4.6. Experimentos de Adsorção para Dessorção Supercrítica

Experimentos de adsorção foram realizados para a realização dos experimentos de dessorção supercrítica. As condições experimentais e resultados de capacidade de adsorção dos experimentos do óleo de palma em γ -alumina AG.650 são apresentados na **Tabela 4.15** e do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 na **Tabela 4.16**. As massas iniciais dos óleos a serem dessorvidas são utilizadas para a obtenção do rendimento do processo de dessorção supercrítica (massa de adsorbato).

Tabela 4.15 – Experimentos de adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 333,15 K e 2 min para dessorção supercrítica.

Exp.	$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	$X_{\text{óleo}, \gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]
1	20,00	200,00	26,52	6,52	0,326	4,42
2	20,03	200,10	26,65	6,62	0,331	4,88
3	20,00	200,00	26,50	6,50	0,325	4,88
4	20,00	200,01	26,79	6,79	0,3395	-

FONTE – AMARAL & MACHADO (2000)

Tabela 4.16 – Experimentos de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 323,15 K e 3 min para dessorção supercrítica.

Exp.	$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	$X_{\text{óleo}, \gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g γ -alumina]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]
5	20,03	200,10	26,43	6,40	0,320	60,51
6	20,07	200,10	27,19	7,12	0,355	58,84
7	20,06	200,00	26,05	5,99	0,299	-
8	20,07	200,11	27,42	7,35	0,366	57,22

FONTE - RODRIGUES & MACHADO (2000), PEREIRA & MACHADO (2000)

4.6.1. Dessorção do Óleo de Palma adsorvido em γ -alumina AG.650

Os parâmetros de configuração do modelo de TAN & LIOU (1989) utilizados para a modelagem das curvas de dessorção supercrítica dos óleos de palma em γ -alumina AG.650 e de andiroba em γ -alumina AG.450 são apresentados no **apêndice A**,

Tabela A.25 e Tabela A.26, respectivamente. A partir da modelagem das curvas mencionadas, o parâmetro ajustável K_d (constante cinética de dessorção supercrítica) do modelo Tan & Liou foi obtido, de acordo com a **Tabela 4.17** a seguir.

Experimento	Unid.	Palma em γ -alumina AG.650			
Pressão	[MPa]	30	25	25	25
Temperatura	[K]	328,15	328,15	333,15	323,15
Constante Paramétrica (K_d)	[s] ⁻¹	5,00 x 10 ⁻³	5,89 x 10 ⁻³	6,55 x 10 ⁻³	8,33 x 10 ⁻³

Os dados de dessorção supercrítica do óleo de palma a partir do adsorvente γ -alumina AG.650 utilizando-se dióxido de carbono supercrítico nas condições de 30 MPa e 328,15 K (55 °C), são apresentados no **apêndice A** de acordo com a **Tabela A.11**. No **Gráfico 4.18**, os resultados acumulados experimentais da massa de óleo *versus* calculados com o modelo (dados obtidos do **apêndice A**, **Tabela A.25**) são apresentados, assim como o resultado de coeficiente de correlação 0,9981, erros ($2,7202 \pm 0,7675$ %) e resíduo médio da ordem de 10^{-2} gramas, os quais apresentam comportamento parcialmente distribuídos, positivos e negativos. Esses resultados evidenciam a alta capacidade de predição dos dados experimentais pelo modelo utilizado.

O rendimento do processo de dessorção alcançou 34,5630 % (**apêndice A**, **Tabela A.11**) em relação a massa inicial do adsorbato (6,50 g) existente no adsorvente γ -alumina AG.650, onde a etapa da curva de dessorção global denominada de taxa de extração constante pode ser identificada, caracterizando a possibilidade de maiores rendimentos em condições de dessorção supercrítica associadas a maiores tempos de experimento.

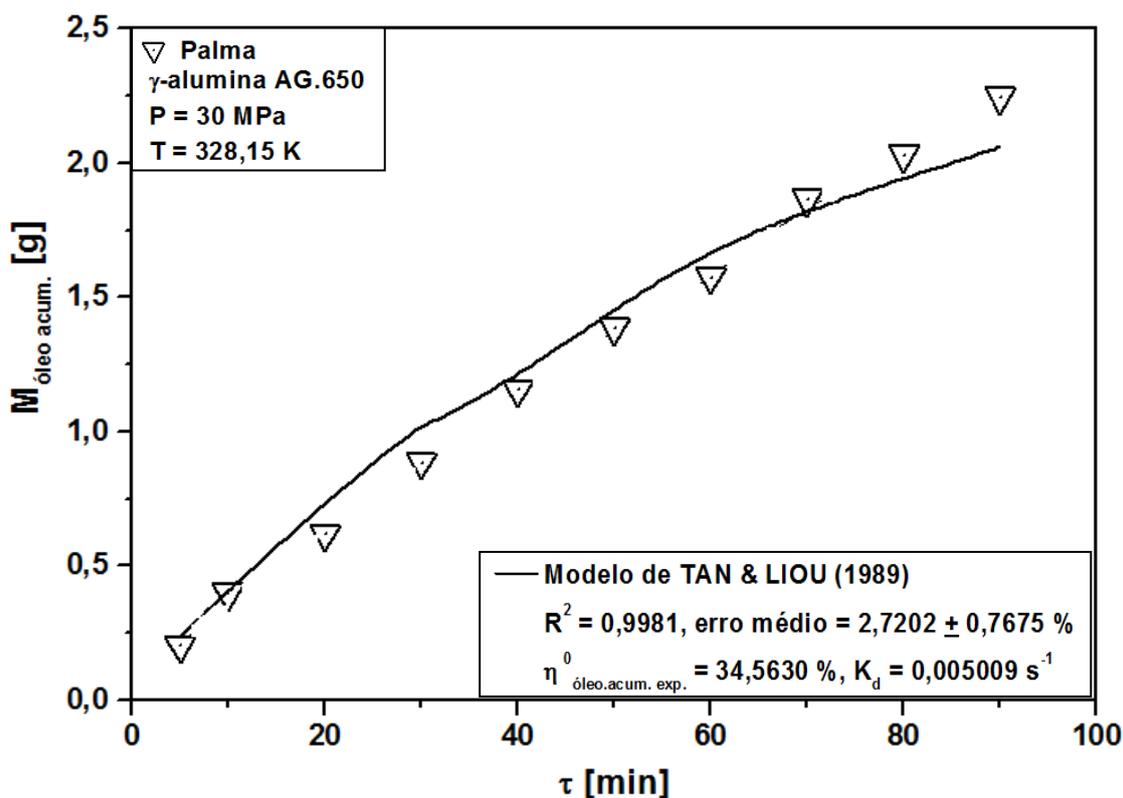


Gráfico 4.18 - Modelagem da curva global de dessorção supercrítica do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 30 MPa e 328,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Os dados coletados em cada instante de tempo no ensaio experimental de dessorção supercrítica do óleo de palma em γ -alumina AG.650, com dióxido de carbono supercrítico nas condições de 25 MPa e 328,15 K (55 °C) são apresentados **no apêndice A, Tabela A.12**. No **Gráfico 4.19**, os resultados acumulados experimentais de massa de óleo *versus* calculados com o modelo (dados obtidos do **apêndice A, Tabela A.25**) são apresentados, assim como o resultado de coeficiente de correlação 0,9792, erros ($8,8728 \pm 1,5482 \%$) e resíduo médio da ordem de 10^{-2} gramas, aleatoriamente distribuídos, positivos e negativos. Esses resultados evidenciam a elevada capacidade de predição pelo modelo utilizado.

O rendimento do processo de dessorção alcançou 31,128 % (**apêndice A, Tabela A.12**) utilizando-se a massa inicial do adsorbato (6,62 g) na superfície do adsorvente γ -alumina AG. 650, sendo a etapa da curva de extração global denominada taxa de extração constante identificada (análoga ao **Gráfico 3.2**), caracterizando a possibilidade de maiores rendimentos em condições de dessorção associadas a maiores tempos de experimento.

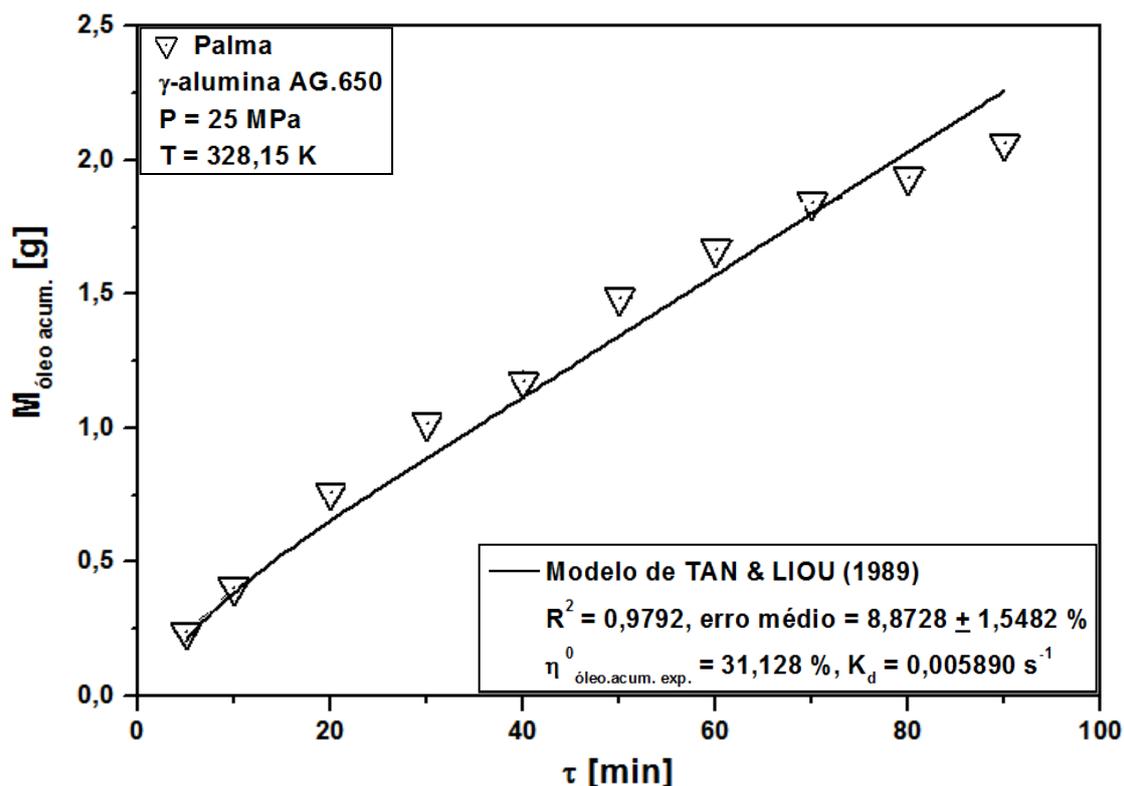


Gráfico 4.19 - Modelagem da curva de dessorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 25 MPa e 328,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Os dados coletados em cada instante de tempo no ensaio experimental de dessorção supercrítica do óleo de palma em γ -alumina AG.650, com dióxido de carbono supercrítico nas condições de 25 MPa e 333,15 K (60 °C) são apresentados **apêndice A, Tabela A.13**. No **Gráfico 4.20**, os resultados acumulados experimentais de massa de óleo *versus* calculados com o modelo (**apêndice A, Tabela A.25**) são apresentados, assim como o resultado de coeficiente de correlação 0,9953, erros ($8,3555 \pm 2,9019$ %) e resíduo médio da ordem de 10^{-2} gramas, aleatoriamente distribuídos, positivos e negativos. Esses resultados evidenciam a elevada capacidade de predição do modelo.

O rendimento do processo de dessorção alcançou 33,418 % (dados provenientes do **apêndice A, Tabela A.13**) em relação a massa inicial do adsorbato (6,79g) na superfície do adsorvente γ -alumina AG.650.

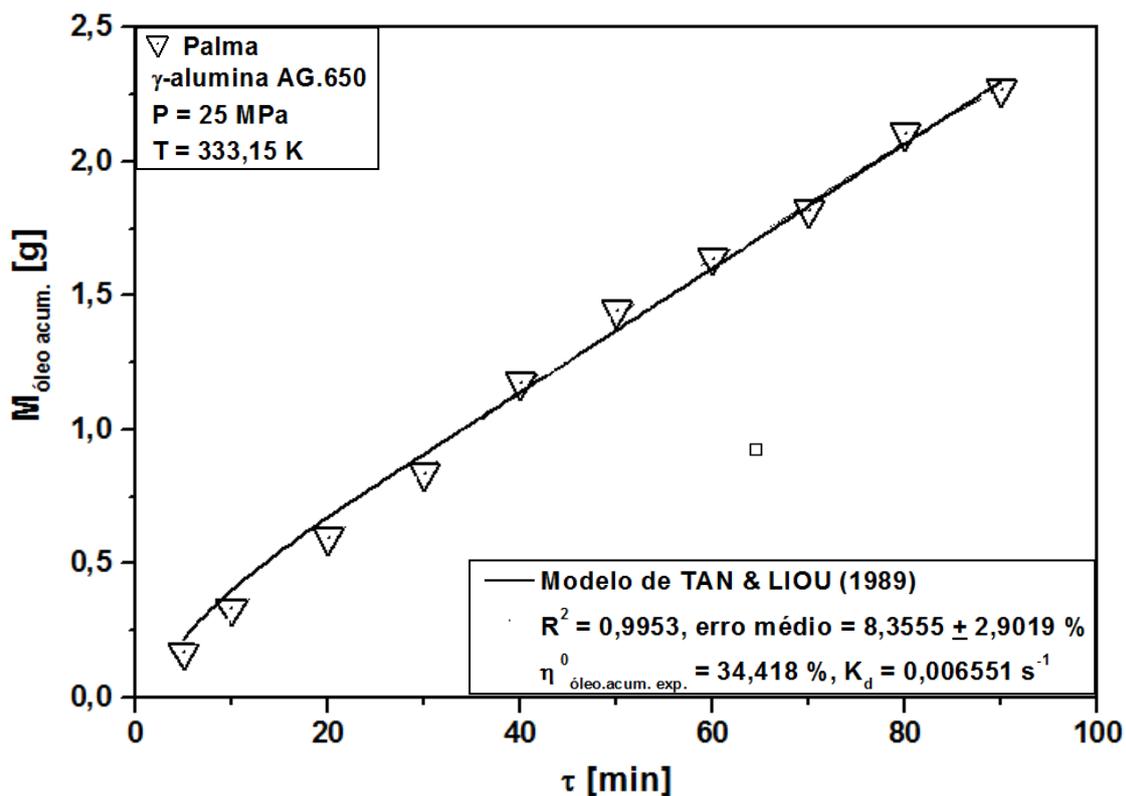


Gráfico 4.20 - Modelagem da curva de dessorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 25 MPa e 333,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Os dados coletados em cada instante de tempo no ensaio experimental de dessorção supercrítica do óleo de palma em γ -alumina AG.650, com dióxido de carbono supercrítico nas condições de 20 MPa e 323,15 K (50 °C) são apresentados no **apêndice A, Tabela A.14**. No **Gráfico 4.21** os resultados acumulados experimentais de massa de óleo *versus* calculados com o modelo (**apêndice A, Tabela A.26**) são apresentados, assim como o resultado de coeficiente de correlação 0,9968, erros ($17,4454 \pm 7,2045 \%$) e resíduo médio da ordem de 10^{-2} gramas, aleatoriamente distribuídos, positivos e negativos. Esses resultados evidenciam a elevada capacidade de predição do modelo. O rendimento do processo de dessorção alcançou 28,88 % (**apêndice A, Tabela A.14**) em relação a massa inicial do adsorbato (6,52g) na superfície do adsorvente γ -alumina AG.650.

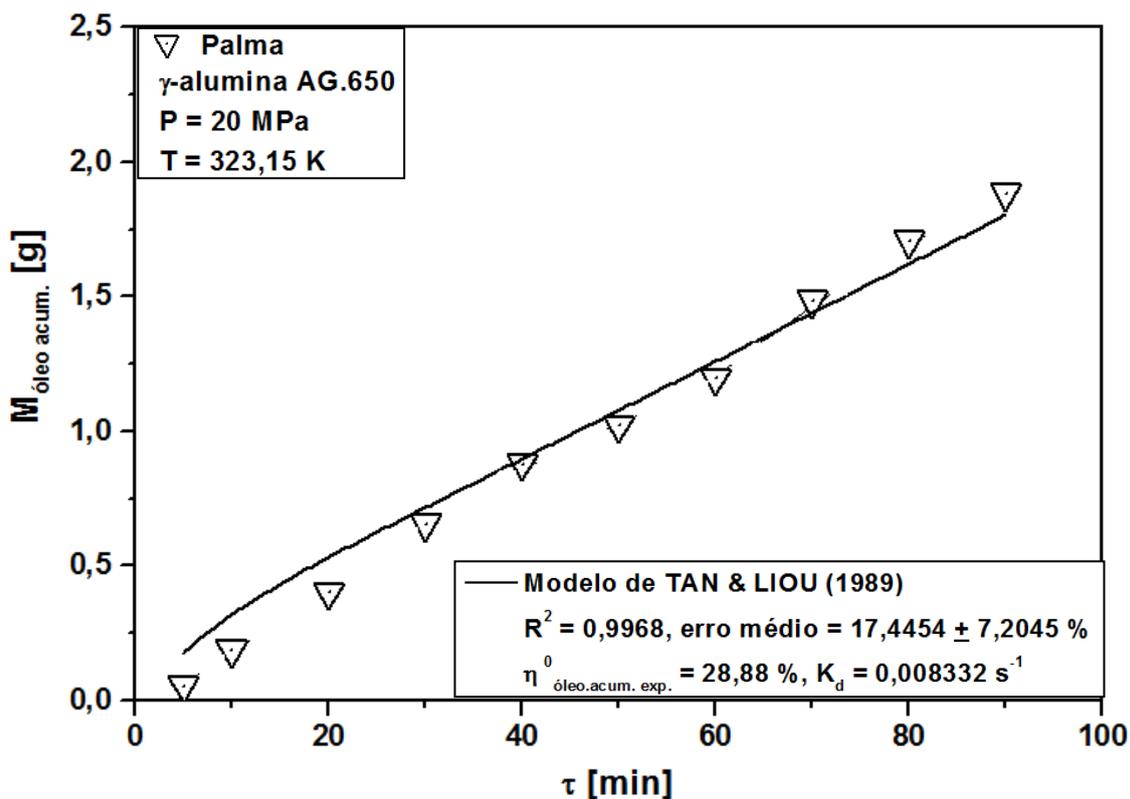


Gráfico 4.21 - Modelagem da curva de dessorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 20 MPa e 328,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

4.6.2. Dessorção do Óleo de Andiroba adsorvido em alumina- γ AG. 450

Os dados coletados em cada instante de tempo no ensaio experimental de dessorção supercrítica do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450, com dióxido de carbono supercrítico nas condições de 15 MPa e 323,15 K (50 °C) são apresentados no **apêndice A, Tabela A.15**. No **Gráfico 4.22**, os resultados acumulados experimentais de massa de óleo *versus* calculados com o modelo (**apêndice A, Tabela A.26**) são apresentados, assim como o resultado de coeficiente de correlação 0,9956, erros ($18,4475 \pm 8,7988 \%$) e resíduo médio da ordem de 10^{-2} gramas, com resíduos positivos e negativos. Esses resultados evidenciam a média capacidade de predição dos dados experimentais pelo modelo utilizado.

O rendimento do processo de dessorção supercrítica atingiu 14,108 % em relação a massa inicial do adsorbato (6,40 g) na superfície do adsorbente γ -alumina AG.450 de acordo como apresentado no **apêndice A, Tabela A.15**.

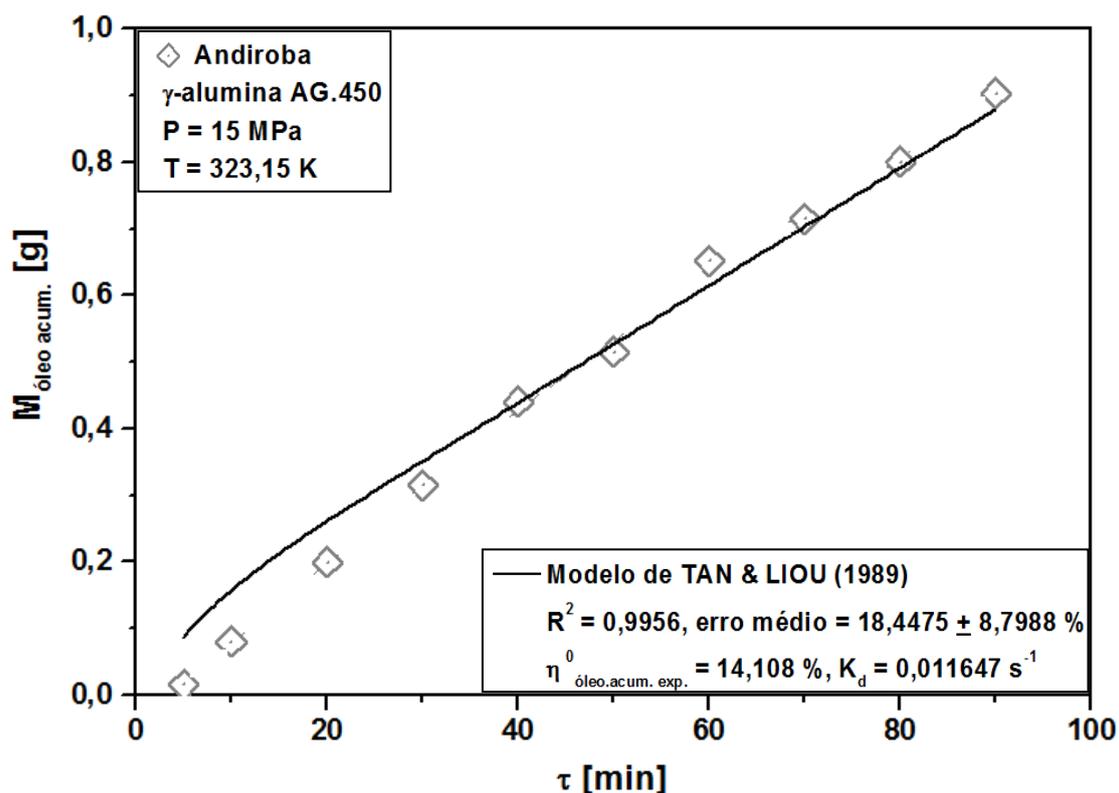


Gráfico 4.22 - Modelagem da curva de dessorção do óleo de andiroba γ -alumina AG.450 a 15 MPa e 323,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Os dados coletados em cada instante de tempo no ensaio experimental de dessorção supercrítica do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450, com dióxido de carbono supercrítico nas condições de 20 MPa e 323,15 K (50 °C) são apresentados no **apêndice A, Tabela A.16**. No **Gráfico 4.23** os resultados acumulados experimentais de massa de óleo *versus* calculados com o modelo (**apêndice A, Tabela A.26**) são apresentados, assim como o resultado de coeficiente de correlação 0,9925, erros ($13,6810 \pm 5,0103$ %) e resíduo médio da ordem de 10^{-3} gramas, com resíduos positivos e negativos. Esses resultados evidenciam a média capacidade de predição dos dados experimentais pelo modelo utilizado.

O rendimento do processo de dessorção atingiu 18,102 % em relação a massa inicial (7,12 g) do adsorbato na superfície do adsorvente γ -alumina AG.450, de acordo como apresentado no **apêndice A, Tabela A.16**.

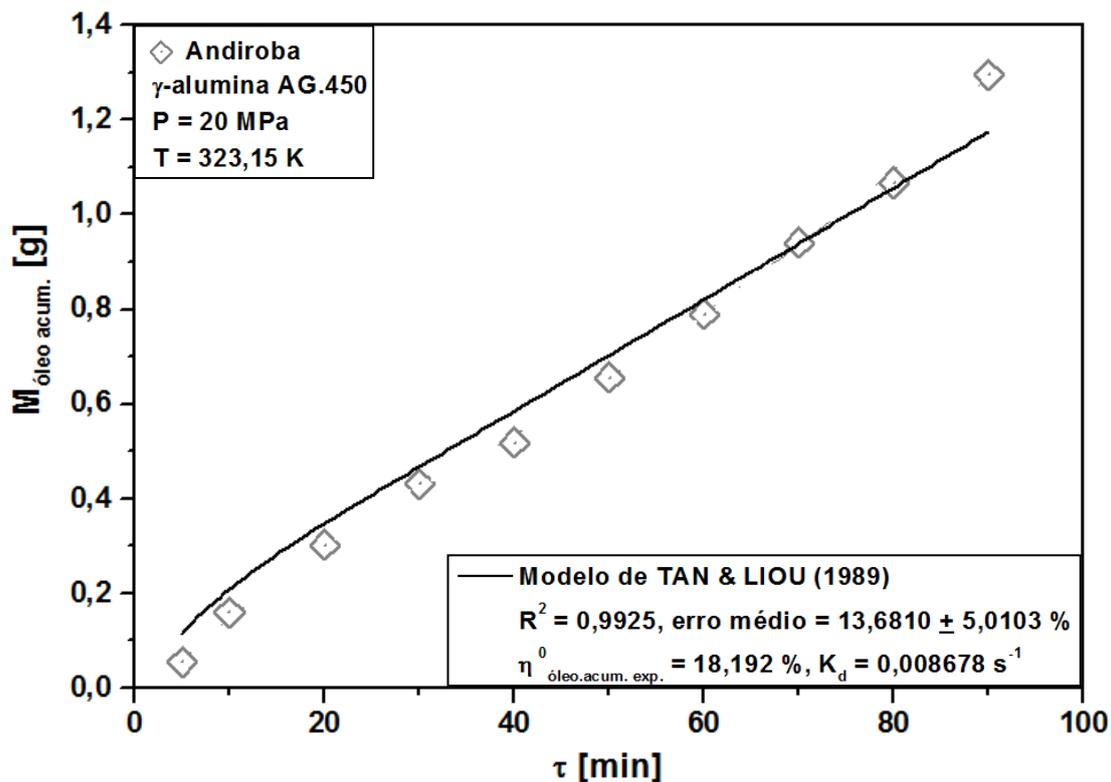


Gráfico 4.23 - Modelagem da curva de dessorção do óleo de andiroba γ -alumina AG.450 a 20 MPa e 323,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Os dados coletados em cada instante de tempo no ensaio experimental de dessorção supercrítica do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450, com dióxido de carbono supercrítico nas condições de 20 MPa e 323,15 K (50 °C) são apresentados no **apêndice A, Tabela A.17**. No **Gráfico 4.24** os resultados acumulados experimentais de massa de óleo *versus* calculados com o modelo (**apêndice A, Tabela A.26**) são apresentados, assim como o resultado de coeficiente de correlação 0,92305, erros ($13,9672 \pm 4,3520$ %) e resíduo médio da ordem de 10^{-3} gramas, com resíduos positivos e negativos. Esses resultados evidenciam a média capacidade de predição dos dados experimentais pelo modelo utilizado.

O rendimento do processo de dessorção supercrítica atingiu 27,972 % em relação a massa inicial (5,99 g) do adsorbato na superfície do adsorvente γ -alumina AG.450 de acordo como apresentado no **apêndice A, Tabela A.17**.

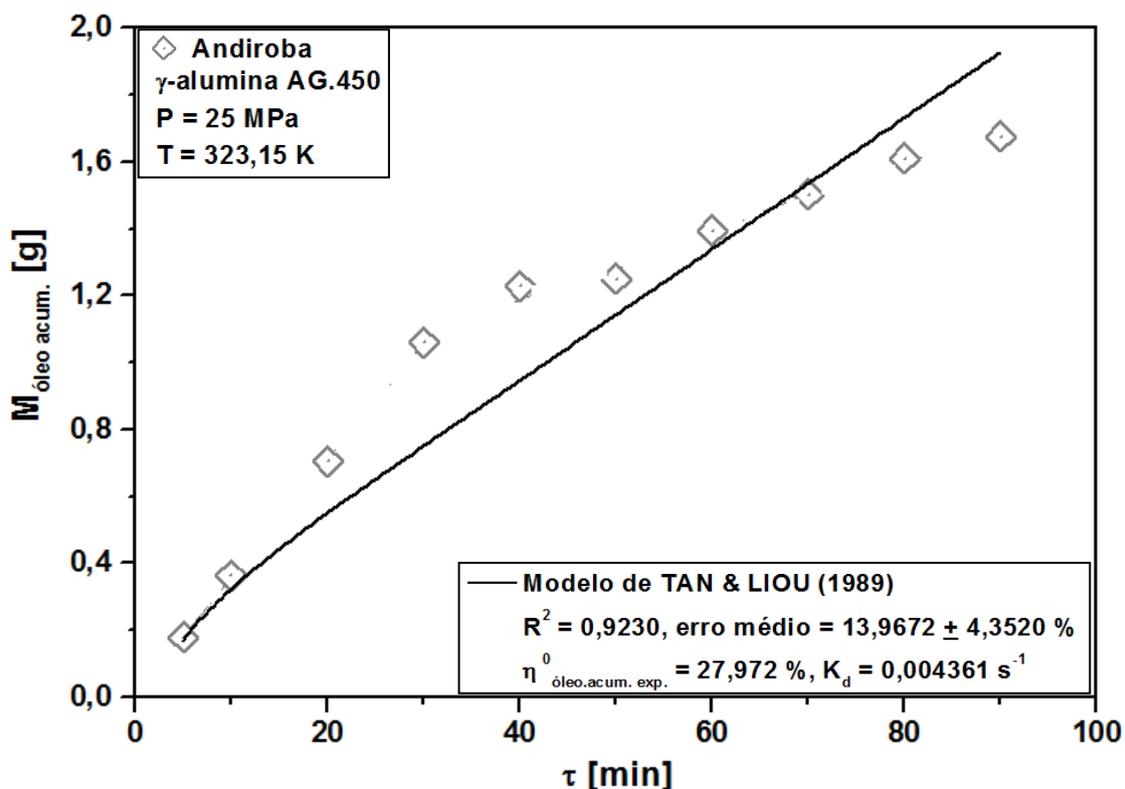


Gráfico 4.24 - Modelagem da curva de dessorção do óleo de andiroba γ -alumina AG.450 a 25 MPa e 323,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Os dados coletados em cada instante de tempo no ensaio experimental de dessorção supercrítica do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450, com dióxido de carbono supercrítico nas condições de 20 MPa e 333,15 K (60 °C) são apresentados no **apêndice A, Tabela A.18**. No **Gráfico 4.25**, os resultados acumulados experimentais de massa de óleo *versus* calculados com o modelo (**apêndice A, Tabela A.26**) são apresentados, assim como o resultado de coeficiente de correlação 0,9740, erros ($10,9535 \pm 2,3925$ %) e resíduo médio da ordem de 10^{-3} gramas, com resíduos positivos e negativos. Esses resultados evidenciam a média capacidade de predição dos dados experimentais pelo modelo utilizado.

O rendimento do processo de dessorção supercrítica atingiu 23,969 % em relação a massa inicial (7,35 g) do adsorbato na superfície do adsorvente γ -alumina AG.450 de acordo como apresentado no **apêndice A, Tabela A.18**.

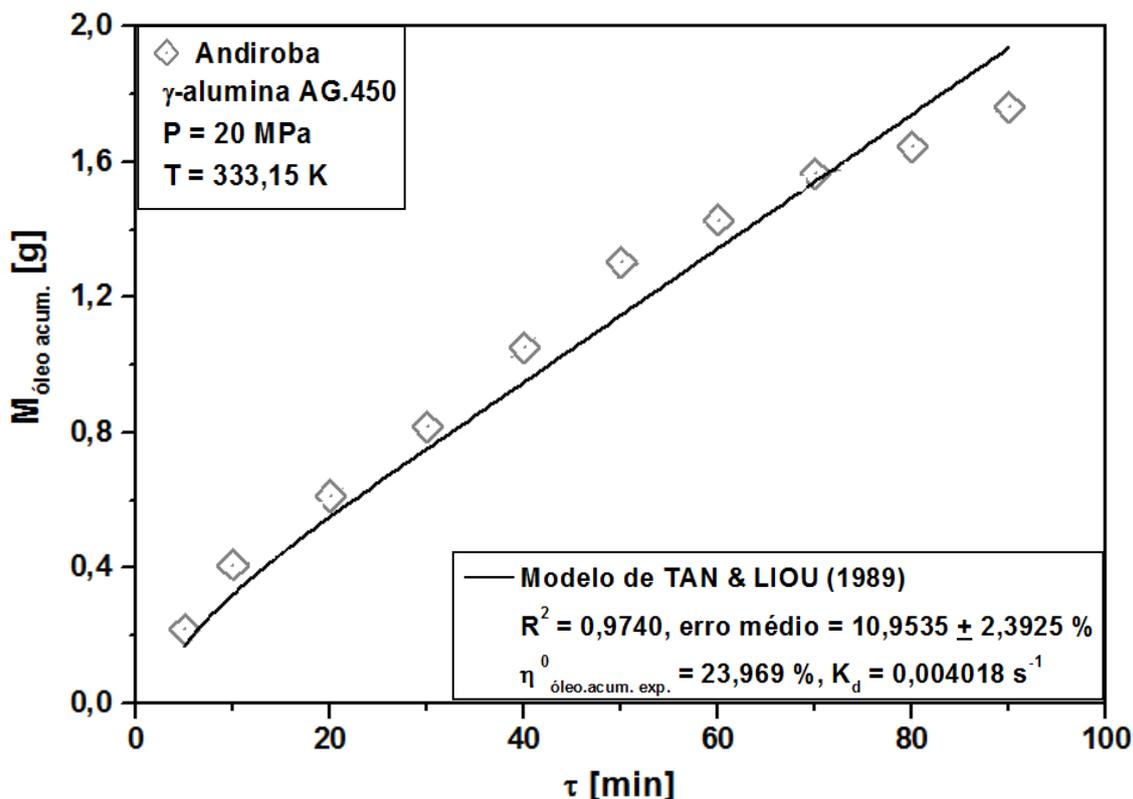


Gráfico 4.25 - Modelagem da curva de dessorção do óleo de andiroba γ -alumina AG.450 a 20 MPa e 333,15 K utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

4.7. Dessorção Supercrítica: Influência da Temperatura e Pressão de Operação

Os dados de rendimento experimentais do processo de dessorção supercrítica para cada condição experimental são apresentados no **Quadro 3.2**. Os resultados para os ensaios experimentais utilizando-se o óleo de palma em γ -alumina AG.650 evidenciam a influência da pressão e da temperatura de operação sobre o rendimento de dessorção supercrítica, caracterizado pela elevação dos rendimentos acumulados das massas de óleos dessorvidas. Em relação a dessorção supercrítica do óleo de andiroba a partir γ -alumina AG.450, o mesmo comportamento é obtido, porém, os resultados rendimentos acumulados foram menores.

O efeito da elevação da pressão de operação sobre o aumento do rendimento do processo de dessorção supercrítica dos óleos vegetais está relacionada a elevação da densidade do dióxido de carbono supercrítico, de acordo como apresentado no **gráfico 2.1**, resultando na elevação da solubilidade do óleo no fluido supercrítico, devido ao aumento do poder de solvatação desse fluido. Muito embora a elevação da temperatura apresente comportamento inverso sobre a densidade do dióxido de carbono supercrítico

(Gráfico 2.1), a elevação do rendimento do processo de dessorção supercrítica deve-se a redução da pressão de vapor (pressão de equilíbrio entre a fase gasosa-líquida da substância a determinada pressão e temperatura) dos óleos vegetais, resultando na elevação de solubilidade do óleo vegetal no fluido supercrítico.

CAPÍTULO V. CONCLUSÕES

Os ensaios experimentais de adsorção utilizando-se o adsorvente γ -alumina AG.650 evidenciaram maior capacidade de adsorção de ácidos graxos livres (AGL), dos óleos de palma e andiroba, quando comparados aos ensaios utilizando-se γ -alumina AG.450, devido a maior condição de ativação térmica desses resultantes da maior temperatura de calcinação utilizada.

O estudo da influência da massa de adsorvente sobre a capacidade de adsorção de AGL dos óleos vegetais, evidenciou a saturação dos adsorventes para condições de reduzidas frações mássicas, sem a redução significativa de AGL nos óleos vegetais para essa condição. A elevação da temperatura e do tempo de adsorção (instantes iniciais de até 10 min), são favoráveis ao processo de adsorção de AGL.

O modelo cinético de adsorção de segunda-ordem apresentou elevada capacidade de predição dos dados experimentais de capacidade de adsorção de AGL dos óleos de palma em γ -alumina AG.450 e em γ -alumina AG.650, com resultados de coeficiente de correlação de 0,9627 e 0,9728, respectivamente, enquanto para o óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 o resultado foi de 0,9636. As constantes cinéticas de velocidade obtidas, mostraram a que a maior velocidade do processo ocorre para a adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 > palma em AG.650 > palma AG.450, evidenciando a forte influência da concentração de AGL dos óleos brutos sobre o processo de adsorção e alta capacidade de predição dos dados experimentais pelo modelo cinético.

Os percentuais de redução de ácidos graxos livres após adsorções consecutivas, do óleo de palma bruto em γ -alumina AG.450 e do óleo de andiroba bruto em γ -alumina AG.650, foram de 21,07% e 40,29%, respectivamente, evidenciando a seletividade do adsorvente em relação aos AGL e melhora de rendimento total após sucessivos estágios de adsorção.

Os modelo Langmuir apresentou elevado ajuste dos resultados experimentais de capacidade de AGL para o óleo de palma em γ -alumina AG.450, com coeficiente de correlação de 0,9996, indicando a formação de monocamada após três adsorções consecutivas. Em relação ao óleo de andiroba em γ -alumina AG.650, somente o modelo BET apresentou adequada capacidade de predição dos dados experimentais, com

coeficiente de correlação de 0,9146, indicando a formação de multicamadas após quatro adsorções consecutivas.

O modelo de Tan & Liou apresentou excelente resultado de modelagem matemática da dessorção dos óleos de palma e andiroba a partir do adsorvente γ -alumina AG. 650 e de andiroba em γ -alumina AG.450 nas condições de pressão e temperatura estudadas, com coeficiente de correlação mínimo de 0,9230 e resíduos máximos da ordem de magnitude de 10^{-1} gramas, sendo a elevação da pressão e temperatura favoráveis ao processo de dessorção supercrítica (maiores rendimentos). Os resultados indicam que maiores tempos para os experimentos de dessorção supercrítica favorecem o processo (maiores rendimentos), porém, há o efeito adverso de elevação do consumo específico de solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, M.M. VAN NESS, H. C. **Termodinâmica**. Lisboa: McGraw-Hill, 1992.

ALSINA, O.L.S.; CONRADO, L.S. SILVA, F.L.H.; ALMEIDA, L.C. Co-Adsorção do Metanol e Etanol em fase Líquida sobre Aluminas Ativadas. In: 2º ENCONTRO BRASILEIRO ADSORÇÃO, 1998, Florianópolis. **Anais ...** Florianópolis: UFSC, 2000, p. 77-84.

ALSINA, O.L.S.; NASCIMENTO J, B.B. Equilibrium and kinetics of adsorption of methanol in alumina. France, **Abstracts book Fundamentals of Adsorption**, IAS, 1998.

ALVES, L.A. **Tecnologia Química**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.

AMARAL, A. R.; MACHADO, N. T. Adsorção de Constituintes do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) em Aluminas Ativadas e Dessorção do Adsorbato com CO₂ supercrítico. In: X SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2000, Belém, **Resumos...**Belém: UFPA, 2000.

AMARAL, A. R.; SILVEIRA, B. I. **Influência das Variáveis da Etapa de Lavagem e Filtração na Qualidade do “Hidrato” produzido na Alunorte S.A.** 2002. 84 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal do Pará, Belém, 2002.

ARAÚJO, M. E.; AMARAL, R. A.; RODRIGUES.; SANTOS, J. L.; TREJO, M. A. A. Solubilidade do Óleo de Palma e Modelagem da Dessorção com Dióxido de Carbono Supercrítico. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e III Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada**, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: Informação e documentação – Citações em Documentação - Apresentação, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação – Referências - Elaboração, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e documentação - Trabalhos Acadêmicos - Apresentação, 2011.

AZEVEDO, F. F. M.; CUNHA, M. A. E.; NEVES, R. F.; FRANÇA, L. F.; ARAUJO M. E.; MACHADO N. T. Enriching of Carotenes from Palm Oil by Batch Adsorption and Supercritical CO₂ Desorption. **International Review of Chemical Engineering (I.R.E.C.H.E.)**, v 3. n. 3 p.359-368, 2011.

BLISS, N. W. **Curso Processo Bayer: Bauxita**. Canadá: Alcan International. v, 1, 1993.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E.J. J. Adsorption of Gases of

Multimolecular Layers. **American Chemical Society**, n.60, p. 309, 1938.

BRUNNER, G. **Gas Extraction - An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Process**. New York: Steinkoff Darmstadt, 1994.

BRUNNER, G., REICHMANN, F. **Process for recovering unsaturated fatty acids and derivatives**. Patent US5777141, 1998.

CABRAL, F. A. **Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

CHANG, S.S. B; PELURA, T.J. **Purification of fish oil**. Patent U.S 4.874.629, 1989.

CMOLIK, J; POKORNY, J. Physical refining of edible oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, n. 102, p. 472-486, 2000.

CREMASCO, M, A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 2°. ed. São Paulo, 2002.

CUNHA, M. A. E. MACHADO, N.T. FRANÇA, L.F. **Adsorção e dessorção supercrítica de carotenos e antioxidantes do óleo de buriti (*Mauritiaflexuosa*, Mart) em leito de γ -alumina**. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia)-Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

ERKEY, C. **Supercritical Fluids and Organometallic Compounds: From Recovery of Trace Metals to Synthesis of Nanostructured Materials**. Amsterdam: Elsevier, 2011.

ESQUÍVEL, M.; MERCEDES, B. N.M.; FONTAN, I.B.G.M.; GABRIELA, B.; IRINEU, N. M.; LEONOR, M. EMPIS, J. A. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Sardine *Sardina pilchardus* Oil. **Food Science and Technology**, n. 30, p. 715-720, 1997.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2°. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

FERRAZ, I. D. K.; CAMARGO, J. L. C. **Manual de Sementes da Amazônia: Andiroba, *Carapa guianensis* Aubl., *Carapa procera* D.C., Meliaceae**. Manuas: INPA, 2003. v. 1.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3°. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

FERREIRA, S.R.S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de oleoresina essencial de pimenta-do-reino**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de

Campinas, Campinas, 1996.

FETT, R; MORETTO, E. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais: Na Indústria de Alimentos**. São Paulo. Varela editora e Livraria LTDA, 1998.

FOURNIER, L.F.; DESTAILLATS, F.; JUANÉDA, P.; DIONISI, F.; LAMBELET, P.; FRANÇA, L. F.; REBER, G.; MEIRELES, M. A. A.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti Region. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, p. 247-258, 1999.

GAPOR, M.T, CHONG, C.L. Effects of Moisture and Trace Metals on Oil Quality. In: Proceedings of Workshop on Quality in the Palm Oil Industry. Lumpur, 1985. p. 46-65.

GAUTO, M, A; ROSA, G, R. **Processos e Operações Unitárias da Indústria Química**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2011.

GEANKOPLIS, J. C. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4°. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKWA, S.H., SMITH, D. Studies in Adsorption Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of Chemical Society**. 3973, 1960.

GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm II. Experimental interpretation. **Journal Colloid Interface Science**. 47, 755, 1974a.

GIMBERT, F., MORIN-CRINI., RENAULT, N. F., BADOT, P.M., CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis, **J. Hazard. Mater**, n. 157, p. 34-46, 2008.

GOMIDE, R. **Operações com sistemas sólidos granulares**. São Paulo: Eterg. Engenharia, 1998. v. 1.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Operação de Transferência de Massa**. São Paulo: Eterg. Engenharia, 1998. v. 4.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2°. ed. London: Academic Press, 1981.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; ANDO, M.Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma, **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, 2005.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. Oklahoma: Prentice Hall, 1985.

HO, Y.S.; PORTER, G.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water**

Air Soil Pollute. n. 141, p. 1–33, 2002.

KALUSTIAN, P. Pharmaceutical and Cosmetic Uses of Palm and Lauric Products. **JAOCs**, v. 62 (2), p. 431-433, 1985.

KANASHIRO, M.; YARED, J.A.G. **Experiências com plantios florestais na Bacia Amazônica.** In: **Universidade Federal do Paraná. O desafio das florestas neotropicais.** Curitiba: UFPR, 1991. p. 117 -137.

KING, M.; BOTT, T. **Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents.** Chapman & Hall, 1993.

KATO, O. R.; OLIVEIRA, V. P.; FARIA, L. J. G. Plantas corantes da Amazônia, In: FARIA, L. J. G.; COSTA, C. M. L. (Coords). **Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais.** Belém: UFPA/NUMA/POEMA, 1998, p. 41–55.

KAWASHIMA, A.; IWAKIRI, R.; HONDA, K. Experimental study on the removal of dioxins and coplanar polychlorinated biphenils (PCBs) from fish oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 54, p. 10294-10299, 2006.

LANGMUIR, I. The adsorption Gas on plane Surface of Mica, Glass and Platinum. **Journal American Chemical Society**, n. 40, p. 1361, 1918.

LIMA, R. M. B.; AZEVEDO, C.P. **Desenvolvimento inicial de espécies florestais estabelecidas em consórcio com aplicações de fungos micorrízicos e adubação.** In: Shift Project env 23. Recuperação de áreas degradadas e abandonadas, através de sistemas de policultivo. Manaus: Embrapa-CPA, p. 157-170, 1996.

LOPES, R.; CUNHA, R. N. V.; APARECIDA, G. C. S. Investigación en Dende (*Palma aceitera*): Alternativa para Contribuir al Desarrollo Económico y Social de la Amazonía. In: ANAIS DO WORKSHOP LATINO, 2005, Manaus, **Anais...** Manaus: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Amazônia Ocidental (Documento 52). Manaus, 2005.

LORENZI, H. **Ávores brasileiras: manual de identificação e cultivo da plantas arbóreas nativas do Brasil.** 4. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002.

LOUREIRO, A.A.; SILVA, M.F.; ALENCAR, J. C. **Essências madeireiras da Amazônia.** v. 2. Manaus: INPA, 1979.

MACHADO, N. T. **Fractionation of Palm Fatty Acid Distillates in Countercurrent Columns Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent.** Thesis (Engineering Doctorate), University of TUHH, Hamburg, 1998.

MAHRAMANLIOGLU, M., KIZILCIKLI, I.; BICER, I.O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. **Journal of Fluorine Chemistry**, n. 115, p. 41-47, 2002.

MARTÍNEZ, J. **Estudo de Modelos de Transferência de Massa na Interface Sólido líquido durante Processos de Extração Supercrítica.** 140 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MARZOCCO, A.; TORRES, B. B. **Bioquímica Básica**. 3°. ed. Guanabara: Koogan, 2010.

MENEZES, A. J. E. A. O histórico do sistema extrativo e a extração do óleo de andiroba cultivado no município de Tomé-Açu, Estado do Pará. In: XLIII CONGRESSO DO SABER: “INSTITUIÇÕES, EFICIÊNCIA, GESTÃO E CONTRATOS NO SISTEMA AGROINDUSTRIAL”, 2005, Ribeirão Preto, **Anais ...** Ribeirão Preto, 2005.

NETO, B, B; SCARMINIO, I, S.; BRUNS, R, E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2°. ed. São Paulo: Editora da UNICAMP, 2003.

NISHIMOTO, Y; NAGAGAWA, M. **Method for reining fish oil**. Patent JP 083311481, 1996.

ÓSCIK, J.; COOPER, I. L. **Adsorption**. New York: Ellis Horwood, 1982.

PARFITT, G. D.; ROCHESTER, C. H. **Adsorption from Solution at Solid/Liquid Interface**. London: Academic Press, 1983.

PEREIRA, T. S.; MACHADO, N. T. Adsorção de Constituintes do Andiroba (*Carapa guianensis Aubl*) em Aluminas Ativadas e Dessorção do Adsorbato com CO₂ Supercrítico. In: X SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2000, Belém. **Resumos ...** Belém: UFPA, 2000.

POVH, N.P.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELLES, M.A.A. Supercritical CO₂ Extraction of Essencial Oil and Oleoresin from Chamomile (*Chamomilla recutita* [L] Raushert). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 21, p. 245–256, 2001.

RAIOL, I.A.; ARAÚJO, M.E.; NEVES, R.F.; FRANÇA, L.F.; MACHADO, N. T. Supercritical CO₂ Recovery of Palm Oil from Activated Alumina. In: **5th International Symposium on Supercritical Fluids, ISSF, Atlanta**, 2000. v. 1. p. 10.

RAIOL, I. A. S & ASSUNÇÃO, M. C. **Adsorção de β – caroteno e lipídios do óleo de palma com aluminas ativadas termicamente (Al.450/Al.650) e dessorção com CO₂ supercrítico**. Trabalho de conclusão do curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 1999.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **The properties of gases and liquids**. 4°. ed. New York: McGraw-Hill, 1989.

REVERCHON, E. Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Essential Oils and Related Products. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, n.1, 1997.

REVILLA, J. **Plantas da Amazônia: oportunidades econômicas e sustentáveis**. Manuais: Inpa: Sebrae, 2001. 405 p.

RODRIGUES, J. E.; MACHADO, N. T. **Adsorção do óleo de andiroba em aluminas ativadas termicamente (AL450/AL650) e dessorção com CO₂ supercrítico.** Trabalho de conclusão do curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 2000.

RODRIGUES, V.M. **Determinação da solubilidade em sistemas pseudo-ternários: cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) + CO₂, gengibre (*Zingiber officinale*) + CO₂ e erva-doce (*Pimpinella anisium*) + CO₂.** Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

RODRÍGUEZ, N. R.; BÉLTRAN.S. **Supercritical Fluid Technology for Extraction, Concentration & Formulation of Omega- 3 Rich Oils.** 462 f. PhD Thesis (Food Engineering) - Department of Biotechnology and Food Science, Burgos- Spain, 2011.

ROSSEAU, R. W. **Handbook of Separation Process Technology.** New York: John Wiley & Sons, 1987.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles.** Houston: Jhon Wiley & Sons, INC.,1998.

SRIVASTAVA, V.V., M.M. SWAMY, M. M. MALL, B. PRASAD, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, **Colloids Surf.** n. 272, p. 89–104, 2006.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 7^o. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

SOUZA, R. S.; LIMA, R. M.B.; AZEVEDO, C.P.; ROSSI, M.B. **Andiroba (Carapa Guianenses Aubl.).** Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2006. 26p. Documento 48.

STABY, A.; MOLLERUP, J. Separation of constituents of fish oil using supercritical fluids: a review of experimental solubility, extraction, and chromatographic data. **Fluid Phase Equilibrium**, n. 91, p. 349-386, 1993.

STANLEY-WOODY, N. G. Particle Characterization by Size, Shape and Surface for Contact Particles. In: **Enlargement and Compaction of Particulate Solids. Butterworths Monographs in Chemical Engineering.** 1983, p.43-119.

STOLDT, J. **Phasengleichgewichte in komplexen Systemen aus Fetten, Fettbegleitstoffen und überkritischem Kohlendioxid.** Thesis (Doctorate Science), TU-Hamburg – Harburg, 1996.

TAN, C.S.; LIOU, D.C. Supercritical Regeneration of Activated Carbon loaded with Benzene and Toluene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, p. 1412, 1989.

THOMPSON, J.S.; FORSTER, M. K. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresources Technology**, n. 77, p. 275–286, 2001.

XU, G.M.; SHI, Z.; DENG, J. Adsorption of antimony on IOCS: Kinetics and mechanisms. **Acta Scientiae Circumstantiae**. n. 26, p. 607-612, 2006.

VARSHNEY, K.G.; KHAN, A.A., GUPTA, U., MAHESHWARI, S.M. Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony (V) phosphate cation exchanger evaluation of the order of reaction and some physical parameters. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 113, p.19-23, 1996.

VIEIRA, S. **Estatística Experimental**. 2º. ed. São Paulo: Atlas S.A, 1999.

WADT, L.H.; KLIMAS, C.A.; KAINER, K. A. Andiroba na Amazônia: potencial para a produção de sementes. **Embrapa**, Acre, 2010.

WEFERS, K. & BEEL, G.M. Oxides and hydroxides of aluminium. **Alcoa Technical Paper**, n. 19, 1987.

WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and hydroxides of aluminium. **Alcoa Technical Paper**. n. 19, Pittsburgh-Pa, 1972.

WHITTINGTON, B.; ILIEVSKI, D. Determination of the Gibbsite Dehydration Reaction pathway at Conditions Relevant to Bayer Refineries. **Chemical Engineering Journal**, n. 98, p. 89–97, Australia, 2003.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2003.

ZIN, R. B. M.; AZIZ, M. M. K. A.; MORAD, M. N. A. M. **Process design in degumming and bleaching of palm oil**. Malaysia, 159 f. Theses (Chemical Engineering Doctorate), Malaysia, 2006.

APÊNDICE A – DADOS E RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO SUPERCRÍTICA.

Tabela A.1 - Influência da massa de γ -alumina AG.450 sobre a adsorção do óleo de palma a 328,15 K e 2 min.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
1,5	100,00	2,18	0,68	0,453	6,66	0,0147
2,5	100,00	3,40	0,90	0,360	6,17	0,0243
5,0	100,00	5,85	0,85	0,170	7,01	0,0476
10,0	100,00	11,85	1,85	0,185	5,99	0,0909
15,0	100,00	16,08	1,08	0,072	5,55	0,1304

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.2 - Influência da massa de γ -alumina AG.650 sobre a adsorção do óleo de palma em γ -alumina a 328,15 K e 2 min.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
2,50	100,08	3,46	0,96	0,384	6,69	0,02437
5,00	100,03	6,67	1,67	0,334	5,61	0,04760
7,50	100,03	10,04	2,54	0,339	5,09	0,069748
15,0	100,01	17,71	2,71	0,181	5,00	0,13042

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.3 - Influência da massa de γ -alumina AG.450 sobre a adsorção do óleo de andiroba a 323,15 K e 3 min.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
5,1	100,04	3,8	1,29	0,514	28,277	0,02447
7,55	100,09	9,96	2,41	0,319	25,6815	0,07014
10,0	100,00	13,17	3,17	0,317	22,9787	0,09090
15,07	100,01	18,02	2,95	0,196	25,9875	0,13095

Fonte - PEREIRA & MACHADO (2000).

Tabela A.4 - Influência do tempo sobre a adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.450 a 328,15 K.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	τ [min]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
5,00	100,01	7,17	2,17	2,50	0,434	5,55	0,04761
5,00	100,17	6,84	1,84	5,00	0,368	5,75	0,04754
5,01	100,05	6,29	1,28	10,00	0,255	6,10	0,04762
5,00	100,00	6,40	1,40	20,00	0,280	6,88	0,04769
5,03	100,04	6,26	1,23	30,00	0,245	6,88	0,04762

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.5 - Influência do tempo de adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 nas a 328,15 K.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	τ [min]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
5,00	100,03	7,55	2,55	1,0	0,510	5,61	0,04761
5,00	100,11	6,47	1,47	5,0	0,294	4,52	0,04756
5,00	100,03	6,21	1,21	30,00	0,242	5,14	0,04761

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.6 - Influência do tempo de adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.650 a 323,15 K.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	τ [min]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
5,00	100,02	6,97	1,97	1,0	0,394	59,65	0,0476
5,01	100,20	6,66	1,65	2,5	0,329	60,93	0,0476
5,01	100,04	6,74	1,73	5,0	0,345	59,86	0,0476
5,03	100,05	6,85	1,82	10,0	0,362	60,20	0,0478
5,01	100,10	6,58	1,57	20,0	0,313	61,69	0,0476

Fonte - PEREIRA & MACHADO (2000).

Tabela A.7 - Influência da temperatura sobre a adsorção do óleo de palma em γ -alumina AG.650 a 2 min.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	T [K]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I.A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
5,00	100,00	6,60	1,60	323,15	0,32	6,645	0,0476
5,00	100,03	6,67	1,67	333,15	0,334	5,61	0,0476

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.8 - Influência da temperatura sobre a adsorção do óleo de andiroba em γ -alumina AG.450 a 3 min.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	T [K]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I,A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
5,0	100,00	7,21	2,21	333,15	0,412	5,34	0,0476
5,2	100,02	7,09	2,07	343,15	0,442	5,31	0,0494

Fonte - PEREIRA & MACHADO (2000).

Tabela A.9 - Influência da massa de óleo de andiroba sobre a capacidade de adsorção γ -alumina AG.450 a 328,15 K e 3 min.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I,A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
5,01	75,00	6,03	1,02	0,204	28,22	0,0627
5,01	100,02	6,20	1,19	0,238	25,99	0,0477
5,00	125,02	6,56	1,56	0,312	24,17	0,0385
5,02	150,00	6,59	1,57	0,313	29,18	0,0323
5,01	175,03	6,83	1,82	0,363	33,65	0,0278

Fonte - PEREIRA & MACHADO (2000).

Tabela A.10 - Influência da massa de óleo de andiroba sobre a capacidade de adsorção γ -alumina AG.650 a 328,15 K e 3 min.

$M_{\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{óleo}}$ [g]	$M_{\text{óleo}+\gamma\text{-alumina}}$ [g]	$M_{\text{adsorbato}}$ [g]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$ [g _{óleo} / g _{γ-alumina}]	I,A [mg _{NaOH} / g _{óleo}]	ω [-]
5,00	50,6	6,36	1,36	0,272	53,50	0,0900
5,00	75,1	6,71	1,71	0,342	53,12	0,0620
5,00	125,38	7,02	2,02	0,403	54,74	0,0380
5,00	150,0	7,13	2,13	0,426	53,45	0,0320

Fonte - PEREIRA & MACHADO (2000).

Tabela A.11 - Curva global de dessorção supercrítica do óleo de palma utilizando-se γ -alumina AG.650 a 30MPa e 328,15 K.

τ [min]	V_{CO_2} [l]	Q_{CO_2} [l/min]	\dot{m}_{CO_2} [g/min]	$M_{\text{óleoacum.}}$ [g]	$\eta_{\text{acum.}}$ [%]	$\eta_{\text{óleoacum.}}^0$ [%]
5	95,5	19,11	16,25	0,202	8,99	3,11
10	82,2	16,44	13,99	0,3979	17,71	6,12
20	184,4	18,44	15,69	0,6172	27,47	9,50
30	184,4	18,44	15,69	0,8844	39,37	13,61
40	173,3	17,33	14,74	1,1545	51,39	17,76
50	202,2	20,22	17,20	1,3843	61,62	21,30
60	204,4	20,44	17,39	1,5742	70,07	24,22
70	195,5	19,55	16,63	1,8651	83,02	28,69
80	197,8	19,78	16,82	2,027	90,24	31,19
90	206,6	20,66	17,58	2,2466	100,00	34,56
Total	1726,5	-	-	-	-	-
Média	172,6	19,04	16,20	-	-	-
Erro-padrão [%]	14,4	0,44	0,37	-	-	-

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.12 - Curvas de dessorção do óleo de palma utilizando-se se γ -alumina AG.650 a 25 MPa e 328,15 K.

τ [min]	V_{CO_2} [l]	Q_{CO_2} [l/min]	\dot{m}_{CO_2} [g/min]	$M_{\text{óleoacum.}}$ [g]	$\eta_{\text{acum.}}$ [%]	$\eta_{\text{óleoacum.}}^0$ [%]
5	118,9	23,78	19,28	0,2374	11,52	3,59
10	118,9	23,78	19,28	0,405	19,65	6,12
20	207,5	20,75	16,82	0,7576	36,76	11,44
30	167,8	16,78	13,61	1,0187	49,43	15,39
40	188,8	18,88	15,31	1,1742	56,98	17,74
50	188,8	18,88	15,31	1,4858	72,10	22,44
60	188,8	18,88	15,31	1,6673	80,91	25,19
70	123,5	12,35	10,02	1,8432	89,45	27,84
80	207,5	20,75	16,82	1,937	93,98	29,25
90	188,8	18,88	15,31	2,0607	100,00	31,13
Total	1699,3	-	-	-	-	-
Média	169,9	19,37	15,71	-	-	-
Erro-padrão [%]	11,4	1,05	0,85	-	-	-

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.13 - Curva global de dessorção supercrítica do óleo de palma utilizando-se γ -alumina AG.650 a 25 MPa e 333,15 K.

τ [min]	V_{CO_2} [l]	Q_{CO_2} [l/min]	\dot{m}_{CO_2} [g/min]	$M_{\text{óleoacum.}}$ [g]	$\eta_{\text{acum.}}$ [%]	$\eta_{\text{óleoacum.}}^0$ [%]
5	120,1	24,03	18,90	0,1658	7,31	2,44
10	91,3	18,26	14,36	0,33	14,54	4,86
20	213,8	21,38	16,82	0,5957	26,25	8,77
30	230,7	23,07	18,14	0,8354	36,82	12,30
40	201,8	20,18	15,88	1,1762	51,84	17,32
50	264,3	26,43	20,79	1,4445	63,66	21,27
60	195,7	19,57	15,39	1,6393	72,24	24,14
70	230,7	23,07	18,14	1,819	80,16	26,79
80	245,1	24,51	19,28	2,104	92,72	30,99
90	235,5	23,55	18,52	2,2691	100,00	33,42
Total	2029,0	-	-	-	-	-
Média	202,9	22,40	17,62	-	-	-
Erro-Padrão [%]	17,5	0,79	0,62	-	-	-

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.14 - Curva global de dessorção supercrítica do óleo de palma utilizando-se γ -alumina AG.650 a 20 MPa e 323,15 K.

τ [min]	V_{CO_2} [l]	Q_{CO_2} [l/min]	\dot{m}_{CO_2} [g/min]	$M_{\text{óleoacum.}}$ [g]	$\eta_{\text{acum.}}$ [%]	$\eta_{\text{óleoacum.}}^0$ [%]
5	147,01	29,40	23,06	0,0552	2,93	0,85
10	122,91	24,58	19,28	0,1864	9,90	2,86
20	219,31	21,93	17,20	0,4008	21,29	6,15
30	212,08	21,21	16,63	0,6547	34,77	10,04
40	228,95	22,89	17,96	0,8787	46,66	13,48
50	228,95	22,89	17,96	1,0201	54,17	15,65
60	228,95	22,89	17,96	1,197	63,57	18,36
70	231,36	23,14	18,14	1,4841	78,82	22,76
80	233,77	23,38	18,33	1,707	90,65	26,18
90	219,31	21,93	17,20	1,883	100,00	28,88
Total	2072,60	-	-	-	-	-
Média	207,26	23,43	18,37	-	-	-
Erro-Padrão [%]	12,36	0,73	0,57	-	-	-

Fonte - AMARAL & MACHADO (2000).

Tabela A.15 - Curva global de dessorção supercrítica do óleo de andiroba utilizando γ -alumina AG.450 a 15 MPa e 323,15 K.

τ [min]	V_{CO_2} [l]	Q_{CO_2} [l/min]	\dot{m}_{CO_2} [g/min]	$M_{\text{óleoacum.}}$ [g]	$\eta_{\text{acum.}}$ [%]	$\eta_{\text{óleoacum.}}^0$ [%]
5	43	8,600	6,006	0,016	1,77	0,25
10	44	8,800	6,146	0,0796	8,82	1,24
20	102	10,200	7,124	0,1988	22,02	3,11
30	74	7,400	5,168	0,3149	34,88	4,92
40	87	8,700	6,076	0,4398	48,71	6,87
50	84	8,400	5,867	0,5148	57,02	8,04
60	99	9,900	6,914	0,6521	72,22	10,19
70	92	9,200	6,425	0,7144	79,12	11,16
80	88	8,800	6,146	0,800	88,60	12,50
90	96	9,600	6,705	0,9029	100,00	14,11
Total	809,0	-	-	-	-	-
Média	80,9	8,960	6,258	-	-	-
Erro-padrão [%]	6,72	0,260	0,179	-	-	-

Fonte - RODRIGUES & MACHADO (2000).

Tabela A.16 - Curva global de dessorção supercrítica do óleo de andiroba utilizando γ -alumina AG.450 a 20 MPa e 323,15 K.

τ [min]	V_{CO_2} [l]	Q_{CO_2} [l/min]	\dot{m}_{CO_2} [g/min]	$M_{\text{óleoacum.}}$ [g]	$\eta_{\text{acum.}}$ [%]	$\eta_{\text{óleoacum.}}^0$ [%]
5	51	10,20	8,00	0,0554	4,28	0,78
10	46	9,20	7,21	0,1593	12,30	2,24
20	92	9,20	7,21	0,3024	23,35	4,25
30	91	9,10	7,14	0,431	33,27	6,05
40	87	8,70	6,82	0,5184	40,02	7,28
50	108	10,80	8,47	0,6555	50,61	9,21
60	88	8,80	6,90	0,7897	60,97	11,09
70	92	9,20	7,21	0,9399	72,56	13,20
80	91	9,10	7,14	1,067	82,37	14,99
90	91	9,10	7,14	1,2953	100,00	18,19
Total	837,00	-	-	-	-	-
Média	83,70	9,34	7,32	-	-	-
Erro-padrão [%]	6,15	0,21	0,16	-	-	-

Fonte - RODRIGUES & MACHADO (2000).

Tabela A.17 - Curva global de dessorção supercrítica do óleo de andiroba utilizando γ -alumina AG.450 a 25 MPa e 323,15 K.

τ [min]	V_{CO_2} [l]	Q_{CO_2} [l/min]	\dot{m}_{CO_2} [g/min]	$M_{\text{óleoacum.}}$ [g]	$\eta_{\text{acum.}}$ [%]	$\eta_{\text{óleoacum.}}^0$ [%]
5	62	12,40	112,3	0,178	10,62	2,97
10	49	9,80	88,7	0,3631	21,67	6,06
20	87	8,70	78,8	0,7036	41,99	11,75
30	89	8,90	80,6	1,0592	63,22	17,68
40	90	9,00	81,5	1,2289	73,35	20,52
50	87	8,70	78,8	1,2503	74,62	20,87
60	86	8,60	77,9	1,3939	83,19	23,27
70	98	9,80	88,7	1,5026	89,68	25,09
80	109	10,90	98,7	1,6084	96,00	26,85
90	91	9,10	82,4	1,6755	100,00	27,97
Total	827,0	-	-	-	-	-
Média	84,8	9,59	-	-	-	-
Erro-padrão [%]	5,43	0,38	-	-	-	-

Fonte - RODRIGUES & MACHADO (2000).

Tabela A.18 - Curva global de dessorção supercrítica do óleo de andiroba utilizando γ -alumina AG.450 a 20 MPa e 333,15 K.

τ [min]	V_{CO_2} [l]	Q_{CO_2} [l/min]	\dot{m}_{CO_2} [g/min]	$M_{\text{óleoacum.}}$ [g]	$\eta_{\text{acum.}}$ [%]	$\eta_{\text{óleoacum.}}^0$ [%]
5	58	11,60	9,12	0,2178	12,36	2,87
10	45	9,00	7,08	0,4085	23,19	5,38
20	87	8,70	6,84	0,6122	34,75	8,06
30	94	9,40	7,39	0,8165	46,35	10,74
40	99	9,90	7,79	1,0504	59,62	13,82
50	75	7,50	5,90	1,3025	73,93	17,14
60	85	8,50	6,69	1,4269	81,00	18,78
70	90	9,00	7,08	1,566	88,89	20,61
80	81	8,10	6,37	1,6438	93,31	21,63
90	87	8,70	6,84	1,7617	100,00	23,18
Total	801,0	90,4	-	-	-	-
Média	80,1	9,04	7,11	-	-	-
Erro-padrão [%]	5,29	1,01	0,278	-	-	-

Fonte - PEREIRA & MACHADO (2000).

Tabela A.19 - Parâmetros de configuração utilizados no modelo de Tan & Liou.

Óleo	[-]	Palma em γ -alumina AG.650			
Pressão (P)	[MPa]	25	30	25	20
Temperatura (T)	[K]	333,15	328,15	328,15	323,15
Porosidade do Leito (ϵ_{leito})	[-]	0,3379	0,3379	0,3379	0,3379
Densidade do CO ₂ (ρ_{CO_2})	[kg/m ³]	786,5808	850,5860	810,8304	784,2331
Densidade do sólido (ρ_{CO_2})	[kg/m ³]	2389,1827	2404,4347	2404,4346	2413,4977
Capacidade inicial ($X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$)	[-]	0,3395	0,325	0,331	0,326
Velocidade de CO ₂ (u_{CO_2})	[m/s]	1,3527	1,1509	1,1328	1,3817
Altura do Leito (L)	[m]	0,0198	0,0198	0,0198	0,0198
Diâmetro do Leito (D)	[m]	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176
Parâmetro A	[m ²]	0,0007591	0,0005781	0,0006051	0,0007544
Parâmetro B	[-]	0,004332	0,005092	0,005173	0,004241

Tabela A.19 - Parâmetros de configuração utilizados no modelo de Tan & Liou.

Óleo	Unidade	Andiroba em γ -alumina AG.450	Andiroba em γ -alumina AG.450	Andiroba em γ -alumina AG.450	Andiroba em γ -alumina AG.450
Pressão (P)	[MPa]	15	20	25	20
Temperatura (T)	[°C]	323,15	323,15	323,15	333,15
Porosidade do Leito (ϵ_{leito})	[-]	0,2449	0,2449	0,2449	0,2449
Densidade do CO ₂ (ρ_{CO_2})	[kg/m ³]	834,5144	784,2331	698,4036	723,1920
Densidade do sólido (ρ_{CO_2})	[kg/m ³]	2462,7008	2360,1272	2424,4688	2341,5404
Capacidade inicial ($X_{\text{óleo},\gamma\text{-alumina}}$)	[-]	0,2995	0,3560	0,320	0,268
Velocidade de CO ₂ (u_{CO_2})	[m/s]	0,6455	0,6371	0,6158	0,6097
Altura do Leito (L)	[m]	0,0198	0,0198	0,0198	0,0198
Diâmetro do Leito (D)	[m]	0,0176	0,0176	0,0176	0,0176
Parâmetro A	[m ²]	0,0004279	0,0005119	0,000513	0,0003973
Parâmetro B	[-]	0,007513	0,001803	0,007876	0,007954

Tabela A.20 – Influência da massa de adsorvente sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais *versus* calculados utilizando-se o modelo empírico exponencial.

Palma em γ -alumina AG.450				Palma em γ -alumina AG.650			
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro- médio [%]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]
0,453	0,454	0,0004	0,0809	0,384	0,383	-0,0008	-0,2131
0,360	0,407	0,0474	13,1542	0,334	0,334	0,0004	0,1255
0,185	0,168	-0,0166	-8,9916	0,339	0,292	-0,0473	-16,2138
0,072	0,080	0,0078	10,7856	0,181	0,193	0,0118	6,1183
$R^2 = 0,9799$	Média	0,0215	7,4089	$R^2 = 0,9145$	Média	0,0151	5,6677
	Erro-padrão [%]	0,0087	2,7266		Erro-padrão [%]	0,0111	3,7848

Tabela A.20 – Influência da massa de adsorvente sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais *versus* calculados utilizando-se o modelo empírico exponencial.

Andiroba em γ -alumina AG.650			
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]
0,514	0,524	0,0103	2,1352
0,444	0,429	-0,0147	-3,2121
0,319	0,354	0,0350	-6,4190
0,317	0,296	-0,0214	-6,5772
0,196	0,209	0,0126	6,1325
	Média	0,0188	4,8952
$R^2 = 0,9662$	Erro-padrão [%]	0,0045	0,9255

Tabela A.21– Influência da fração mássica de adsorvente sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais *versus* calculados utilizando-se o modelo empírico linear.

Palma em γ -alumina AG.450				Palma em γ -alumina AG.650			
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro - médio [%]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]
0,453	0,426	-0,0277	-6,505	0,384	0,381	-0,0029	-0,7682
0,360	0,396	0,0361	9,124	0,334	0,337	0,0033	0,9747
0,185	0,192	0,0070	3,641	0,339	0,296	-0,0434	-14,6975
0,072	0,071	-0,0013	-1,864	0,181	0,181	0,0002	0,1198
$R^2 = 0,9675$	Média	0,0180	4,2269	$R^2 = 0,9385$	Média	0,0125	4,1401
	Erro-padrão [%]	0,0074	1,5977		Erro-padrão [%]	0,0103	3,5239

Tabela A.21– Influência da fração mássica de adsorvente sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais *versus* calculados utilizando-se o modelo empírico linear.

Andiroba em γ -alumina AG.450			
$X_{\text{óleo}, \gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo}, \gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]
0,514	0,513	-0,0009	-0,1825
0,444	0,443	-0,0009	-0,2066
0,319	0,377	0,0578	18,0993
0,317	0,315	-0,0019	-0,6022
0,196	0,196	-0,0002	-0,1215
$R^2 = 0,9548$	Média	0,0124	3,8424
	Erro-padrão [%]	0,0114	3,5652

Tabela A.22 – Influência do tempo de adsorção sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais *versus* calculados utilizando-se o modelo empírico exponencial.

Palma em γ -alumina AG.450				Palma em γ -alumina AG.650			
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro - médio [%]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]
0,434	0,435	0,0010	0,2299	0,510	0,511	0,0010	0,1992
0,368	0,346	-0,0216	-6,2384	0,364	0,365	0,0011	0,2988
0,255	0,278	0,0231	8,3151	0,242	0,245	0,0030	1,2266
0,28	0,255	-0,0248	-9,7029	-	-	-	-
0,245	0,253	0,0080	3,1590	-	-	-	-
$R^2 = 0,9389$	Média	0,0157	5,5291	$R^2 = 0,9999$	Média	0,0017	0,2490
	Erro-padrão [%]	0,0047	1,7231		Erro-padrão [%]	0,0006	0,0655

Tabela A.22 – Influência do tempo de adsorção sobre a capacidade de adsorção dos óleos de palma e andiroba: resultados experimentais *versus* calculados utilizando-se o modelo empírico exponencial.

Andiroba em γ -alumina AG.650			
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]
0,511	0,510	-0,0013	-0,2631
0,452	0,466	0,0140	2,9934
0,351	0,348	-0,0025	-0,7231
0,300	0,305	0,0049	1,6211
$R^2 = 0,9939$	Média	0,0057	1,4002
	Erro-padrão [%]	0,0025	0,6013

Tabela A.23 – Influência da massa de óleo sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba: resultados experimentais *versus* calculados utilizando-se o modelo linear.

Andiroba em γ -alumina AG.450				Andiroba em γ -alumina AG.650			
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]
0,204	0,203	-0,0008	-0,3690	0,272	0,2849	0,0129	4,524
0,238	0,242	0,0040	1,6655	0,342	0,3211	-0,0209	-6,493
0,312	0,281	-0,0312	-11,1186	0,403	0,3956	-0,0074	-1,880
0,313	0,320	0,0065	2,0344	0,426	0,4320	0,0060	1,389
0,363	0,358	-0,0047	-1,3127	-	-	-	-
$R^2 = 0,9440$	Média	0,0094	3,3001	$R^2 = 0,9762$	Média	0,0094	3,5715
	Erro-padrão [%]	0,0055	1,9741		Erro-padrão [%]	0,0893	1,3055

Tabela A.24 – Influência da fração mássica de adsorvente sobre a capacidade de adsorção do óleo de andiroba: resultados experimentais *versus* calculados utilizando-se o modelo empírico linear.

Andiroba em γ -alumina AG.450				Andiroba em γ -alumina AG.650			
$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{exp.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	$X_{\text{óleo},\gamma\text{-alu min a}}^{\text{calc.}}$ [g óleo / g γ -alu min a]	Resíduo [g óleo / g γ -alu min a]	Erro médio [%]
0,204	0,194	-0,0091	-5,0884	0,272	0,271	-0,0140	-0,4020
0,238	0,260	0,0181	8,4982	0,342	0,343	0,0215	0,2009
0,312	0,301	0,0199	-3,7647	0,403	0,406	0,0099	0,6181
0,313	0,328	0,0081	4,4587	0,426	0,421	-0,0106	-1,0911
0,363	0,347	-0,0110	-4,5122	-	-	-	-
$R^2 = 0,9284$	Média	0,0132	5,2644	$R^2 = 0,9981$	Média	0,0140	0,5780
	Erro-padrão [%]	0,0024	0,8352		Erro-padrão [%]	0,0039	0,2100

Tabela A.25 – Resultados das massas desorvidas do óleo de palma a partir do adsorvente γ -alumina: valores acumulados experimentais *versus* calculadas utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Palma, AG.650 (30 Mpa, T = 328,15 K)				Palma, AG.650 (25 Mpa, T = 328,15 K)				Palma, AG.650 (25 Mpa, T = 333,15 K)			
M _{exp.} [g]	M _{cálc.} [g]	Resíduo [g]	Erro médio [%]	M _{exp.} [g]	M _{cálc.} [g]	Resíduo [g]	Erro médio [%]	M _{exp.} [g]	M _{cálc.} [g]	Resíduo [g]	Erro médio [%]
0,2020	0,2051	0,00314	1,52841	0,2374	0,20541	-0,03199	-15,57424	0,1658	0,21551	0,04971	23,06543
0,3979	0,4302	0,03234	7,51638	0,405	0,42944	0,02444	5,69029	0,3300	0,44497	0,11497	25,83852
0,6172	0,6608	0,04357	6,59436	0,7576	0,65805	-0,09955	-15,12778	0,5957	0,67667	0,08097	11,96618
0,8844	0,8916	0,00718	0,80513	1,0187	0,88686	-0,13184	-14,86609	0,8354	0,90841	0,07301	8,03736
1,1545	1,1224	-0,03210	-2,86030	1,1742	1,11567	-0,05853	-5,24578	1,1762	1,14015	-0,03605	-3,16152
1,3843	1,3532	-0,03109	-2,29715	1,4858	1,34449	-0,14131	-10,51031	1,4445	1,37190	-0,07260	-5,29229
1,5742	1,5840	0,00983	0,62077	1,6673	1,57331	-0,09399	-5,97432	1,6393	1,60364	-0,03566	-2,22390
1,8651	1,8149	-0,05025	-2,76873	1,8432	1,80212	-0,04108	-2,27946	1,8190	1,83538	0,01638	0,89236
2,0273	2,0457	0,01837	0,89800	1,9366	2,03094	0,09434	4,64501	2,1040	2,06712	-0,03688	-1,78414
2,2466	2,2765	0,02989	1,31293	2,0607	2,25975	0,19905	8,80861	2,2691	2,29886	0,02976	1,29460
R ² = 0,9981	Média	0,0258	2,7202	R ² = 0,9737	Média	0,0916	8,8722	R ² = 0,9953	Média	0,0546	8,3556
	Erro-padrão [%]	0,0050	0,7675		Erro-padrão [%]	0,0175	1,5480		Erro-padrão [%]	0,0095	2,9019

Tabela A.25 – Resultados das massas desorvidas do óleo de palma a partir do adsorvente γ -alumina: valores acumulados experimentais *versus* calculadas utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Palma, AG.650 (20 Mpa, T = 323,15 K)			
$M_{\text{exp.}}$ [g]	$M_{\text{cál.}}$ [g]	Resíduo [g]	Erro médio [%]
0,0552	0,17365	0,11845	68,2111
0,1864	0,35411	0,16771	47,36173
0,4008	0,53519	0,13439	25,11079
0,6547	0,71627	0,06157	8,59596
0,8787	0,89735	0,01865	2,07834
1,0201	1,07843	0,05833	5,40877
1,197	1,25951	0,06251	4,96300
1,4841	1,44059	-0,04351	-3,02035
1,7069	1,62167	-0,08523	-5,25576
1,883	1,80275	-0,12014	-4,45161
$R^2 = 0,9968$	Média	0,0831	17,4457
	Erro- padrão [%]	0,0142	7,2046

Tabela A.26 – Resultados das massas dessorvidas do óleo de andiroba a partir do adsorvente γ -alumina: valores acumulados experimentais *versus* calculadas utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Andiroba, AG.450 (15 Mpa, T = 328,15 K)				Andiroba, AG.450 (20 Mpa, T = 328,15 K)				Andiroba, AG.450 (25 Mpa, T = 328,15 K)			
M _{exp.} [g]	M _{cálc.} [g]	Resíduo [g]	Erro médio [%]	M _{exp.} [g]	M _{cálc.} [g]	Resíduo [g]	Erro médio [%]	M _{exp.} [g]	M _{cálc.} [g]	Resíduo [g]	Erro médio [%]
0,0160	0,08676	0,07076	81,55912	0,0554	0,11362	0,05822	51,24033	0,1780	0,16971	-0,00829	-4,8817
0,0796	0,17483	0,09523	54,46876	0,1593	0,23128	0,07198	31,12269	0,3631	0,35878	-0,00432	-1,2032
0,1988	0,26293	0,06413	24,38964	0,3024	0,34926	0,04686	13,41810	0,7036	0,55450	-0,14910	-26,8900
0,3149	0,35103	0,03613	10,29228	0,4310	0,46725	0,03625	7,75821	1,0592	0,75069	-0,30851	-41,0961
0,4398	0,43913	-0,00067	-0,15239	0,5184	0,58524	0,06684	11,42033	1,2289	0,94693	-0,28197	-29,7776
0,5148	0,52723	0,01243	2,35812	0,6555	0,70322	0,04772	6,78613	1,2503	1,14316	-0,10714	-9,3718
0,6521	0,61533	-0,03677	-5,97484	0,7897	0,82121	0,03151	3,83668	1,3939	1,33940	-0,05450	-4,0689
0,7144	0,70344	-0,01096	-1,55854	0,9399	0,93919	-0,00071	-0,07530	1,5026	1,53564	0,03304	2,1513
0,8000	0,79154	-0,00846	-1,06898	1,0670	1,05718	-0,00982	-0,92904	1,6084	1,73187	0,12347	7,1294
0,9029	0,87964	-0,02326	-2,64420	1,2953	1,17516	-0,12014	10,22291	1,6755	1,92811	0,25261	13,1014
R ² = 0,9956	Média	0,0359	18,4475	R ² = 0,9925	Média	0,049	13,6810	R ² = 0,9230	Média	0,1323	13,9677
	Erro-padrão [%]	0,0099	8,7988		Erro-padrão [%]	0,0107	5,0103		Erro-padrão [%]	0,0360	4,3520

Tabela A.26 – Resultados das massas dessorvidas do óleo de andiroba a partir do adsorvente γ -alumina: valores acumulados experimentais *versus* calculadas utilizando-se o modelo de Tan & Liou.

Andiroba, AG.650 (25 Mpa, T = 333,15 K)			
$M_{exp.}$ [g]	$M_{cál.}$ [g]	Resíduo [g]	Erro médio [%]
0,2178	0,16814	-0,04966	-29,5366
0,4085	0,35702	-0,05148	-14,4181
0,6122	0,55399	-0,05821	-10,5079
0,8165	0,75168	-0,06482	-8,62396
1,0504	0,94943	-0,10097	-10,6349
1,3025	1,14719	-0,15531	-13,5384
1,4269	1,34495	-0,08195	-6,0932
1,5660	1,54271	-0,02329	-1,5097
1,6438	1,74047	0,09667	5,5541
1,7617	1,93823	0,17653	9,1077
$R^2 = 0,9953$	Média	0,0546	10,953
	Erro- padrão [%]	0,0095	2,392